



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 420 999 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89118205.7**

51 Int. Cl.⁵: **B27K 7/00**

22 Anmeldetag: **30.09.89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: **Bousser, Charles**
5, rue des Prières Sarry
F-51000 Chalons-Sur-Marne(FR)
Erfinder: **Duteriza, Jean-Charles**
8, rue Louise
F-91230 Montgeron(FR)
Erfinder: **Hagen, Marc**
28, rue de la Gravière Housen
F-68000 Colmar(FR)

54 Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen.

Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Phase oder Reinigungsphase die Korke, besonders unter Umrühren, bei Umgebungstemperatur in einer alkalischen wäßrigen Lösung behandelt, die eine Mischung aus Natriumhydroxid, Natriumsilikat und Wasserstoffperoxid enthält, daß man die Korke in einer zweiten Phase oder Ruhephase bei einer Temperatur in der Größenordnung von 40 bis 80 °C trocknet und daß man die Korke in einer dritten Phase oder Desinfektionsphase mittels einer im Gleichgewicht befindlichen sauren wäßrigen Lösung behandelt, die eine Mischung aus Essig- und Peressigsäure sowie Wasserstoffperoxid enthält, wobei auf diese dritte Phase eine abschließende Trocknungsphase folgt.

EP 0 420 999 A1

VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON KORKSTOPFEN

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen.

Das bei Önologen und Flaschenabfüllern wohlbekannte Problem mit der Bezeichnung "Korkgeschmack" verursacht jedes Jahr Verluste, die mehr als 1 % der Gesamtweinerzeugung betragen können, die also erheblich sind.

Unter dieser Bezeichnung "Korkgeschmack" versteht man alle Geschmacksfehler des Weins, die unterschiedlichen Ursprungs sein können. Man konnte jedoch feststellen, daß diese Probleme auf der einen Seite häufig auf das Waschen der Korke mit chlorhaltigen Produkten und auf der anderen Seite auf die Anwesenheit oder Entstehung von Mikroorganismen im Korkmaterial zurückzuführen waren, die entweder bereits im Kork vorhanden waren, oder im Laufe der späteren Behandlungsphasen auftraten.

Um den nachteiligen Einfluß der im Kork angesiedelten Mikrobenflora auf das Getränk auszuschalten, insbesondere auf in Flaschen abgefüllten Wein, hat es sich eingebürgert, die Korke vor der Benutzung einer Desinfektion zu unterziehen; diese besteht traditionell im Eintauchen der Korke in eine Natriumhypochloritlösung. Diese Behandlung erfolgt zumeist direkt beim Hersteller.

Die vorgenannte Behandlung gestattet durchaus eine zufriedenstellende Desinfektion des Korks, wenn man an das bakterizide und sporentötende Wirkungsspektrum denkt, wie es von Hypochloriten bekannt ist, aber es wurde nachgewiesen, daß dies eine Freisetzung von Chlor mit sich brachte, die in Anwesenheit der im Kork vorhandenen Polyphenole und/oder Tannine zur Freisetzung von solchen Verbindungen wie beispielsweise Trichloranisol führte, worin bestimmte Fachleute den wesentlichen Faktor sehen, der für den "Korkgeschmack" verantwortlich ist.

Aus diesem Grunde hat man versucht, die Hypochlorite durch andere Desinfektionsmittel mit ähnlicher Wirkung, jedoch ungiftiger Art, zu ersetzen, die für die Behandlung der für die Flaschenabfüllung bestimmten Korke eingesetzt werden können.

Parallel zu den vorerwähnten Problemen will die Industrie über Korke verfügen, deren Aussehen möglichst angenehm ist und die in jedem Falle fleckfrei sind; aus diesem Grunde haben es sich die Lieferanten zur Gewohnheit gemacht, die Korke einer Entfärbung zu unterziehen, worauf ggf. eine Neufärbung entsprechend der in jeder Region üblichen Gebräuche erfolgt. In Anbetracht der wohlbekannten Entfärbungseigenschaften von Natriumhypochlorit findet diese Behandlung derzeit gleichzeitig mit der Desinfektion statt.

Diese Zwänge machen ganz deutlich, daß man, um das Natriumhypochlorit bei der Behandlung von Korken ersetzen zu können, ein ungiftiges Produkt auswählen muß, welches nicht nur über ein sehr breites mikrobizides Spektrum, sondern auch über intensive Oxidationseigenschaften verfügt, um die angestrebte Bleichung herbeizuführen.

Von den untersuchten Produkten kam nur der Einsatz von Wasserstoffperoxid oder von Peressigsäure in Betracht; die bis heute vorgeschlagenen Behandlungsverfahren waren jedoch hauptsächlich wegen des wenig angenehmen Aussehens der so hergestellten Korke nicht zufriedenstellend, und das klassische Hypochloritverfahren ist daher heute noch weitgehend in Gebrauch.

Um das Aussehen der der Industrie angebotenen Korke zu verbessern, hatte man sich im übrigen angewöhnt, die mit Natriumhypochlorit behandelten Korke eine Lösung auf Oxalsäuregrundlage durchlaufen zu lassen; Hauptfunktion dieser Behandlung war es, die an der Oberfläche der Korke vorhandenen Flecke zu entfernen (ziegelrote Flecke mit hohem Tannin- und Eisenanteil) und somit das Aussehen der Korke zu verbessern.

Nun kann jedoch eine solche Behandlung deswegen nicht mehr angewandt werden, weil Oxalsäure inzwischen unter die toxischen Substanzen eingereiht wird.

Demzufolge ist es unbedingt erforderlich, ein Verfahren zur Behandlung der Korke zu schaffen, welches aufgrund seiner Art einerseits an die Stelle der Hypochlorite und andererseits an die Stelle der Oxalsäurebehandlung treten kann.

Zu diesem Zweck hat man natürlich daran gedacht, der Bleich- und Desinfektionsbehandlung eine Oberflächendelignifizierung vorzuschalten und zu diesem Zweck ein alkalisches Reagens einzusetzen, insbesondere Soda, wobei es sich um ein bekanntes Ligninlösungsmittel handelt, welches seit vielen Jahrzehnten besonders im Rahmen der Papierherstellung verwendet wird. Die Versuche, die man zu diesem Zweck durchgeführt hat, fielen jedoch nicht zufriedenstellend aus.

Die vorliegende Erfindung hat den Zweck, diese vorerwähnten Schwierigkeiten zu beseitigen, indem sie ein Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen ohne Hypochlorit vorschlägt, womit die Bildung von Anisolverbindungen vermieden werden kann und gleichzeitig eine nahezu vollständige Vernichtung sämtlicher Mikrobenkeime stattfindet, so daß man Produkte erzielt, bei denen es nicht zur Entwicklung eines "Korkgeschmacks" kommen kann, und die aufgrund ihrer Beschaffenheit gleichzeitig die Bleichung der Korke und die Unterdrückung brauner Flecken an der Oberfläche verhin-

dem und ein feines, gleichmäßiges und ansehnliches Oberflächengefüge bewirken.

Gemäß der Erfindung ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man die Korke in einer ersten Phase oder Reinigungsphase insbesondere unter Umrühren bei Umgebungstemperatur mittels einer alkalischen wäßrigen Lösung behandelt, die eine Mischung aus Natriumhydroxid, Natriumsilikat und Wasserstoffperoxid enthält, während in einer zweiten Phase oder Ruhephase die Korke bei einer Temperatur in der Größenordnung von 40 bis 80 °C getrocknet und in einer dritten Phase oder Desinfektionsphase mittels einer im Gleichgewicht befindlichen sauren wäßrigen Lösung, die eine Mischung aus Essig- und Peressigsäure sowie Wasserstoffperoxid enthält, behandelt werden, wobei auf diese dritte Phase eine abschließende Trocknungsphase folgt.

Nach einem anderen Merkmal der Erfindung wird die dritte Phase bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C angewandt.

Bei Anwendung der ersten Phase dieses Verfahrens ist die gleichzeitige Behandlung mit den drei Komponenten wesentlich: Tatsächlich kommt es zu einem Synergismus zwischen der Wirkung der Natronlauge, womit das Lignin oberflächlich gelöst und somit die ästhetischen Fehler des Korks ausgeschaltet werden können, und der gleichzeitigen Wirkung von Natriumsilikat und Wasserstoffperoxid; im übrigen besteht die Möglichkeit, den Bleichungsgrad der Korke je nach Bedarf zu variieren, ebenso aber auch die Eigenschaften des eingesetzten Korkmaterials, indem man auf das Verhältnis NaOH / Na₂SiO₃ Einfluß nimmt.

Die auf diese Reinigungsphase folgende Ruhephase ist ebenfalls von großer Bedeutung, und zwar besonders aus zwei Gründen: Tatsächlich bewirkt der Anstieg der Temperatur einerseits eine Aktivierung des Wasserstoffperoxids, die eine Einleitung der Desinfektion der Korke gestattet, und begünstigt andererseits den Abbau des Natriumsilikats in Form von Siliciumoxid zur Unterstützung der Entfärbung der Korke und zur Herbeiführung eines Oberflächengefüges, welches dem von Velours mit besonders angenehmem Griff gleicht.

Wie bereits angeführt, können sich die relativen Anteile der verschiedenen Bestandteile der Reinigungslösung entsprechend dem gewünschten Bleichungsgrad ändern; es hat sich jedoch gezeigt, daß man besonders befriedigende Ergebnisse durch Verwendung einer Lösung erzielt, die, ausgedrückt in einem gewichtsanalytischen Prozentsatz, ca. 1 bis 5 Gew.-% Natriumhydroxid (50 %-ig), 2 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat (50 %-ig) und 15 bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid (35 %-ig) enthält.

Für den zuletzt genannten Bestandteil kann man beispielsweise die Verbindung einsetzen, die

im Handel unter der Bezeichnung "P3-OXONIA" (eingetragenes Warenzeichen) vertrieben wird.

Die Erfahrung hat im übrigen gezeigt, daß die Kontaktzeit zwischen Korken und Reinigungslösung unter Umrühren in der Größenordnung von 30 Minuten liegen muß und daß auf diese Behandlung eine ebenfalls 30 Minuten dauernde Ruhezeit bei 80 °C eintreten muß.

Außerdem ist auch die besondere Wahl des Desinfektionsmittels für die dritte Phase der Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung ihrerseits von wesentlicher Bedeutung. Tatsächlich hat die Erfahrung weitgehend gezeigt, daß das Wasserstoffperoxid unter annehmbaren Arbeitsbedingungen (Temperatur und Konzentration) allein nicht geeignet war, eine ausreichende Vernichtung sämtlicher Mikrobenkeime zu bewirken, während Peressigsäure aufgrund ihrer Instabilität und ihrer Fähigkeit, Sauerstoff freizusetzen, nicht allein in unstabiler Lösung verwendet werden konnte.

Aus diesem Grunde enthält die wäßrige Desinfektionslösung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einen gewichtsanalytischen Prozentsatz von ca. 2 bis 5 % der handelsüblichen Lösung mit der Bezeichnung "P3-OXONIA ACTIF" (eingetragenes Warenzeichen).

Damit diese Lösung mit möglichst hohem Wirkungsgrad eingesetzt werden kann, ist es natürlich unabdinglich, jede Spur von Alkalität von den Korken nach der Reinigungsbehandlung zu entfernen und somit vor Anwendung der Desinfektionslösung eine Spülung von mehreren Minuten Dauer vorzusehen.

Um eine maximale Desinfektionswirkung zu erzielen, konnte beobachtet werden, daß die Korke unter Umrühren mit der Desinfektionslösung während eines Zeitraums von ca. 15 bis 30 Minuten und bei einer Temperatur nicht über 40 °C in Kontakt gebracht werden mußten.

Auf diesen Vorgang kann ggf. eine Färbung folgen, bevor die Korke etwa 30 Minuten bis 1 Stunde in einer oder zwei Stufen bei 80 °C getrocknet werden. Diese sind dann für den Einsatz bei der Abfüllung von Weinen und anderen Getränken in Flaschen bereit.

Das oben beschriebene Verfahren kann natürlich in jeder Art von Vorrichtung verwendet werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu sprengen. Man wählt jedoch für die wäßrige Reinigungslösung sowie für die wäßrige Desinfektionslösung vorzugsweise Edelstahlbehälter, um Korrosionsprobleme möglichst weitgehend zu begrenzen.

Im übrigen ist es, um "Flughefe" zu unterdrücken und deren Anwesenheit im Wein auszuschließen, besonders vorteilhaft, die zu behandelnden Korke (im allgemeinen in Gruppen von 10 bis 20.000 Stück) in zylindrische Gittertrommeln für horizontale Rotation einzu legen, bevor man sie

nacheinander mit den verschiedenen Behandlungslösungen in Berührung bringt; der Einsatz einer derartigen Vorrichtung erlaubt gleichzeitig die Verbesserung und die Verstärkung des Kontakts zwischen den Korken und den verschiedenen Lösungen.

Die charakteristischen Merkmale des Verfahrens, welches Gegenstand der Erfindung ist, werden weiter unten im einzelnen unter Bezugnahme auf das obige Anwendungsbeispiel beschrieben:

Eine Partie von 15.000 Korken ist in eine zylindrische Gittertrommel eingelegt worden.

Diese Korken wurden 30 Minuten lang bei Umgebungstemperatur in einer Lösung eingetaucht und gedreht, die folgende gewichtsanalytische Prozentsätze enthielt:

- 1,2 % 50 %ige Natronlauge,
- 19 % "P3-OXONIA" (eingetragenes Warenzeichen) (Wasserstoffperoxid 35 %ig,
- 2 % 50 %iges Natriummetasilikat.

Anschließend ließ man die Korken 2 Minuten lang abtropfen, und danach wurden sie 30 Minuten lang bei 80 °C getrocknet. Danach wurden sie 2 Minuten lang gespült.

Anschließend wurde die Trommel neuerlich in Umdrehung versetzt und die Korken wurden 15 Minuten lang bei Umgebungstemperatur in einer 3 %igen Lösung von "P3-OXONIA ACTIF" (eingetragenes Warenzeichen) eingeweicht. Auf diese Behandlung folgte eine 20-minütige Vortrocknung bei 80 °C und dann ein Trockenvorgang bei 80 °C während 40 Minuten.

Auf diese Weise erzielte man Korken, deren Aussehen völlig zufriedenstellend war.

Ansprüche

1.) Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Phase oder Reinigungsphase insbesondere unter Umrühren die Korken bei Umgebungstemperatur in einer alkalischen wäßrigen Lösung behandelt, die eine Mischung aus Natriumhydroxid, Natriumsilikat und Wasserstoffperoxid enthält, während man in einer zweiten Phase oder Ruhephase die Korken bei einer Temperatur in der Größenordnung von 40 bis 80 °C trocknet und in einer dritten Phase oder Desinfektionsphase die Korken mittels einer im Gleichgewicht befindlichen sauren wäßrigen Lösung behandelt, die eine Mischung aus Essig- und Peressigsäure sowie Wasserstoffperoxid enthält, wobei auf diese dritte Phase eine abschließende Trocknungsphase folgt.

2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Phase bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C angewandt wird.

3.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet, daß der Desinfektionsphase eine Spülphase vorausgeht.

4.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Reinigungslösung einen gewichtsanalytischen Prozentsatz von 1 bis 5 Gew.-% 50 %igen Natriumhydroxids, 2 bis 10 Gew.-% 50 %igen Natriumsilikats und 15 bis 25 Gew.-% 35 %igen Wasserstoffperoxids enthält.

5.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korken für ca. 30 Minuten unter Umrühren mit der wäßrigen Reinigungslösung in Kontakt hält.

6.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korken vor Anwendung der Desinfektionsphase ca. 30 Minuten lang trocknet.

7.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Desinfektionslösung einen gewichtsanalytischen Prozentsatz von ca. 2 bis 5 % der Lösung enthält, die unter der Bezeichnung "P3-OXONIA ACTIF" (eingetragenes Warenzeichen) vertrieben wird.

8.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korken während ca. 15 bis 30 Minuten unter Umrühren mit der wäßrigen Desinfektionslösung in Kontakt hält.

9.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Reinigungslösung sowie die wäßrige Desinfektionslösung in Edelstahlbehälter einbringt.

10.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu behandelnden Korken in horizontal rotierende zylindrische Gittertrommeln einlegt und nacheinander mit verschiedenen Behandlungslösungen in Kontakt bringt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 8205

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| E | FR-A-2 635 292 (HENKEL FRANCE S.A.) * Ansprüche * ---- | 1-10 | B 27 K 7/00 |
| A | FR-A-2 569 369 (MONTEFLUOS SpA) * Seite 3, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 20; Beispiele; Ansprüche * ---- | 1-10 | |
| A | DE-A-2 536 617 (HENKEL & CIE GmbH) * Seite 1, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 15; Ansprüche * ---- | 1,2,7 | |
| A | EP-A-0 322 650 (INTEROX CHIMICA SpA) * Seite 2, Zeile 3 - Seite 3, Zeile 49; Seite 4, Zeilen 7-21; Beispiele 1-3; Ansprüche * ----- | 1,4 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | B 27 K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 22-05-1990 | Prüfer FLETCHER A. S. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P/8403)