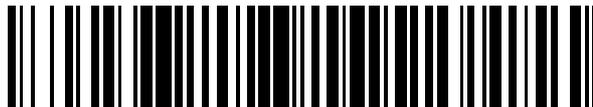


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 140**

51 Int. Cl.:

C12G 1/022 (2006.01)

C12H 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2008 PCT/FR2008/051077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09004242**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2008 E 08806012 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2167629**

54 Título: **Uso de taninos de Acacia catechu en enología**

30 Prioridad:

19.06.2007 FR 0755857

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.03.2018

73 Titular/es:

**BIOLAFFORT (100.0%)
126 Quai De La Souys
33100 Bordeaux, FR**

72 Inventor/es:

**MARQUETTE, BRUNO y
LAFFORT, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 140 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de taninos de Acacia catechu en enología

La presente invención se refiere al uso de determinados taninos para su empleo en enología.

5 Los taninos son compuestos fenólicos que se encuentran en la mayoría de las plantas. Algunos de ellos se conocen desde hace siglos y se utilizan en muchos campos.

Los taninos tienen, entre otras, diversas aplicaciones en enología. Se utilizan, por ejemplo, para clarificar el vino, absorber componentes indeseables, estabilizar la materia colorante o incluso mejorar la estructura de los vinos. Se conoce, en particular, la solicitud de patente EP 1.306.402 que describe el uso de taninos como antioxidante, antibacteriano y estabilizante del vino.

10 Los taninos utilizados en enología pertenecen a dos familias: taninos hidrolizables y taninos condensados.

Entre los taninos hidrolizables, se utilizan normalmente los taninos elágicos, que proceden principalmente de la madera de roble o de castaño, y los taninos gálicos, que pueden provenir de diferentes especies de madera, frutas o incluso de una hipertrofia de tejidos vegetales tal como de la nuez de gallas.

15 Los taninos condensados, por su parte, se utilizan particularmente en enología para estabilizar la materia colorante de los vinos a lo largo del tiempo.

Esta estabilidad debe estar garantizada por dos fenómenos: la polimerización de los taninos, es decir, la asociación de los taninos entre sí, y la condensación de los taninos con las antocianinas de la uva. Esta reacción es importante para el envejecimiento del vino porque una antocianina en forma libre es sensible a la temperatura, a la luz y a la oxidación, lo que puede dar lugar a su degradación y, en consecuencia, a una disminución del color de los vinos.

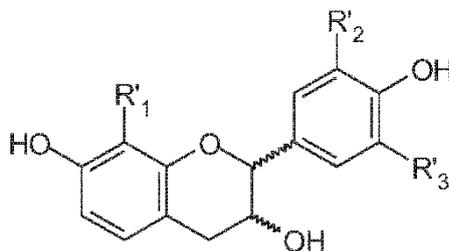
20 Se sabe que los taninos obtenidos de la uva son extremadamente eficaces en la estabilización de la materia colorante de los vinos, pero a veces están presentes en su estado natural en proporciones insuficientes en relación con las antocianinas en mosto o en el vino. Entonces es necesario compensar esta deficiencia de la naturaleza mediante la adición de taninos condensados exógenos.

25 Sin embargo, a pesar de sus cualidades, los taninos de la uva se usan muy poco porque son muy caros. Además, contienen ácidos fenólicos, en particular ácidos para-cumárico y ferúlico, que forman en el vino derivados fenólicos indeseables responsables de una degradación organoléptica, en particular de defectos olfativos.

El documento de Citron y col., en *Informatore Agrario*, No. 13, pág. 51-54, 2006, describe las propiedades enológicas de los taninos proantocianídicos extraídos de especies botánicas, y especifica que es deseable que dichas sustancias secundarias estén presentes en pequeñas cantidades.

30 Por eso se han buscado sustitutos al tanino de la uva.

Actualmente, los únicos sucedáneos del tanino de uva conocidos y utilizados en enología son los taninos proantocianídicos de tipo resorcinol extraídos de Quebracho y de Mimosa con la siguiente fórmula:



35 No obstante, estos taninos no son satisfactorios para estabilizar de manera apropiada la materia colorante de los vinos.

40 En las figuras 1a a 1c, se ha comparado la eficacia de estos taninos con la de los taninos de la uva, para estabilizar la materia colorante de los vinos, mediante el estudio de la cinética de las asociaciones entre los taninos por medio del acetaldehído o etanal. De hecho, la capacidad de los taninos para polimerizarse puede evaluarse midiendo el enturbiamiento a lo largo del tiempo después de añadir acetaldehído a una solución de taninos. Se mide la aparición del enturbiamiento en una solución hidroalcohólica hasta que se obtenga un máximo. Cuanto más rápidamente se forme el enturbiamiento, más eficaz será el tanino para el efecto buscado.

Los taninos se someten a ensayo a una concentración de 3 g/l, para dos volúmenes diferentes de acetaldehído (200 y 400 μ l). Se realizaron tres mediciones para cada muestra con un nefelómetro en cubetas de 0,9 mm de diámetro.

5 Los resultados obtenidos muestran que los taninos de Mimosa (figura 1a) y los taninos de Quebracho (figura 1b) no forman nada o muy poco enturbiamiento, mientras que los taninos de la uva (figura 1c) reaccionan y precipitan rápidamente.

Asimismo, la presente invención pretende superar los inconvenientes de la técnica anterior proponiendo el uso de taninos con buenas cualidades enológicas, en particular para estabilizar la materia colorante de los vinos, sin tener los inconvenientes del tanino de la uva.

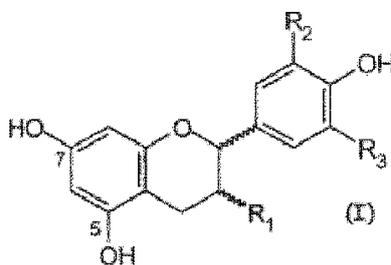
10 Con este fin, la invención tiene por objeto el uso como producto enológico de al menos un tanino proantocianídico como floroglucinol que contiene menos de 10 ppm (partes por millón) de ácidos fenólicos del tipo de ácido para-cumárico y/o ácido ferúlico, que tienen las características de la reivindicación 1.

15 Este tanino se puede utilizar en un mosto de uva, incluso en un mosto en fermentación o en un vino para estabilizar la materia colorante. También se puede utilizar para mejorar la estructura de un vino, para facilitar la clarificación de un vino de manera sinérgica con un clarificante, para absorber componentes proteicos no deseados del vino, para una acción antibacteriana y/o para una acción antioxidante en un vino.

La invención se describe ahora en detalle con referencia a ejemplos no limitativos, pruebas y dibujos adjuntos en los que:

- la figura 1a representa la evolución del enturbiamiento formado entre taninos de Mimosa y acetaldehído con el tiempo,
- 20 – la figura 1b representa la evolución del enturbiamiento formado entre taninos de Quebracho y acetaldehído con el tiempo,
- la figura 1c representa la evolución del enturbiamiento formado entre taninos de uva y acetaldehído con el tiempo,
- la figura 2 representa la acción del etanal sobre la turbidez de las soluciones de tanino a pH 3,3 con el tiempo,
- 25 – la figura 3 representa la dosificación por densidad óptica DO 640, de las catequinas, epicatequinas y sus derivados presentes en taninos por reacción con 4-dimetilaminocinamaldehído,
- la figura 4 representa la evolución del color rojo de una solución sustituta del vino cuando se añade anhídrido sulfuroso en presencia y ausencia de taninos de Acacia Catechu, y
- 30 – la figura 5 representa la medición de la turbidez de soluciones de antocianina al baño maría a 80 °C, en presencia y ausencia de taninos de Acacia Catechu.

La presente invención tiene como objetivo el uso para su empleo en enología de taninos proantocianídicos como floroglucinol cuyos monómeros tienen la siguiente fórmula (I):



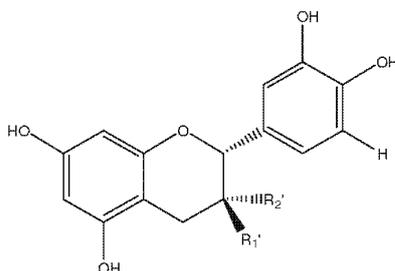
35 en la que R₁, R₂ y R₃ representan independientemente un hidrógeno (-H) o un grupo hidroxilo (-OH) según la reivindicación 1.

Los taninos útiles según la invención contienen entre 0 y 10 ppm de ácidos fenólicos del tipo de ácido para-cumárico y/o ácido ferúlico.

Los taninos útiles según la invención son las procianidinas.

40 Los taninos útiles según la invención son ricos en monómeros/unidades de fórmula (I) con R₁ = R₂ = OH y R₃ = H.

En particular, taninos útiles según la invención son también ricos en monómeros de (+)catequina y/o su forma isomérica (-)epicatequina y/o sus derivados, representados por la siguiente fórmula II:



en la que,

5 $R_1' = OH$ y $R_2' = H$ para la (+)catequina y sus derivados, y

$R_1' = H$ y $R_2' = OH$ para la (-)epicatequina y sus derivados.

Los taninos útiles según la invención se extraen de Acacia Catechu perteneciente a la familia de las fabáceas.

10 Un tanino útil según la invención es un tanino que comprende al menos 30 % de unidades de (+)catequina y/o sus derivados con respecto al total de las unidades de (+)catequina, de (-)epicatequina y de sus derivados, que constituyen dicho tanino, extraído de Acacia Catechu.

Preferentemente, se trata de un tanino que comprende al menos 50 % de (+)catequina y/o sus derivados basados en el total de (+)catequina, (-)epicatequina y sus derivados que constituyen dicho tanino, incluso más preferentemente al menos 70 %.

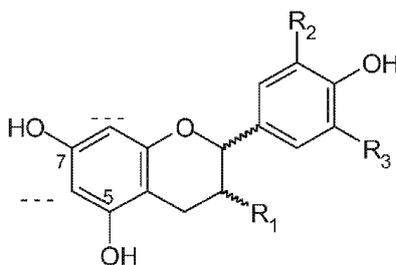
15 La extracción de los taninos puede realizarse por medios empleados convencionalmente en el sector, ya sea con agua, o con disolventes como alcohol o éter, o con sistemas enzimáticos.

Ventajosamente, los taninos según la invención presentan buena capacidad de interacción y combinación con las antocianinas del vino. Son particularmente eficaces en la estabilización de la materia colorante de los vinos.

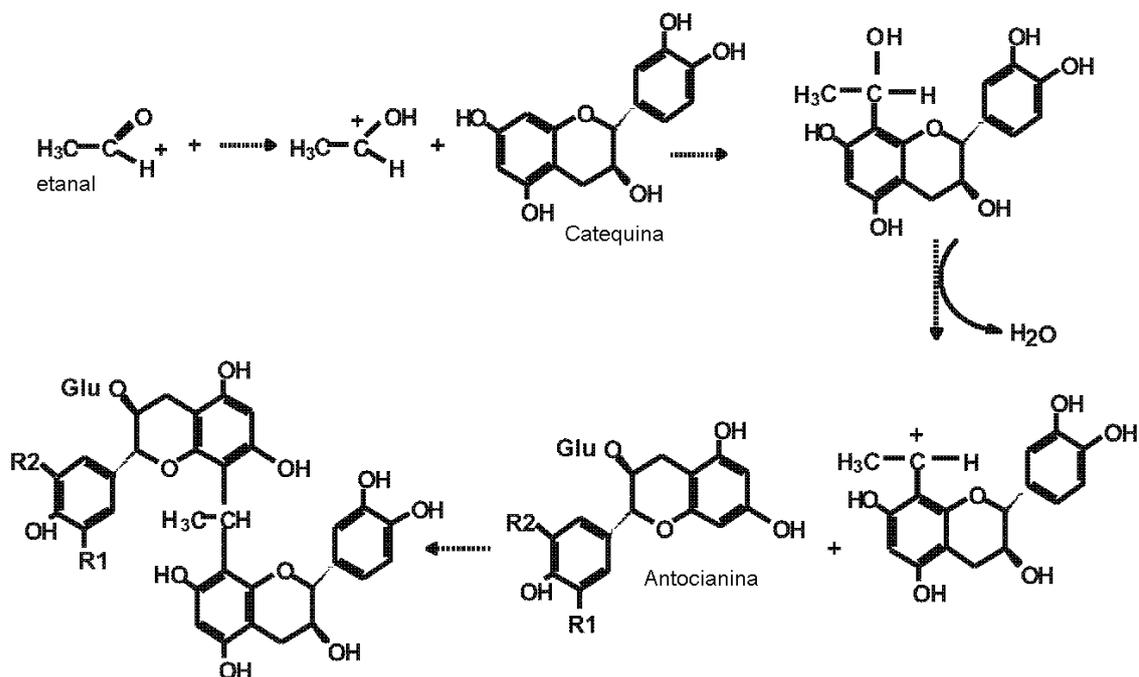
En efecto, a lo largo de la crianza de los vinos, especialmente durante la crianza en barricas, una pequeña cantidad de etanol se oxida a acetaldehído (etanal).

20 Este etanal puede reaccionar con los monómeros de los taninos de tipo catéquico o epicatéquico o sus derivados útiles según la invención, para formar un puente de etanal y fijar las antocianinas. Las antocianinas fijadas por esta combinación son mucho más resistentes a la degradación, lo que permite estabilizar el color de los vinos.

25 Es la ubicación de los grupos hidroxilo en las posiciones 5 y 7 en los monómeros de los taninos lo que hace esas moléculas extremadamente reactivas en presencia de etanal para formar el puente de etanal y fijar las antocianinas. En efecto, esta configuración de las moléculas útiles según la invención, diferente de la de los taninos de Quebracho y Mimosa, permite la deslocalización de cargas negativas, como se representa en el esquema de más adelante y, como consecuencia, la asociación de la molécula con etanal que, en un medio ácido como el mosto o el vino forma un carbocatión cargado positivamente.



30 La reacción de condensación de los taninos según la invención con las antocianinas de la uva se puede ilustrar mediante un ejemplo de condensación entre un tanino, cuya molécula básica es catequina, y una antocianina, la malvidina-3-monoglucósido, que tiene lugar según el siguiente esquema de reacción:



Naturalmente, esta misma reacción puede lograrse con la forma isomérica de (-)-epicatequina y sus derivados.

En otro aspecto, el etanal liberado a lo largo de la crianza del vino, permite también la formación de los polímeros de taninos unidos entre sí por puentes de etilo C4-C6 o C4-C8. Estos polímeros se vuelven rápidamente insolubles y precipitan cuando superan cierto tamaño.

5

Se han llevado a cabo ensayos para demostrar la eficacia de los taninos útiles según la invención y compararlos con los taninos utilizados actualmente.

Se llevaron a cabo experimentos de nefelometría para estudiar la cinética de las asociaciones entre los taninos según la invención por medio de etanal.

10 La capacidad de los taninos de polimerizarse se evaluó midiendo el enturbiamiento formado a lo largo del tiempo después de la adición de acetaldehído a una solución de taninos.

La aparición del enturbiamiento se mide en una solución hidroalcohólica hasta obtener un máximo, lo que permite precisar la reactividad de las moléculas entre sí en presencia de etanal y precisar su capacidad para formar pigmentos polimerizados con las antocianinas del vino.

15 El protocolo operatorio es el siguiente.

Los taninos se extraen con agua a temperatura controlada, a continuación, se filtran y se concentran antes de ser secados por atomización.

Se incorporan en una solución hidroalcohólica en una concentración de 3 g/l.

El volumen de acetaldehído sometido a ensayo es de 500 μl .

20 En cada momento T, se realizan 3 mediciones para cada muestra con la ayuda de un nefelómetro en cubetas de 0,9 mm de diámetro.

Los taninos sometidos a ensayo útiles según la invención son taninos extraídos de Acacia Catechu. También se sometieron a ensayo los taninos de las hojas de Camellia sinensis y de la corteza de Pino.

En paralelo, también se ensayaron extractos de Quebracho y de Mimosa, así como taninos de la Uva.

25 Los resultados obtenidos a las 72 horas se presentan en la figura 2.

Se observa que el tanino de Acacia Catechu presenta una excelente reactividad y se polimeriza bajo el efecto del etanal incluso más rápidamente que el tanino de uva.

El tanino de la corteza de Pino y el tanino de Camellia sinensis se polimerizan también rápidamente en presencia de

etanal y saturan el turbidímetro respectivamente después de 6 horas y de 24 horas.

En cambio, se observa que los taninos de Quebracho y de Mimosa prácticamente no cambiaron incluso después de 72 horas de reacción.

5 Los resultados obtenidos muestran también una diferencia de reactividad entre los taninos de Acacia Catechu y de la corteza de Pino, por un lado, y el tanino de Camellia sinensis por otro, lo que se explica porque el tanino de Acacia Catechu y de la corteza de Pino son muy ricos en unidades de (+)catequina y sus derivados, mientras que el tanino de Camellia sinensis contiene principalmente la forma (-)epicatequina y sus derivados, forma mucho menos reactiva que la (+)catequina.

10 Por ello, la presente invención se basa en el uso de taninos que comprenden al menos 30 % de (+)catequina y/o sus derivados con respecto al total de (+)catequina, (-)epicatequina y sus derivados, extraídos de Acacia Catechu.

La figura 3 ilustra la dosificación de catequina y epicatequina en taninos obtenidos de Acacia Catechu, Camellia sinensis y de Pino, en comparación con la dosificación de catequina y epicatequina en taninos de la uva, y taninos de Quebracho y de Mimosa.

15 Los taninos se extrajeron con agua a temperatura controlada, después se filtraron y se concentraron antes de ser secados por atomización. Se incorporaron en soluciones acuosas a razón de 100 mg/l, se diluyeron a 1/4, y la dosificación de catequinas y epicatequinas se llevó a cabo por reacción con 4-dimetilaminocinamaldehído. Los resultados se dan en densidad óptica DO 640.

20 Se observa que los taninos obtenidos de Acacia Catechu, de Camellia sinensis y de la familia de las pináceas son ricos en catequina y epicatequina, como el tanino de la uva. Sin embargo, los taninos de Quebracho y de Mimosa contienen muy poco tanino basado en catequina y epicatequina lo que explica, en particular, su falta de interacción con etanal.

Asimismo, también se ensayaron las capacidades de interacción y la acción estabilizante de los taninos obtenidos de Acacia Catechu.

25 El experimento se llevó a cabo en una solución patrón compuesta de antocianinas dosificadas a 2 g/l en un medio sintético convencional que refleja el medio del vino. Este medio se complementó con etanal en una concentración relativamente baja, 0,01 %, de modo que los taninos podrían asociarse con las antocianinas sin precipitar.

30 La figura 4 muestra la evolución del color rojo de la solución del patrón caracterizada por la densidad óptica DO 520, con o sin tanino de Acacia Catechu (de 3 g/l), y con o sin anhídrido sulfuroso SO₂ que tiene como característica decolorar las antocianinas cuando están en sus formas libres, es decir, combinadas con taninos catéquicos o taninos epicatéquicos y sus derivados.

Se observa que, sin anhídrido sulfuroso, en un primer momento, la adición de taninos extraídos de Acacia Catechu permite un aumento del color, pasando la densidad óptica de 0,9 a 1,69. Esto muestra claramente que estos taninos desempeñan una importante función en la estabilización del color de los vinos.

35 Después de la adición de SO₂, la solución no estabilizada por los taninos ve disminuir considerablemente su color rojo (38,9 %). Por el contrario, la adición de la misma cantidad de SO₂ en el medio estabilizado por los taninos de Acacia Catechu solo dio lugar a una disminución del 8,3 % del color rojo.

40 La figura 5 muestra la acción estabilizante del tanino de Acacia Catechu a lo largo del tiempo en la solución patrón con respecto al calor. Una solución de control y una solución conteniendo taninos de Acacia Catechu a una concentración de 3 g/l, se mantuvieron durante 8 horas a 80 °C al baño maría, y se midió el color rojo mostrado midiendo la DO 520.

Se observa que el color rojo es más importante en la solución con los taninos y se mantiene estable en el tiempo, al contrario que la solución de control en la que hay una pérdida significativa de color con el tiempo. Esto confirma incluso la acción estabilizante de los taninos útiles según la invención.

45 Estos diferentes ensayos muestran que los taninos útiles según la invención, los extractos de Acacia Catechu, presentan propiedades enológicas equivalentes a los taninos de la uva, incluso superiores, y no tienen sus inconvenientes frente a la aparición de derivados fenólicos indeseables responsables de defectos olfativos, ya que no contienen o contienen muy poco (menos de 10 ppm) de los ácidos para-cumáricos y/o ferúlicos, ácidos fenólicos presentes en cantidad nada despreciable en los taninos de la uva.

50 Además, son económicamente mucho más beneficiosos que el tanino de la uva. Según la invención, estos taninos pueden usarse como producto enológico, en el mosto de uva, en mosto en proceso de fermentación o en un vino para estabilizar la materia colorante.

Para optimizar la velocidad de estabilización de la materia colorante, se utilizan taninos que comprenden al menos 30 % de unidades de (+)catequina y/o sus derivados con relación al total de las unidades de (+)catequina,

ES 2 660 140 T3

(-)epicatequina y sus derivados, extraídos de Acacia Catechu. También pueden utilizarse para mejorar la estructura de un vino, para facilitar la clarificación de un vino en sinergia con un clarificante, para absorber constituyentes proteicos indeseables del vino, para una acción antibacteriana y/o para una acción antioxidante en un vino.

5 Preferentemente, se emplea después de la disolución en agua para facilitar la buena dispersión y homogenización del producto en el mosto, incluso en el mosto en proceso de fermentación o en vino.

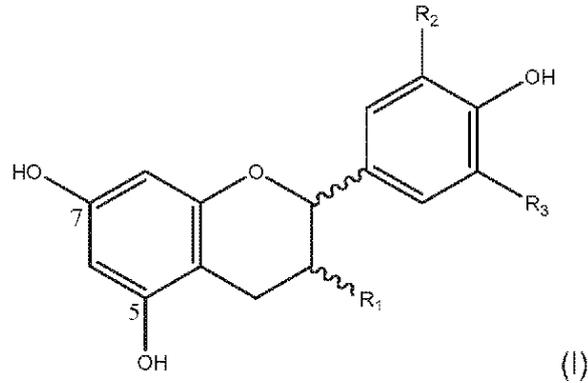
Según un modo preferido, la disolución es de 1 parte de taninos por cada 10 partes de agua. Preferiblemente, el producto se emplea en su forma instantánea, tratamiento específico con vapor de agua, lo que facilita su disolución.

Según la invención, las dosis preferidas de los taninos están comprendidas entre 10 y 120 g/hl.

10 Más concretamente, están entre 10 y 40 g/hl para los mostos o vinos que tienen un buen equilibrio de taninos/antocianinas, respetando la relación de 1 molécula de antocianina por cada 4 moléculas de taninos; y son de 40 a 120 g/hl para los mostos o vinos que tienen un cierto desequilibrio en su proporción de tanino/antocianina, es decir, que poseen menos de 4 moléculas de tanino por molécula de antocianina para asuntos de madurez, origen o estado sanitario de la uva en la vendimia.

REIVINDICACIONES

1. Uso como producto enológico de un tanino proantocianidínico como floroglucinol cuyos monómeros tienen la fórmula (I):



5 en la que R₁, R₂ y R₃ representan independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidroxilo,

extraído de *Acacia Catechu*, que contiene menos de 10 ppm de ácidos fenólicos como el ácido paracumárico o el ácido ferúlico y que comprende al menos 30 % de unidades de (+)catequina y/o sus derivados con relación al total de unidades de (+)catequina, (-)epicatequina y sus derivados, que constituyen dicho tanino.

10 2. Uso de un tanino según la reivindicación 1, caracterizado porque el tanino comprende al menos 50 % de unidades de (+)catequina y/o sus derivados con relación al total de unidades de (+)catequina, (-)epicatequina y sus derivados, que constituyen dicho tanino.

3. Uso de un tanino proantocianidínico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tanino es incorporado en un mosto, incluso en un mosto en proceso de fermentación o en un vino a razón de 10 a 120 g/hl.

15 4. Uso de un tanino proantocianidínico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para estabilizar la materia colorante de un mosto, incluso de un mosto en proceso de fermentación o de un vino.

5. Uso de un tanino proantocianidínico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para mejorar la estructura de un vino.

20 6. Uso de un tanino proantocianidínico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para una acción antibacteriana y/o antioxidante en un vino.

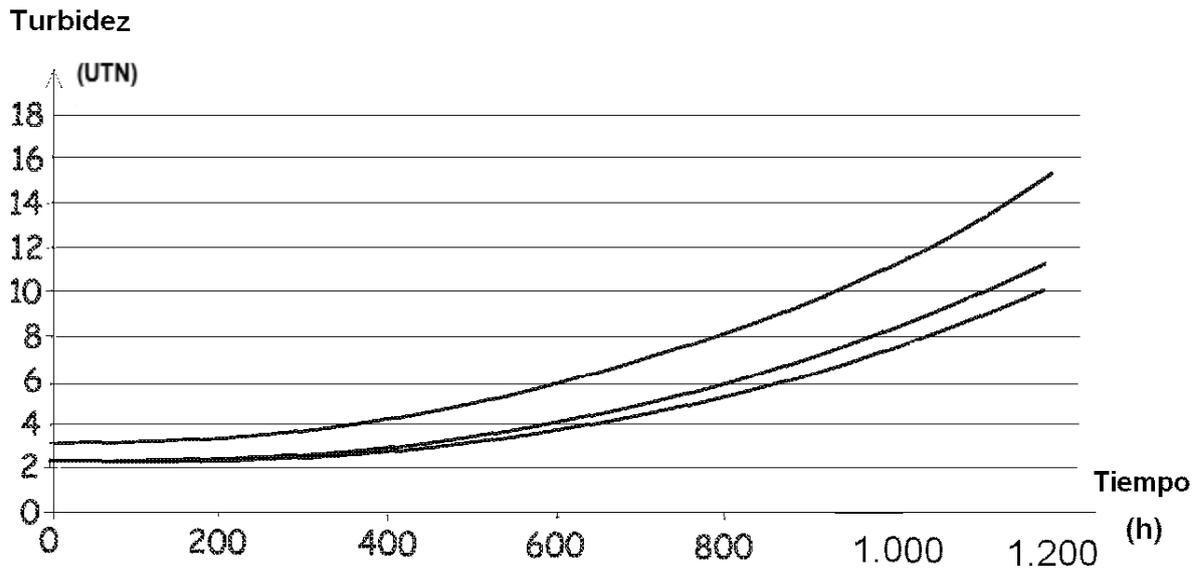


Fig.1A

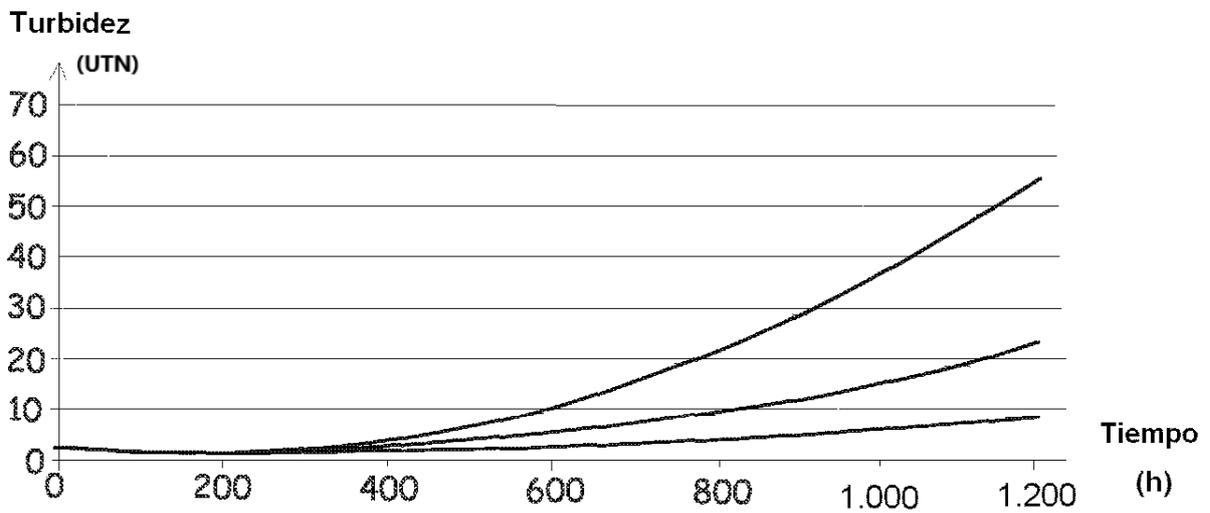


Fig.1B

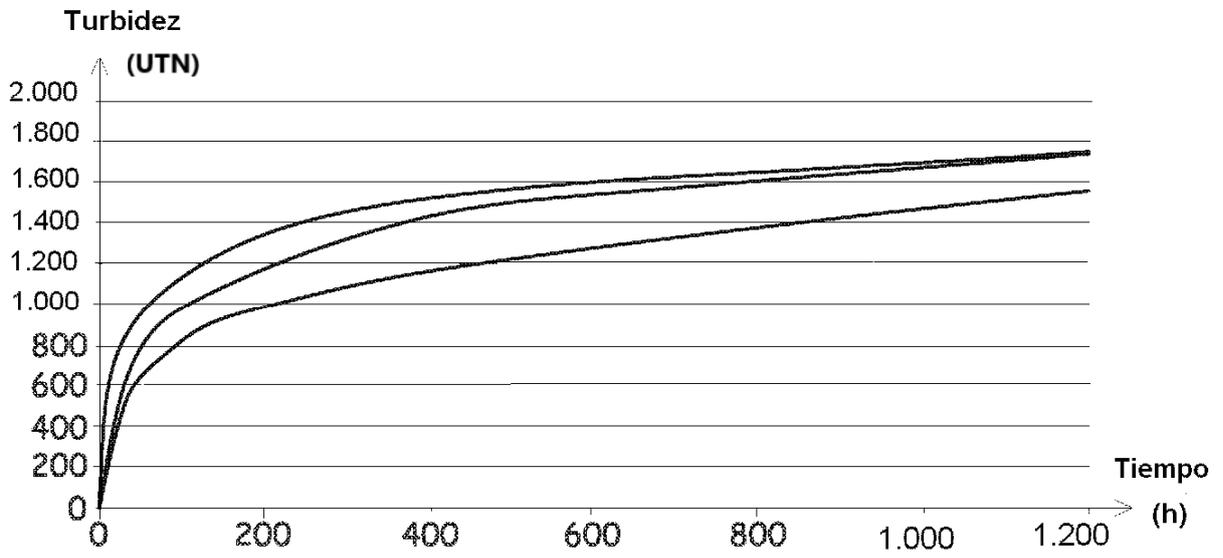


Fig.1C

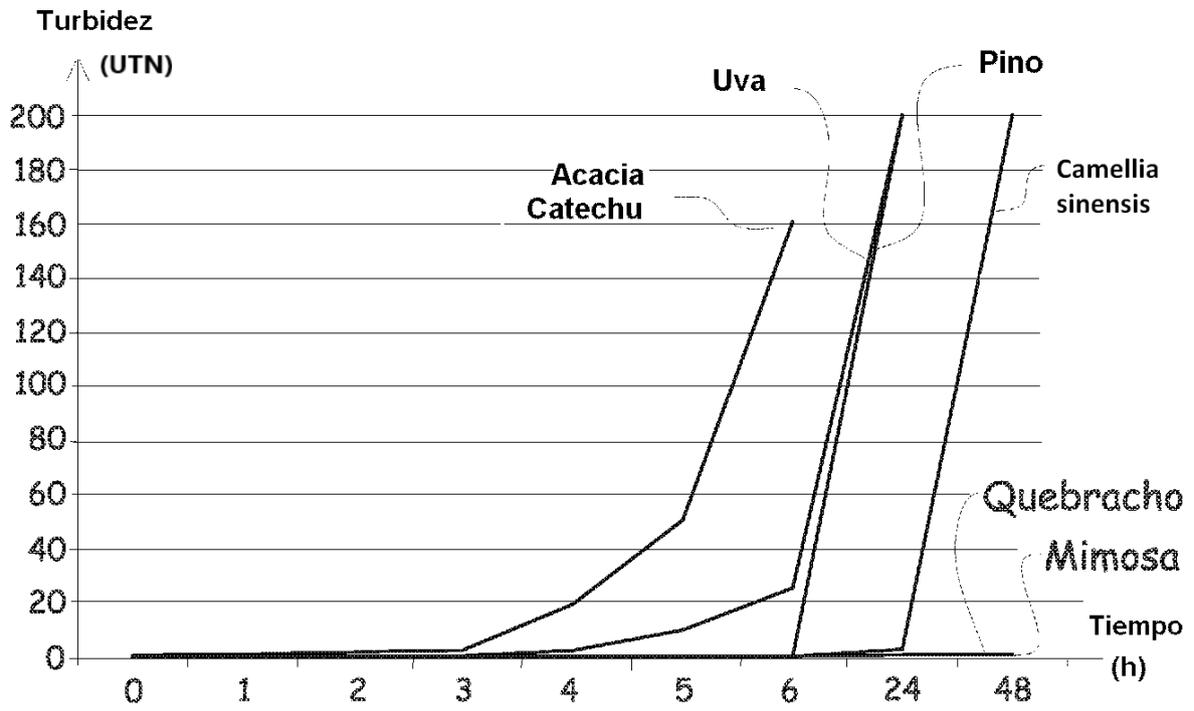


Fig.2

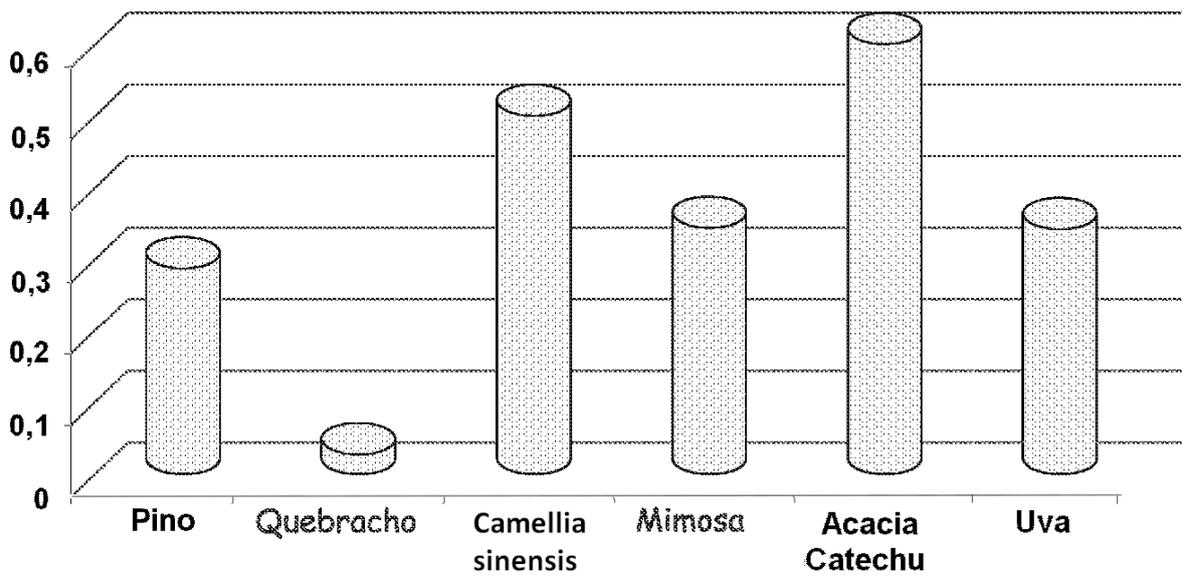


Fig.3

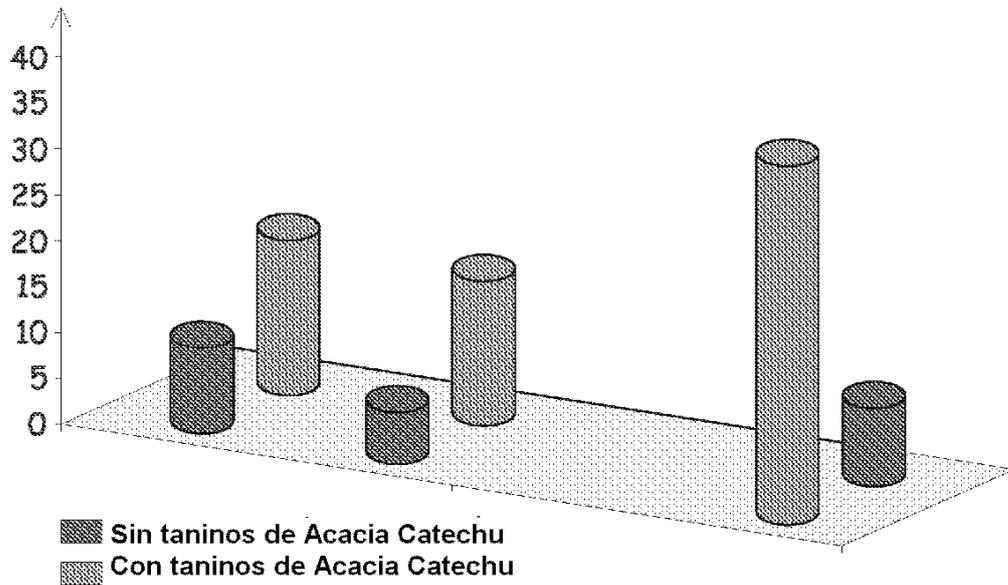


Fig.4

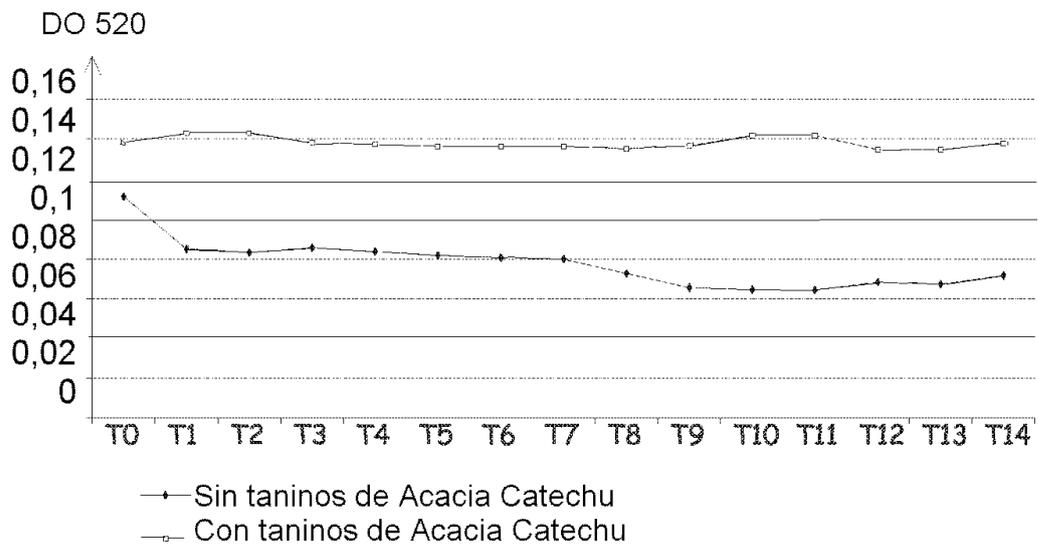


Fig.5