

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **86106104.2**

⑤① Int. Cl.4: **B27K 7/00** , **H01T 19/00** ,
H01T 19/04

②② Anmeldetag: **04.05.86**

③① Priorität: **09.05.85 DE 3516633**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.86 Patentblatt 86/52

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR IT LI

⑦① Anmelder: **Berker, Otto**
Riedgasse 29
A-6020 Innsbruck(AT)

⑦② Erfinder: **Berker, Otto**
Riedgasse 29
A-6020 Innsbruck(AT)

⑦④ Vertreter: **Blumbach Weser Bergen Kramer**
Zwirner Hoffmann Patentanwälte
Radeckestrasse 43
D-8000 München 60(DE)

⑤④ **Verfahren zum dichtwirkungsverbessernden Imprägnieren von Flaschenkorken.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum dichtwirkungsverbessernden Imprägnieren von Flaschenkorken mit wäßrige Lösungen abweisenden Substanzen, die hinsichtlich ihrer Dichtungswirkung und hinsichtlich ihrer Verträglichkeit für das Abfüllgut (Wein, Spirituosen) mit den im Korken von Natur aus vorhandenen wäßrige Lösungen abweisenden Substanzen vergleichbar oder mit diesen identisch sind. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Korken vor dem Imprägnierungsschritt auf ihren zu imprägnierenden Flächen einer positiven oder negativen Gleichstromkoronaentladung oder einer Wechselstromkoronaentladung ausgesetzt werden. Hierdurch kann das Imprägniermittel-Aufnahmevermögen des Korken stark erhöht werden.

EP 0 205 842 A1

Verfahren zum dichtwirkungsverbessernden Imprägnieren von Flaschenkorken

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum dichtwirkungsverbessernden Imprägnieren von Flaschenkorken mit wäßrige Lösungen, insbesondere Wein und Spirituosen, abweisenden Substanzen, die hinsichtlich ihrer Dichtungswirkung und hinsichtlich ihrer Verträglichkeit für das Abfüllgut mit den im Korken von Natur aus vorhandenen wäßrige Lösungen abweisenden Substanzen vergleichbar oder mit diesen identisch sind. Bei der Lagerung von Flüssigkeiten, insbesondere Wein und Spirituosen, in zugekorkten Flaschen wird relativ häufig ein teilweises oder vollkommenes Durchnässen des Korkens beobachtet, das schließlich auch zu einem langsamen Ausrinnen führen kann. Insbesondere bei Wein führt dieses wegen begleitender Oxidationsvorgänge und Austauschdiffusionen von Geschmackstoffen zwischen Kork und Wein zu unerwünschten geschmacklichen Veränderungen und schließlich zu einem verfrühten Umkippen des Weines.

Die Struktur des Korkes ist im wesentlichen mit der eines geschlossenporigen Schaumstoffes vergleichbar. Hier wie dort sind die Zellen bzw. Poren mit Luft oder Gas gefüllt und ist das Zellvolumen gegen benachbarte Zellvolumen durch die Zellwände abgedichtet. Die Hauptbestandteile der Zellwände sind Holz und Cellulose (etwa 30 %), Wasser (etwa 10 %) und wasserabweisende Substanzen (etwa 57,5 %). Die wasserabweisenden Substanzen liegen hauptsächlich als gesättigte und ungesättigte Fettsäuren vor. Daneben finden sich auch primäre Alkohole mit 20 bis 26 Kohlenstoffatomen und Alkane mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen (siehe beispielsweise Stazione Sperimentale Del Sughero Tempio Pausanio, ANTONIO PES, "UN ULTERIORE CONTRIBUTO ALLA CONOSCENZA DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEL SUGHERO AL FINI DEL SUO IMPIEGO IN ENOGLOGIA", Estratto dal n. 12 de 1 "Enotecnico" 1977, 2. Auflage, ASSOCIAZIONE ENOTECNICI ITALIANI, Sezione italiana dell'Union Internationale des Oenologues, Viale Murillo, 17-20149 Milano).

Aufgrund nunmehr gesicherter Untersuchungen (siehe STAZIONE SPERIMENTALE DEL SUGHERO, Settore Chimico-Tecnologico, TEMPIO PAUSANIO, COLLANA TECNOLOGICA, Nr. 13, ANTONIO PES, Criteri di scelta dei turaccioli di sughero per l'imbottigliamento di vini pregiati, SAS-SARI TIP. GALLIZZI, 1980) ist es zum Erhalt einer Langzeit-Abdichtwirkung eines Korken im Flaschenhals erforderlich, daß etwa 300 g wasserabweisende Substanz (nachstehend einfach mit "Fettsäure" als dem typischen Hauptbestand bezeichnet) pro Liter vom Korken im Flaschenhals eingenommenem Volumen vorhanden sein

müssen, und zwar vor allem im Bereich der dem Wein zugekehrten Korkseite. Mit einem solchen Fettsäuregehalt im im Flaschenhals komprimierten Korken läßt sich ein Durchnässen auch über jahrelange Lagerung hinweg zuverlässig verhindern. Dieser Wert kann durch entsprechende Wahl des Korkkompressionsgrades und des daraus resultierenden Anpreßdruckes, also durch entsprechende Wahl des Verhältnisses von Durchmesser des Korken vor dem Verkorken zum Flaschenhalsdurchmesser theoretisch stets erreicht werden. In der Praxis existieren aber Grenzen. Bestehende Abfüllanlagen können häufig Korken nur bis 25 mm Durchmesser verarbeiten. Die Flaschenhalsdurchmesser liegen im allgemeinen bei 18 bis 20 mm und erweitern sich konisch um weitere 1 bis 2 mm in 40 mm Tiefe (= der typischen Korklänge). Es besteht daher eine technisch bedingte Obergrenze für den maximal erreichbaren Korkkompressionsgrad. Außerdem ist auch von der Flasche her eine Obergrenze für den maximal zulässigen Korkkompressionsgrad im Flaschenhals vorhanden, da bei zu hohen Kompressionsgraden der sich beim Verkorken momentan aufbauende Innendruck nicht wieder abbauen kann und damit zu einem Zu-Bruch-Gehen der Flasche führt. Bestimmte Flaschenformen, speziell die Boxbeutelform, sind hier besonders empfindlich.

Wegen der technisch bedingten Obergrenze für den maximal zulässigen Korkkompressionsgrad im Flaschenhals lassen sich die erwähnten 300 g Fettsäure pro Liter vom Korken im Flaschenhals eingenommenem Volumen und damit eine zuverlässige Langzeitdichtwirkung nur mit höher qualitativen Korken erreichen. Hochqualitativ bedeutet hier Kork aus einer langsam gewachsenen Korkrinde mit ca. 2mm Jahresringabstand, entsprechend feiner Zellstruktur und höherem Gewicht. Geringwertigere Korkqualitäten stammen aus rascher gewachsenen Korkrinden mit dementsprechend größeren Jahresringabstand, gröberer Zellstruktur und kleinerem Gewicht. Andererseits ist die Fettsäure unabhängig vom spezifischen Gewicht des Korkens stets mit etwa 57,5 % im Korken vorhanden, dieses bedeutet einen höheren Kompressionsgrad für einen geringwertigen Korken als für einen hochwertigen Korken, um auf die 300 g Fettsäure pro Liter vom Kork im Flaschenhals eingenommenem Volumen zu kommen.

Um nun auch geringerwertige Korkqualitäten für Langzeitlagerung von Flaschenweinen und dergleichen heranziehen zu können, liegt es nahe, den Fettsäuregehalt durch eine entsprechende Imprägnierung zu erhöhen. Selbstverständlich müßte dabei eine solche Imprägnierung mit

wäßrige Lösungen abweisenden Substanzen erfolgen, die hinsichtlich ihrer Dichtungswirkung und hinsichtlich ihrer Verträglichkeit für das Abfüllgut mit den im Korken von Natur aus vorhandenen wäßrigen Lösungen abweisenden Substanzen vergleichbar oder mit diesen identisch sind. Von dieser Imprägnierung muß also verlangt werden, daß sie nicht-flüchtig, nahrungsmittelrechtlich unbedenklich, geschmacklos und geruchlos ist und auch in keine chemische Reaktion mit dem Abfüllgut tritt, deren Ergebnisse Verbindungen wären, die diese Verträglichkeitsanforderungen nicht erfüllten.

Leider hat sich der Kork bisher allen einschlägigen Tränkverfahren erfolgreich widersetzt. Eine Imprägnierung konnte nur auf der Oberfläche oder in allenfalls oberflächennahen, nur Bruchteile eines Millimeters betragenden Zonen erreicht werden. Dementsprechend konnte mit einer solchen Oberflächenimprägnierung bisher auch keine nennenswerte Verbesserung der Abdichtwirkung eines Korkens auf der Flasche erreicht werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Imprägnierungsverfahren bereitzustellen, mit dem ein Flaschenkork zuverlässig bis zu jeder gewünschten Tiefe im gewünschten Ausmaß mit solchen Substanzen imprägniert werden kann.

Gemäß der Erfindung ist diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Korken vor dem Imprägnierungsschritt auf ihren zu imprägnierenden Flächen einer positiven oder negativen Gleichstromentladung oder einer Wechselstrom-Koronaentladung ausgesetzt werden.

Ein solcherart vorbehandelter Kork nimmt, wie gefunden wurde, überraschenderweise die betroffenen Imprägnierungsmittel an, und zwar bis zur jeweils gewünschten Tiefe, die sich über Dauer und Stärke der Koronaentladung, Länge der Imprägnierungsdauer und Viskosität der Imprägnierungsmittel steuern läßt.

Ersichtlich reicht es im Interesse einer Minimierung des Imprägnierungsmitelesatzes aus, wenn die Korken nur auf der dem Abfüllgut später zugewandten Seite imprägniert werden.

Die Koronaentladung darf selbstverständlich nicht so weit getrieben werden, daß die elektrische Durchschlagfestigkeit des Korken überschritten wird. Spannungsdurchschläge würden die Korkstruktur zerstören.

Zweckmäßige Betriebsspannungswerte für die Koronaentladung sind bis zu 500 kV, insbesondere 20 bis 40 kV, vorteilhaft bei 25 bis 31 kV. Ein bevorzugter Wert ist 28 kV.

Im Interesse einer großflächig gleichmäßigen Behandlung empfiehlt sich eine Koronaentladungselektrode in Stab- oder Gitterform, unter der z. B. ein Förderband mit darauf angeordneten Korken durchläuft. Ein Anblasen der Korken während der

Koronaentladung in deren Einflußbereich ver gleichmäßig die Wirkung auf die Korkoberflächen noch weiter. Der Abstand der Elektrode von der zu behandelnden Korkfläche wird zweckmäßig auf bis zu 150 mm, insbesondere 2 bis 60 mm, vorteilhaft 5 bis 30 mm, eingestellt, wobei größere Elektrodenabstände höheren Koronabetriebsspannungen zugeordnet sind und umgekehrt, um sicherzustellen, daß Spannungsüberschläge vermieden werden. Eine bis zu 30 s lange, insbesondere bis zu 16 s lange und vorzugsweise 2 bis 8 s lange Behandlung der Korkfläche mit einer Koronaentladung hat sich als befriedigend erwiesen. Dabei sind längere Behandlungszeiten niedrigeren Koronabetriebsspannungen und höheren spezifischen Korkgewichten zugeordnet und umgekehrt.

Zu lange Behandlungszeiten sind teils unwirtschaftlich, teils führen sie zu einer so starken Strukturveränderung des Korken, daß dieser das Imprägnierungsmittel, insbesondere ein niedrig viskoses Imprägnierungsmittel, wie ein Schwamm aufzusaugen beginnt und in seinem Inneren vollständig versickern läßt. Wie gefunden wurde, liegen optimale Werte für die Imprägnierungstiefe und der damit verknüpften Anreicherung an wäßrigen Lösungen abweisenden Substanzen bis zu dieser Tiefe zwischen 1 und 4 mm, vorzugsweise zwischen 2 und 3 mm.

Besonders gute Ergebnisse erreicht man bei Arbeiten mit einer Wechselstromkoronaentladung. Geeignete Betriebsfrequenzen sind bis zu 500 kHz, insbesondere 50 Hz bis 50 kHz, vorzugsweise 15 bis 25 kHz, vorteilhaft 18 bis 22 kHz.

Bevorzugt erfolgt der Imprägnierungsschritt im unmittelbaren Anschluß, da die durch die Koronaentladung bedingte Strukturveränderung in etwa eins bis zwei Wochen wieder verschwindet (bei Anfassen der Korken etc. sogar recht rasch) und der Kork in seinen nicht-imprägnierbaren Zustand zurückkehrt.

Die Imprägnierung erfolgt vorzugsweise mit wenigstens einer der nachstehenden Substanzen, nämlich mit

-im Korken von Natur aus vorkommenden gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in gegebenenfalls veresterter oder verseifter Form,

-primären Alkoholen mit 20 bis 26 Kohlenstoffatomen und Alkanen mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen und

-natürlichen und synthetischen Ölen und Fetten und Silikonölen und -fetten, z. B. Dimethylpolysiloxane, (einschließlich Emulsionen hiervon) mit ein-

em Schmelzpunkt unter 90 °C und einer kinematischen Viskosität bis zu 30 000 mm²/s, insbesondere von 50 bis 700 mm²/s, vorteilhaft von 100 bis 350 mm²/s, bei Imprägnierungstemperaturen.

Die Imprägnierungstemperaturen sind durch den Schmelzpunkt des jeweiligen Imprägnierungsmittel und die jeweils gewünschte Viskosität bestimmt.

Die Korken werden unmittelbar nach ihrer Koronaentladungsbehandlung vorzugsweise 2 bis 60 Sekunden lang, insbesondere 5 bis 30 Sekunden lang, im Tauch- oder Sprühverfahren imprägniert, wobei höhere Viskositätswerte der Imprägnierungsflüssigkeit längeren Imprägnierungszeiten zugeordnet sind, und umgekehrt. Durch Imprägnieren bei erhöhtem Druck lassen sich die Imprägnierungszeiten verkürzen.

Nach der Imprägnierung erfolgt zweckmäßig noch ein Trockenvorgang an Luft bei erhöhter Temperatur vorteilhaft bei 40 °C oder weniger.

Für Korken mit geringeren spezifischen Gewichten empfiehlt es sich, die Verfahrensschritte Aussetzen einer Koronaentladung, Imprägnieren und Trocknen wenigstens einmal zu wiederholen, um die erforderliche Anreicherung mit wäßrigen Lösungen abweisenden Substanzen auch hier zu erreichen.

Es sei bemerkt, daß häufig Gleitmittel bei der Verkorkung von Flaschen in Abfüllanlagen eingesetzt werden, um den hohen Arbeitgeschwindigkeiten von beispielsweise 15 000 pro Stunde, Rechnung tragen zu können. Da Gleitmittel auf Silikonbasis ebenfalls wasserabstoßende Substanzen sind, können sie ebenfalls zu Imprägnierungszwecken herangezogen werden, eine besondere Behandlung mit einem Gleitmittel kann hier entfallen.

Ansprüche

1. Verfahren zum dichtwirkungsverbessernden Imprägnieren von Flaschenkorken mit wäßrigen Lösungen, insbesondere Wein und Spirituosen, abweisenden Substanzen, die hinsichtlich ihrer Dichtungswirkung und hinsichtlich ihrer Verträglichkeit für das Abfüllgut mit den im Korken von Natur aus vorhandenen wäßrigen Lösungen abweisenden Substanzen vergleichbar oder mit diesen identisch sind,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

die Korken vor dem Imprägnierungsschritt auf ihren zu imprägnierenden Flächen einer positiven oder negativen Gleichstromkoronaentladung oder einer Wechselstromkoronaentladung ausgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

die Betriebsspannung der Koronaentladung auf bis zu 500 kV, insbesondere 20 bis 40 kV, vorteilhaft 25 bis 31 kV und vorzugsweise auf 28 kV eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

mit einer Koronaentladungselektrode in Stab- oder Gitterform gearbeitet wird und dabei vorzugsweise die zu behandelnden Korken während der Koronaentladung angeblasen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

der Abstand der Elektrode von der zu behandelnden Korkfläche auf bis zu 150 mm, insbesondere 2 bis 60 mm, vorteilhaft 5 bis 30 mm, eingestellt wird, wobei größere Elektrodenabstände höheren Korona-Betriebsspannungen zugeordnet sind, und umgekehrt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

die zu behandelnde Korkfläche der Koronaentladung bis zu 30 Sekunden lang, insbesondere bis zu 16 Sekunden lang, vorzugsweise 2 bis 8 Sekunden lang, ausgesetzt wird, wobei längere Behandlungszeiten niedrigeren Korona-Betriebsspannungen und höheren spezifischen Korkgewichten zugeordnet sind, und umgekehrt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

im Falle einer Wechselstromkoronaentladung die Betriebsfrequenz der Koronaentladung auf bis zu 500 kHz, insbesondere 50 Hz bis 50 kHz, vorteilhaft 15 bis 25 kHz, vorzugsweise 18 bis 22 kHz, eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

der anschließende Imprägnierungsschritt ausgeführt wird mit wenigstens einer der nachstehenden Substanzen, nämlich mit

-im Korken von Natur aus vorkommenden gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in gegebenenfalls veresterter oder verseifter Form,

-primären Alkoholen mit 20 bis 26 Kohlenstoffatomen und Alkanen mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen und

-natürlichen und synthetischen Ölen und Fetten und Silikonölen und -fetten, z. B. Dimethylpolysiloxane, (einschließlich Emulsionen hiervon) mit einem Schmelzpunkt von unter 90 °C und einer kinematischen Viskosität von bis zu 30 000 mm²/sec., insbesondere von 50 bis 700 mm²/sec., vorteilhaft von 100 bis 350 mm²/sec., bei Imprägnierungstemperaturen.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

bei erhöhtem Druck imprägniert wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

die Korken unmittelbar nach ihrer Koronaentladungsbehandlung 2 bis 60 Sekunden lang, insbesondere 5 bis 30 Sekunden lang, im Tauch- oder Sprühverfahren imprägniert werden, wobei höhere Viskositätswerte der Imprägnierungsflüssigkeit längeren Imprägnierungszeiten zugeordnet sind, und umgekehrt.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

nach der Imprägnierung eine Trocknung in Luft bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 40 °C oder weniger durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch **gekennzeichnet**, daß

die Verfahrensschritte Aussetzen einer Koronaentladung, Imprägnieren und Trocknen bei Korken mit geringeren spezifischen Gewichten wenigstens einmal wiederholt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 6104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	DE-A-1 642 204 (E. STAUDT) * Seite 3, Zeilen 8-13; Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 2; Seite 7, Zeile 17 - Seite 8, Zeile 20; Ansprüche *	1,7-10	B 27 K 7/00 H 01 T 19/00 H 01 T 19/04														
A	DE-A-1 642 178 (GRUNZWEIG & HARTMANN) * Seite 9, Zeile 18 - Seite 11, Zeile 4; Ansprüche *	1,7															
A	DD-A- 213 878 (BAUAKADEMIE DER D.D.R.) * Insgesamt *	1-6															
A	US-A-3 489 895 (H.J. HOLLBERG) * Spalte 1, Zeilen 28-62; Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 23; Spalte 6, Zeile 41 - Spalte 7, Zeile 17; Ansprüche *	1-5															
A	GB-A-2 114 377 (K. KALWAR) * Seite 1, Zeilen 82-114; Ansprüche *	1-6															
A	EP-A-0 125 851 (PERSONAL PRODUCTS CO.) * Seite 2, Zeilen 26-35; Proben 1,2 *	1-6															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-08-1986	Prüfer FLETCHER A.S.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A technologischer Hintergrund		O nichtschriftliche Offenbarung		P Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A technologischer Hintergrund																	
O nichtschriftliche Offenbarung																	
P Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	