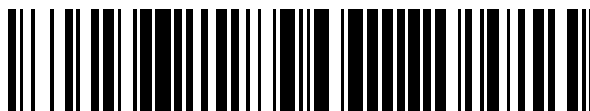


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 927**

51 Int. Cl.:

C12H 1/044 (2006.01)
C12H 1/056 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01D 39/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2007** E 07103040 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** EP 1961805

54 Título: **Capa de filtro para la eliminación dirigida de 2,4,6-tricloroanisol del vino**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2020

73 Titular/es:

FILTROX AG (100.0%)
Moosmühlenstrasse 6
9000 St. Gallen, CH

72 Inventor/es:

EBERT, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 794 927 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

Capa de filtro para la eliminación dirigida de 2,4,6-tricloroanisol del vino

La invención se refiere al uso de una capa de filtro con un adsorbente para la eliminación dirigida de una sustancia, más concretamente 2,4,6-tricloroanisol, que afecta el sabor del vino, así como a un procedimiento para fabricar dicha capa de filtro y a un procedimiento para eliminar el TCA del vino, según las reivindicaciones independientes de patente. El sabor del corcho en particular es un gran problema en la producción de vino. El daño anual por sabor del corcho en la industria del vino se estima en aproximadamente US \$ 200 millones. El 2,4,6-tricloroanisol (TCA) se identificó como el principal responsable del sabor de corcho en el vino, que probablemente es producido por microorganismos a partir de compuestos clorados. La percepción humana de TCA en el vino baja a aproximadamente 5 ng/l, pero incluso con cantidades aún más pequeñas, por ejemplo, de aproximadamente 2 ng/l, todavía se manifiesta un enmascaramiento de los sabores de frutas deseados.

Se han propuesto varias estrategias para prevenir la contaminación por TCA en el vino o para eliminar el TCA existente del vino; véanse, por ejemplo, las publicaciones WO 01/88082, WO 01/55292 y JP64-54841. Hasta ahora, ninguno de los procedimientos conocidos ha adquirido mayor importancia, especialmente por razones de costo y debido a la especificidad insuficiente para el TCA, de modo que se eliminan otros sabores y el carácter del vino cambia en una medida intolerable.

También se conoce el tratamiento del vino con leche o mezclas de crema/leche para eliminar el ATC (permitido en los EE. UU. Para el tratamiento del vino de acuerdo con 27 CFR 24.246), pero no hay datos sobre el perfil de aroma que se puede lograr con dicho tratamiento. Además, la introducción de sustancias alergénicas a través de la leche es un problema potencial para las personas alérgicas.

Por lo tanto, es un objetivo de la invención evitar las desventajas de lo conocido, en particular proporcionar el uso de una capa de filtro y un procedimiento que permita eliminar el TCA del vino de la forma más rápida y selectiva posible.

El objetivo se logra mediante el uso de una capa de filtro con un adsorbente para la eliminación dirigida de TCA del vino, así como un procedimiento para fabricar dicha capa de filtro y un procedimiento para eliminar TCA, de acuerdo con las reivindicaciones independientes de patente.

La capa de filtro según la invención contiene un adsorbente para la eliminación dirigida de TCA, que afecta el sabor, del vino.

Por una capa de filtro se entiende aquí y en lo sucesivo una estructura particularmente plana, a través de la cual se puede pasar un medio fluido con la separación de componentes no deseados tales como, por ejemplo, sólidos y/o en particular sustancias de sabor y/u olores presentes en solución. Dentro del alcance de la invención, se trata de láminas planas de filtro prefabricadas, por ejemplo, hechas de material celulósico tratado, opcionalmente con rellenos incorporados (por ejemplo, tierra de diatomeas o perlita) y agentes resistentes a la humedad habituales (por ejemplo, resinas PAEE).

De acuerdo con la invención, la capa de filtro comprende una matriz, que asegura una cohesión tridimensional definida de la capa de filtro en estado seco. Esta es una matriz fibrosa, preferiblemente con fibras hechas de celulosa, que se fija mediante un agente resistente a humedad convencional.

[0009] El adsorbente de la capa de filtro tiene preferiblemente una porosidad y/o distribución de carga seleccionada de modo que pueda unirse al 2,4,6-tricloroanisol (TCA). El adsorbente, por otro lado, es esencialmente incapaz de unir otros sabores, particularmente del vino, como alcohol isoamílico, 2-feniletanol, lactato de etilo, tirosol, tirptofol, hexanol, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, metionol, succinato de etilo, butanoato de etilo, alcohol bencílico, acetato de hexilo, acetato de fenetilo, 4-vinilguaiacol, etilvalina, furfural, cis-/trans-3-hexenol, linalol, decanoato de etilo, acetovanilona, vanilina, heptanol, vanilato de etilo, guaiacol, b-damascenona, 5-metilfurfural, fenilacetaldehído. Por lo tanto, el perfil de aroma del vino no se ve afectado esencialmente por la eliminación del TCA, ya que solo el TCA se elimina con alta selectividad.

Un tamiz molecular, más específicamente una zeolita, está esencialmente dispuesto en la capa de filtro en calidad de adsorbente. La adsorción de aromáticos polihalogenados, en particular policlorados como, por ejemplo, anisol sobre zeolita, no se conoce en la literatura. De modo particularmente preferible la zeolita es un silicato de aluminio con una estructura de cavidades; en particular, un silicato de aluminio con cavidades esencialmente esféricas con un diámetro de menos de 2 nm; en particular, con un diámetro de aproximadamente 1,2 nm; dichas cavidades están conectadas a través de canales de aproximadamente 740 pm a 800 pm.

De acuerdo con la invención, el adsorbente tiene la unidad estructural periódica (PBU) de la faujasita (véase la figura 1, más abajo), específicamente con una relación Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente de ≥ 10 . Dichas zeolitas son conocidas per se para el experto en la materia y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, en

- Grace Davison, 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044, EE. UU: Grace Zeolite Products: Zeolite Y, ZSM-5, Beta;
- Zeolyst International, P.O. Box 830, Valley Forge, PA 19482, EE. UU:

Zeolita Y (FAU): CBV400, CBV720, CBV760; CBV780, CBV901;

- Natural Faujasite Company, Natural Faujasite Company L.L.C, P.O.Box: 708 al-jubeiha 11941, Amman-Jordan
5 Jordan Faujasite.

Se ha demostrado que la combinación de la PBU de faujasita y la alta relación Si/Al pueden garantizar una adsorción particularmente buena de TCA. Con respecto a la unidad estructural de faujasita, se hace referencia a la Asociación Internacional de Zeolitas (www.iza-online.org), Base de datos de estructuras de zeolita, "La familia de faujasitas". Experimentos comparativos mostraron que otras estructuras de zeolita como, por ejemplo, BEA (con relaciones Si/Al de 150 o 300) y MFI (nomenclatura según la Asociación Internacional de Zeolita) solo pueden unir TCA débilmente o nada. Un adsorbente adecuado para su uso en la presente invención se describe en detalle en la solicitud de patente europea EP 06005030 y la solicitud de patente estadounidense 11/287,964 (G3 Enterprises, Modesto, CA, EE. UU.).

En los tectosilicatos, los átomos de silicio tetravalentes pueden ser reemplazados parcialmente por átomos de aluminio trivalentes, por ejemplo, en las zeolitas; la incorporación de cada átomo de aluminio está vinculada a la aparición de una carga negativa. Para compensar las cargas negativas, están contenidos cationes, como H⁺, NH₄⁺, cationes alcalinos, cationes de tierras raras. H⁺ y/o Na⁺ son particularmente preferidos en el contexto de la invención. Por lo tanto, las altas relaciones Si/Al en el contexto de esta invención significan silicatos estructurales con solo un ligero intercambio de átomos de silicio por átomos de aluminio.

La cantidad de adsorbente en la capa de filtro y la velocidad de flujo a través de la capa de filtro son los principales factores con los que la eliminación de, por ejemplo, TCA puede ser controlado; se desea una reducción del TCA a < 1 ng/l. La velocidad de flujo a través de la capa de filtro se puede determinar de una manera conocida *per se*, por ejemplo, por el tamaño de poro de la capa de filtro y/o la sobrepresión/subpresión aplicada. En realizaciones preferidas adicionales, el adsorbente está contenido en la capa de filtro (seca) en una proporción de aproximadamente 4,5% en peso a aproximadamente 6,5% en peso. Con tal cantidad de adsorbente en la capa de filtro, se puede lograr fácilmente una reducción por debajo de 1 ng/l TCA con una velocidad de flujo, habitual a gran escala industrial, en el intervalo de 300 a 400 l/m²/h a través de una capa de filtro y un contenido de TCA original de 20 ng/l.

Además de los tipos de zeolita mencionados anteriormente, el adsorbente también puede ser carbón activado; resinas no iónicas, especialmente reticuladas como, por ejemplo, resinas de divinilbenceno; PVPP (polivinilpirrolidona); polímeros alifáticos sintéticos tales como, por ejemplo, PE (polietileno), HDPE (PE de alta densidad), PP (polipropileno), HDPP (polipropileno de alta densidad), UHMW PE (polietileno con muy alto peso molecular), opcionalmente modificado con grupos ácidos y/o hidroxilo, en la medida en que se cumplan los requisitos mencionados antes a la capacidad de adsorción (selectiva) de, por ejemplo, TCA mediante la elección adecuada de aditivo.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar una capa de filtro, en el que se agrega el adsorbente para la eliminación dirigida de TCA del vino. El adsorbente se premezcla de modo particularmente ventajoso con agua en una etapa preliminar y luego se mezcla con los otros constituyentes de la capa de filtro. De esta manera, se puede asegurar una distribución homogénea del adsorbente en la capa de filtro resultante de una manera particularmente simple. Como se describió anteriormente, el adsorbente usado es uno con la unidad estructural periódica (PBU) de faujasita, es decir, con una relación de Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente de ≥ 10 .

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para eliminar una sustancia que afecta el sabor, concretamente TCA, del vino. Este procedimiento comprende la etapa de contactar, en particular pasar a través de una capa de filtro que contiene un adsorbente con la unidad estructural periódica (PBU) de la faujasita con una relación de Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente ≥ 10 .

La invención se explica a continuación con referencia a figuras de formas de realización ejemplares, sin restringir el objeto de la invención a las formas de realización ejemplares mostradas.

45 Fig. 1: muestra unidad estructural periódica de faujasita

- a) perspectiva a lo largo de [001];
- b) perspectiva a lo largo de [010];
- c) Perspectiva a lo largo de [110].

Fig. 2: Experimentos comparativos sobre la adsorción de aromas de vino.

50 Fig. 3: Experimentos comparativos (volumen de líquido filtrado por área de filtro, trazado contra la concentración de TCA restante).

La Figura 1 muestra la unidad estructural periódica (PBU) de la familia de faujasitas, con tetraedros de SiO_4 - y AlO_4 - como las unidades estructurales más pequeñas (Figura 1a: perspectiva a lo largo de [001]; Figura 1b: perspectiva a lo largo de [010]; 1c: perspectiva a lo largo de [110]). Al reemplazar parcialmente Si con Al en tectosilicatos, se pueden obtener zeolitas con unidades estructurales de faujasita que tienen una relación Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente de ≥ 10 , requerida en el contexto de la invención.

A partir de los siguientes componentes se produjo una capa de filtro que se utilizará según la invención:

aproximadamente 50% en peso de celulosa (grado de molienda (SR) aproximadamente 40-60 (madera dura (haya) y madera blanda (abeto/pino);

aproximadamente 43,5 – 45,5% en peso de tierra de diatomeas, no calcinada, con una permeabilidad menor a 30 mDarcy (aquí: Celite S de World Minerals);

aproximadamente 4,5 - 6,5% en peso de zeolita con PBU de faujasita y relación Si/Al de 80 (Triex®, G3 Enterprises).

Se obtuvo una capa de filtro de aproximadamente 3,7 a 3,9 mm de espesor, con la cual, con un área de filtro de aproximadamente 10 m^2 y una velocidad de flujo de aproximadamente $350 \text{ l/m}^2/\text{h}$, pudo tratarse una cantidad de aproximadamente $10'000 \text{ l}$ de un vino contaminado con TCA (10 ng/l) de tal manera que el contenido de TCA resultante cayó significativamente por debajo de 1 ng/l .

Las capas de filtro que se usarán según la invención pueden fabricarse usando procedimientos conocidos per se para el experto en la materia. Sin embargo, es importante asegurarse de que el adsorbente esté integrado en la capa de filtro de la manera más homogénea posible. Esto se puede lograr de una manera particularmente simple y confiable mezclando primero el adsorbente en una cantidad comparativamente pequeña de un medio portador, en particular en agua, y solo luego mezclando esta mezcla previa con los otros componentes de la capa de filtro. Por ejemplo, la premezcla de una zeolita adecuada con agua se puede preparar en un barril con una batidora manual y luego se vacía en un tanque más grande, al que se puede agregar el relleno (en el ejemplo anterior, la tierra de diatomeas) en seco mientras se agita. La mezcla obtenida puede luego, si es apropiado después del almacenamiento intermedio, transferirse a la tina de mezcla, donde se mezcla con el material que forma la matriz, en particular la celulosa, y tratarse adicionalmente de una manera conocida *per se* para formar capas de filtro.

La Figura 2 muestra un perfil de aroma típico del vino, tanto sin tratamiento como después de tratamiento con la capa de filtro según el ejemplo anterior. Es obvio que los aromas deseados se eliminan solo ligeramente del vino por el adsorbente de acuerdo con la invención, mientras que el TCA se elimina de manera confiable (véase antes).

La Figura 3 muestra un estudio para la eliminación de TCA del vino tinto con las capas de filtro según la invención, cada una con diferentes cantidades de adsorbente y respectivamente medición doble. El contenido original de TCA es de 20 ppt. Se supuso que la cantidad máxima tolerable de ATC después del tratamiento era 1 ng/l (véase abscisa). Esto da como resultado los siguientes volúmenes filtrables para las capas de filtro:

4,5% en peso de adsorbente (zeolita con PBU de faujasita y relación Si/Al de 80 (Triex®, G3 Enterprises) -> aproximadamente $2'500 \text{ l/m}^2$

5,5 % en peso adsorbente (zeolita con PBU de faujasita y relación Si/Al de 80 (Triex®, G3 Enterprises) -> aproximadamente $3'750 \text{ l/m}^2$

6,5 % en peso adsorbente (zeolita con PBU de faujasita y relación Si/Al de 80 (Triex®, G3 Enterprises) -> aproximadamente $4'250 \text{ l/m}^2$

Estos altos volúmenes de rendimiento posibles subrayan la eficiencia de las capas de filtro de acuerdo con la invención, lo que permite la eliminación económica y selectiva de TCA. En particular, cuando se usa un adsorbente con una estructura de zeolita, también es posible la regeneración de la capa de filtro lavando el TCA unido con un disolvente adecuado, preferiblemente agua (lavado a contracorriente).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una capa de filtro para la eliminación dirigida de una sustancia que perjudica el sabor, más específicamente 2,4,6-tricloroanisol, del vino, en cuyo caso la capa de filtro es una lámina de filtro prefabricada plana que contiene un adsorbente, y el adsorbente tiene la unidad estructural periódica (PBU) de la faujasita, más específicamente con una relación de Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente de ≥ 10 y en donde la capa de filtro también contiene una matriz, más específicamente una matriz de fibra, preferiblemente con fibras hechas de celulosa.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el adsorbente es una zeolita de silicato de aluminio con una estructura de cavidades; en particular, un silicato de aluminio con cavidades esencialmente esféricas de ≤ 2 nm, en particular de aproximadamente 1,2 nm de diámetro; dichas cavidades están conectadas por canales de aproximadamente 740 a 800 pm.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el adsorbente está contenido en una fracción de aproximadamente 4,5% en peso seco a aproximadamente 6,5% en peso seco.
- 15 4. Un procedimiento para fabricar una capa de filtro, en el cual la capa de filtro es una lámina de filtro prefabricada para uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque se agrega un adsorbente para la eliminación dirigida de una sustancia que perjudica el sabor, más específicamente 2,4,6 tricloroanisol, del vino; el adsorbente tiene la unidad estructural periódica (PBU) de la faujasita, más específicamente con una relación de Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente ≥ 10 y en el que la capa de filtro también contiene una matriz, más específicamente una matriz de fibra, preferiblemente con fibras hechas de celulosa.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el adsorbente se premezcla en una etapa preliminar con un medio portador, en particular con agua y luego se mezcla con los otros componentes de la capa de filtro.
- 25 6. Procedimiento para eliminar una sustancia que afecta el sabor, más específicamente 2,4,6-tricloroanisol, del vino, que comprende la etapa de contactar, en particular pasar a través de una capa de filtro, en cuyo caso la capa de filtro es una lámina de filtro prefabricada plana que contiene un adsorbente con la unidad estructural periódica (PBU) de la faujasita, más específicamente con una relación de Si/Al de ≥ 5 , preferiblemente ≥ 10 ; la capa de filtro también contiene una matriz, más específicamente una matriz de fibra, preferiblemente con fibras hechas de celulosa.

Fig. 1a:

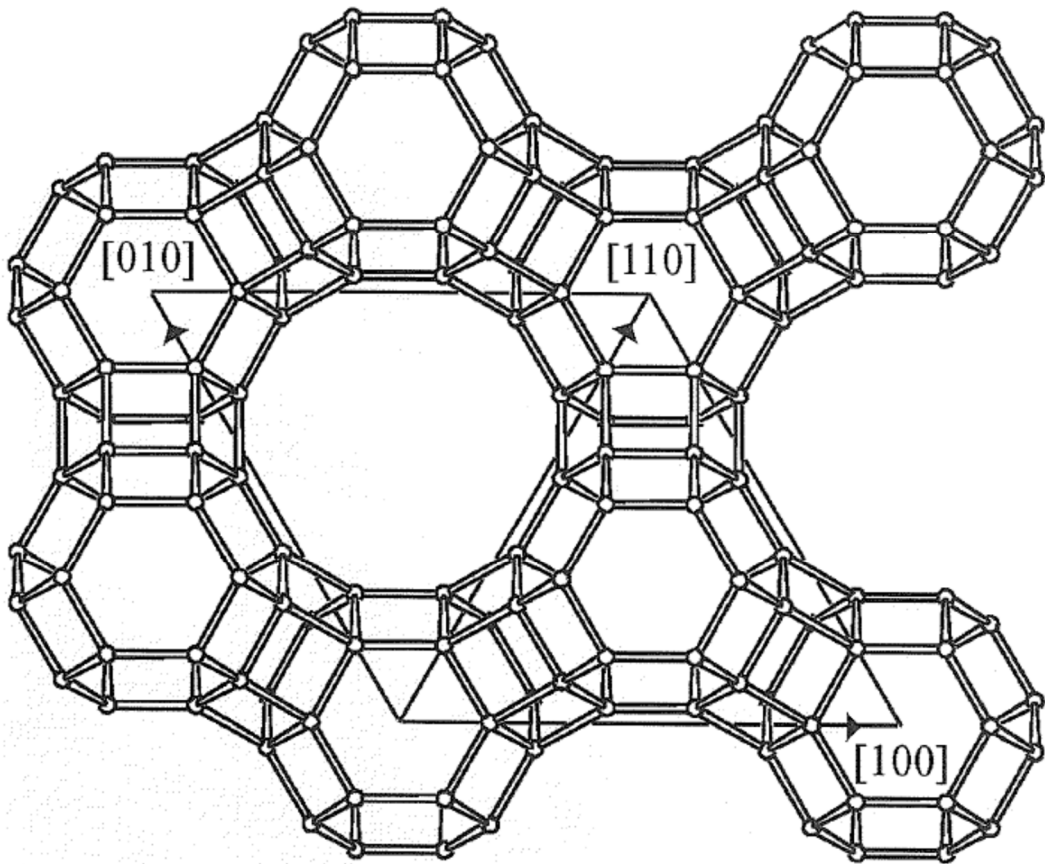


Fig. 1b:

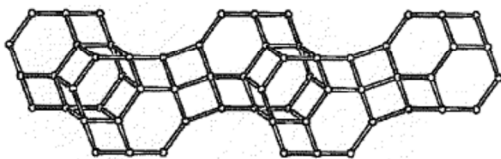
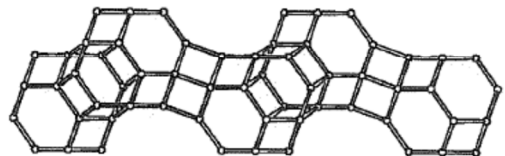


Fig. 1c:



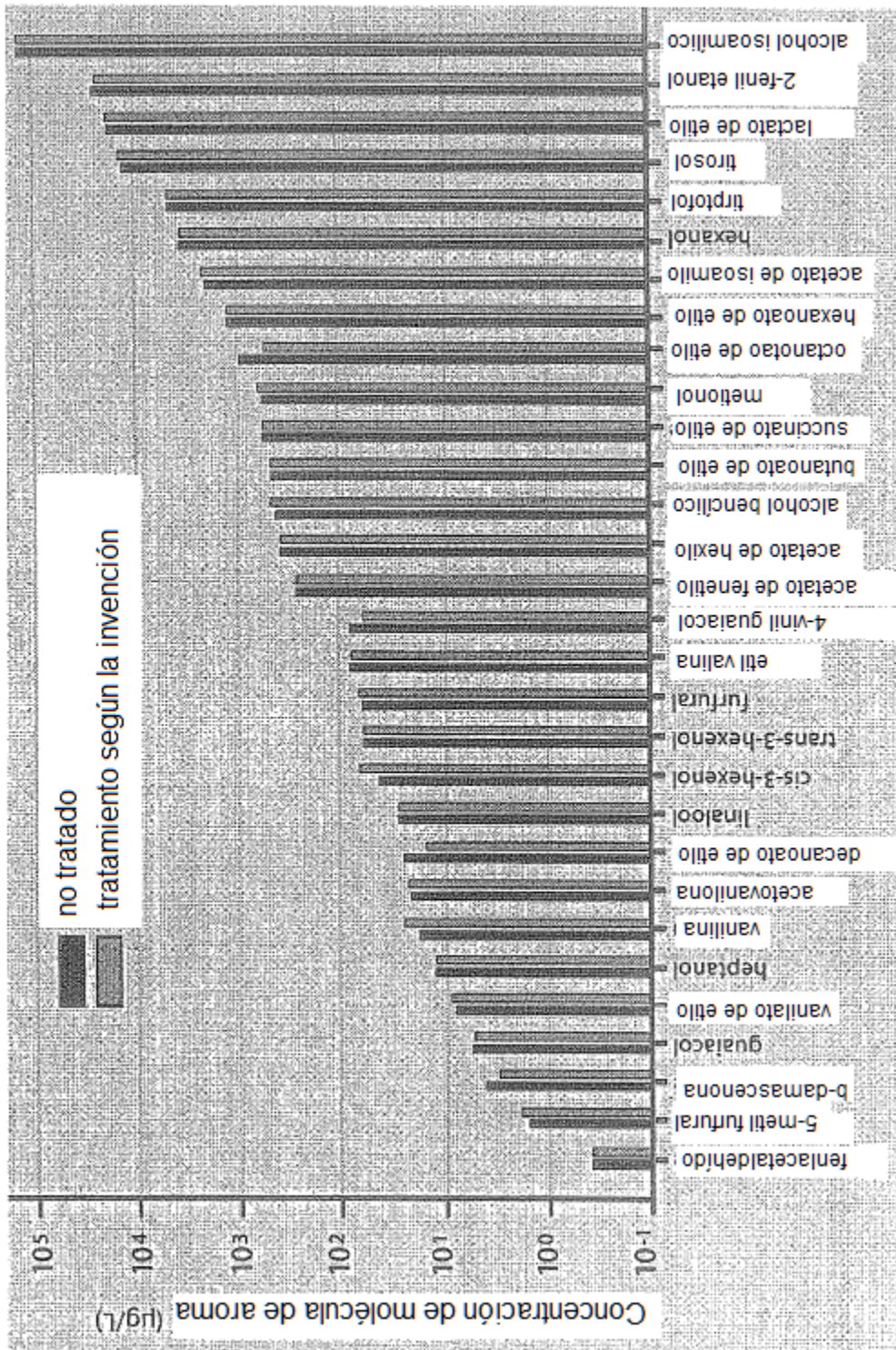


Figura 2

Fig. 3:

