

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de Agosto de 2008 (07.08.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/092982 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C12G 1/10 (2006.01) C12H 1/00 (2006.01)
B01D 61/24 (2006.01)

Mari Fe [ES/ES]; Instituto de Ciencia y Tecnología de
Polímeros, C/ Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/070011

(22) Fecha de presentación internacional:
28 de Enero de 2008 (28.01.2008)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200700293 2 de Febrero de 2007 (02.02.2007) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006
Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): GUZMÁN
PEROTE, Julio [ES/ES]; Instituto de Ciencia y Tec-
nología de Polímeros, C/ Juan de la Cierva 3, E-28006
Madrid (ES). TIEMBLO MAGRO, Pilar [ES/ES];
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C/ Juan de
la Cierva 3, E-28006 Madrid (ES). LAGUNA HERAS,

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivin-
dicaciones y para ser republicada si se reciben modifica-
ciones

(54) Title: REDUCTION OF VOLATILE ACIDITY IN HYDROALCOHOLIC LIQUIDS FOR FOOD USE

(54) Título: REDUCCIÓN DE ACIDEZ VOLÁTIL EN LIQUIDOS HIDROALCOHÓLICOS DE USO ALIMENTARIO

(57) Abstract: The method described reduces the content of acetic acid and optionally of ethyl acetate by a dialysis process. The membrane features eliminate said substances in short time periods and without energy consumption. The system includes a device substantially comprising two stainless steel chambers separated by a membrane. The design of the membrane is the most appropriate for selective elimination of acetic acid and ethyl acetate because of the rapid diffusion thereof, while the more useful compounds in hydroalcoholic beverages (organic acids, sugars, polyphenols, etc) diffuse more slowly because of their greater molecular size. Also the systems does not require the use of potential gradients prohibited by legislation, such as pressure gradients.

(57) Resumen: El procedimiento descrito permite reducir el contenido de ácido acético y eventualmente de acetato de etilo mediante un proceso de diálisis. las características de la membrana permiten la eliminación de dichas sustancias en cortos periodos de tiempo y sin requerimiento energético. el sistema incorpora un dispositivo que consta esencialmente de dos cámaras de acero inoxidable separadas por una membrana. el diseño de la membrana es el más apropiado para la eliminación selectiva del ácido acético y del acetato de etilo por su rápida difusión, mientras que los compuestos de mayor interés presentes en las bebidas hidroalcohólicas (ácidos orgánicos, azúcares, polifenoles, etc.) se difunden muy lentamente debido a su mayor tamaño molecular. el sistema además no requiere la aplicación de gradientes de potencial prohibidos por la legislación, como por ejemplo gradientes de presión.

WO 2008/092982 A1

TITULO

REDUCCIÓN DE ACIDEZ VOLÁTIL EN LIQUIDOS HIDROALCOHÓLICOS
DE USO ALIMENTARIO

5 SECTOR

Industria vinícola (Producción)

Alimentario (Utilización)

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Hoy en día, el avance de las técnicas enológicas y la higiene en las bodegas ha traído consigo una reducción casi total de sustancias indeseables en los vinos producidos. Sin embargo, existen sustancias que se producen esencialmente durante el proceso de fermentación y cuya presencia aún no ha sido demostrado que sea beneficiosa para la calidad del producto final. Entre ellas ocupa un lugar importante el

15 ácido acético y su derivado el acetato de etilo, cuya presencia en proporciones relativamente pequeñas (> 1 gramo/litro en el caso del ácido acético) produce un grave deterioro en la calidad de los vinos que lo contienen. Desde tiempo inmemorial el exceso de ácido acético y de acetato de etilo en los vinos ha sido la causa del llamado “picado acético” que ha ocasionado, especialmente en el pasado, innumerables pérdidas

20 económicas.

Los vinos, en general, contienen después de la fermentación una cantidad de ácido acético variable entre 0.1 y 0.4 gramos/litro, y su presencia en estas proporciones es inevitable (referencia Emile Peynaud, Enología Práctica, Ed. Mundiprensa Libros,1999) puesto que va intrínsecamente unida a la fermentación alcohólica. Su

25 concentración será mayor o menor según la clase de levadura que sea utilizada, la sanidad de la uva, la temperatura de fermentación, etc., y al mismo tiempo va incrementándose con la crianza como consecuencia de la aireación de los vinos y la subsiguiente acción de las bacterias acéticas, siempre presentes en los ambientes de bodega. Las legislaciones vigentes en distintos países permiten un contenido máximo

30 en ácido acético del orden de 1 gramo/litro y, por tanto, los vinos con contenidos superiores se consideran no aptos para el consumo, siendo necesario destinarlos a destilación.

A pesar de los grandes avances en materia enológica, no existe una manera aceptable para la reducción de la acidez volátil en vinos (acético y acetato de etilo) mediante el uso de técnicas físicas convencionales. La destilación con vacío no es efectiva para la reducción de ácido acético debido al alto punto de ebullición de éste. La
5 disminución del contenido de la acidez volátil que posee un vino se puede conseguir, a fecha de hoy, solamente por un método: mezclándolo con otro de acidez volátil menor. Esto supone un riesgo y ello puede desencadenar la aparición de una actividad microbiana indeseable que conduce a un contenido en ácido acético más elevado de lo normal.

10 Cuando el vino supera una acidez volátil de 0.7 g/l se usa una práctica que combina dos técnicas conjuntas: ósmosis inversa y resinas de intercambio aniónico. Una patente concedida en 1954 (US2682468 EE.UU. Process of treating wines) propone el intercambio de aniones en vino como sistema de reducción de ácido acético; el método implica un contacto directo entre el vino y las resinas, y el mismo texto señala que hay
15 una pérdida sustancial de aromas. Existe una referencia de membranas de intercambio catiónico "*Ph modification of Cynthiana wine using cationic exchange*", Walker T, Morris J, Threlfall R, Main G, Journal of Agricultural and food chemistry, 50(22) 6346, 2002).

En 1994 otra patente en EEUU (Apparatus and method for removing
20 compounds from a solution nº US 5,480,665) propugna un medio efectivo para la reducción de ácido acético y acetato de etilo y que no altera la composición ni el carácter de los vinos tratados. El proceso consiste en la separación temporal del vino, mediante osmosis inversa, de un permeato incoloro constituido por agua, alcohol y acidez volátil y un retentato que contiene las demás sustancias que dan color , sabor y
25 carácter al vino. Dicho permeato pasa a través de una serie de resinas de cambio iónico que separan el ácido acético del agua y del alcohol, los cuales se combinan de nuevo con el retentato continuando el proceso hasta que el nivel de ácido acético se ha reducido al nivel deseado. Estudios del proceso han sido realizados por diferentes entidades con resultados satisfactorios pero también argumentan que dada la
30 complejidad del proceso el tratamiento debe estar limitado a la reducción de ácido acético en exceso con ciertas pautas a seguir como son: que las resinas de adsorción deben ser de tipo base débil, que sólo puede ser tratada una mínima parte del vino, etc.

El procedimiento obliga a la utilización de elevadas presiones y de productos químicos que indudablemente pueden contribuir al deterioro de un producto tan delicado como el vino. Este procedimiento, según nuestra información, aunque está permitido en EEUU, Suiza y Australia, está prohibido por la legislación de la Unión Europea y antes deberá incorporarse como práctica admitida en la OIV (Groupe d'Experts sur le Technologie du Vin) donde está en plena discusión.

Existen otros procesos, de eficacia difícil de valorar, que emplean la ósmosis en lugar de la diálisis (Process and plant for the separation of undesirable substances from alimentary liquids, in particular from wine. (Número de publicación EP1412063 / US2003235640)). Otros procesos, de menor eficacia que el aquí descrito, además de empelar varias etapas, implican la adición de hidróxido sódico o bicarbonato (Process and apparatus for wine treatment to reduce its contents of volatile acidity. (Número de publicación EP1481051/ US2004197439)).

15 DESCRICIÓN DE LA INVENCION

- Breve Descripción de la invención:

La técnica que se describe a continuación permite reducir, en líquidos hidroalcohólicos como vino, sidra, etc para consumo humano, el contenido de ácido acético y eventualmente de acetato de etilo en cortos periodos de tiempo y sin la aplicación de gradientes de potencial no permitidos por la legislación, como por ejemplo gradientes de presión.

Se trata de una separación por diálisis a través de una membrana, donde el único potencial del proceso es el gradiente de concentración. La estructura de la membrana permite que exista un flujo inicial rápido de ácido acético, seguido de uno algo más lento de acetato de etilo, y finalmente, temporalmente muy alejado, el flujo del resto de especies presentes en este tipo de bebidas: ácidos de mayor tamaño molecular, polifenoles, azúcares,etc. Esta peculiar distribución del flujo de cada una de las especies a través de la membrana hace posible eliminar un mínimo del 25% del ácido acético sin eliminación detectable por Cromatografía HPLC o Espectroscopia Ultravioleta de otras especies presentes.

- Descripción detallada de las Figuras

Figura 1: Dispositivo empleado en el ejemplo expuesto en el apartado 5

Figura 2: Valores de pH y de la absorbancia de la banda UV a 201 nm medidos en alícuotas obtenidas de la cámara dializadora para el vino de muestra (símbolos sólidos) y para la disolución patrón de 0.6g/l de ácido acético (símbolos abiertos),. La absorbancia de la banda a 201 nm. es proporcional a la concentración de ácido acético en el vino en el tramo I, no siendo proporcional en el tramo II. Tramo (I): El pH decrece rápidamente a medida que el ácido acético equilibra su concentración a ambos lados de la membrana, la absorción UV de la banda de 201 nm aumenta de forma semejante en el experimento con disolución patrón y con vino de muestra. La banda rayada representa la ralentización de la disminución de pH. Tramo II: El pH no se modifica, la banda de absorción a 201 nm sigue aumentando para el vino de muestra y se estabiliza para la disolución patrón.

Figura 3: Valores de pH y de la absorbancia de la banda UV a 201 nm medidos en alícuotas obtenidas de la cámara dializadora en función del tiempo para el vino de muestra +0.5gr/l de ácido acético (símbolos sólidos) y para la disolución patrón de 1g/l de ácido acético (símbolos abiertos),. La absorbancia de la banda a 201 nm es proporcional a la concentración de ácido acético en el tramo I no siendo proporcional en el tramo II. Tramo (I): El pH decrece rápidamente a medida que el ácido acético equilibra su concentración a ambos lados de la membrana, la absorción UV de la banda de 201 nm. aumenta de forma semejante en el experimento con disolución patrón y con vino de muestra. La banda rayada representa la ralentización de la disminución de pH. Tramo (II): El pH no se modifica, la banda de absorción a 201 nm. sigue aumentando para el vino de muestra y se estabiliza para la disolución patrón.

- Descripción detallada de la invención:

El dispositivo utilizado (figura 1), consiste en dos cámaras de acero inoxidable, en una se introduce la bebida hidroalcohólica (vino, cerveza, sidra, sus derivados y sus derivados parcialmente desalcoholizados) que se desea desacidificar, cámara a la que se llamará A a partir de ahora y en la otra la disolución hidroalcohólica de igual concentración en alcohol que la bebida, es decir, la disolución dializadora (Cámara B). Estas cámaras se unen mediante una pieza central donde se inserta la membrana utilizada para la diálisis. Las tres piezas se ensamblan mediante una brida especial realizando un cierre estanco en todo el sistema. Cada cámara tiene dos orificios de salida; en la cámara A uno se emplea para introducir la muestra y en la cámara B para la

extracción de alícuotas o sustitución de la disolución dializadora. El orificio restante se emplea para introducir un agitador mecánico para que la concentración en cada cámara sea homogénea y no se produzcan gradientes de concentración dentro de la propia cámara.

5 La pieza central (o disco) consta de dos partes: una, la parte externa que con dos juntas tóricas hace cierre estanco entre las dos cámaras, y la parte interior, que es donde se inserta la membrana capaz de reducir la concentración de ácido acético. Dicha membrana se coloca entre dos rejillas para mantenerla estirada mientras se cierra todo el sistema. Esta parte que contiene la membrana hace cierre con la pieza central del set-up
10 mediante las correspondientes juntas tóricas y unos tornillos que dan estanqueidad a la parte interior que contiene la membrana.

La estructura de la membrana será de tipo Teflón con espesor comercial de 175 μm que sea suficientemente tortuosa y con un diámetro de poro comprendido entre 0,5 y 1 μm . para permitir la separación efectiva del ácido acético (y el acetato de etilo en menor medida) de todo el resto de especies contenidas en la disolución. Se ensayaron
15 membranas de otros materiales como policarbonato con diferentes diámetros de poro que no funcionaron adecuadamente

Se han realizado pruebas de estanqueidad del equipo con resultados óptimos que nos permiten asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

20 La utilización del dispositivo es como sigue: en la cámara A se coloca la bebida hidroalcohólica cuya acidez volátil se desea reducir, mientras que en la cámara B se coloca disolución dializadora adecuada según el uso; en general será una disolución hidroalcohólica de igual concentración que la de la bebida y en caso de bebidas el etanol habrá de ser vínico, apto para el consumo humano. Desde el momento en que ambas
25 cámaras han sido llenadas comienza el transporte neto de especies desde la bebida hacia la disolución dializadora, siendo el flujo de las especies pequeñas (fundamentalmente ácido acético) considerablemente más rápido que el de las especies de mayor tamaño. El análisis del flujo de cada especie en la etapa de calibrado indica el momento en que ha de detenerse el proceso, siendo este momento caracterizado por un reducción
30 considerable de la concentración de ácido acético en la cámara de bebida y la ausencia de variación detectable por Espectroscopia UV y por HPLC de concentración del resto de especies.

El momento óptimo de detención del proceso se caracteriza mediante un calibrado previo. En este calibrado se extraen alícuotas de la cámara B, que se analizan mediante Espectroscopia UV y por HPLC, y alícuotas de la cámara A que se analizan mediante detección de acidez volátil.

- 5 Es importante resaltar, por otra parte, que los mismos experimentos realizados sin agitación, condujeron prácticamente a los mismos resultados, lo que indica que no existen gradientes de concentración de acético durante el proceso en las dos cámaras , debido simplemente al elevado coeficiente de difusión del ácido acético tanto en el vino como en la mezcla hidroalcohólica
- 10 El transporte a través de la membrana se ha estudiado por cuatro métodos complementarios: espectroscopia ultravioleta, determinación de pH, HPLC y valoración de la acidez volátil. Las tres primeras técnicas se aplican sobre la disolución dializadora y la cuarta sobre el vino. A continuación se muestran dos ejemplos de realización de invención.
- 15 La primera técnica se emplea del siguiente modo: el ácido acético tiene, en su espectro ultravioleta, una banda a 201 nm., que es la que se va a emplear para determinar la concentración de ácido acético en la cámara B. Cuando en la cámara A sólo hay disolución hidroalcohólica patrón, al alcanzarse el equilibrio de concentración entre las dos cámaras se observará un valor constante en la absorción UV de esta banda. El caso
- 20 del vino es muy distinto, pues en su composición existen multitud de compuestos que absorben en las proximidades de 201 nm, de modo que a partir de un cierto momento se observa una deformación e intensificación de esta banda, debida al paso de otros compuestos desde la cámara A hasta la B.
- La valoración de pH no es capaz de discriminar unos compuestos de otros, sin embargo
- 25 indica claramente el momento en que el equilibrio en acidez entre cámaras se alcanza.
- El análisis por HPLC de las alícuotas nos indica la presencia o ausencia en la cámara B de otros compuestos distintos de ácido acético, incluyendo aquellos que no supongan modificación del espectro ultravioleta o del pH.
- Finalmente la acidez volátil es una técnica que se emplea en enología rutinariamente y
- 30 practicada sobre el vino de la cámara A al finalizar el experimento informará de la reducción efectiva de este parámetro tras el tratamiento.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE INVENCIÓN

Ejemplo 1: Con agitación, vino de muestra con acidez del 0.55g/l. Calibrado efectuado con disolución hidroalcohólica al 13% y con 0.6g/l de ácido acético.

Determinación del ácido acético en la disolución dializadora por espectroscopia UV:

Como puede verse en la figura 2 , durante las primeras 72 h el flujo originado desde la disolución patrón de ácido acético y desde el vino es igual dentro de error experimental. Técnicas analíticas de detección (HPLC) confirman el flujo en ese intervalo de tiempo (0-72 h) exclusivamente de ácido acético y de pequeñas cantidades de acetato de etilo. A partir de 72 h, sin embargo, se detecta por Espectroscopia UV y por HPLC la presencia de otras especies propias del vino. El momento óptimo de detención del proceso de separación aparece marcado en la gráfica.

Determinación del pH en la disolución dializadora: En la figura 2 se muestra la evolución con el tiempo del pH en la disolución dializadora cuando en la cámara A hay una concentración de 0.6 g/l en disolución y cuando hay vino de muestra. Como se ve en la gráfica en las primeras 50 h el pH llega a un mínimo en el que se estabiliza, lo que coincide razonablemente con el *plateau* de concentración de ácido acético que se observa en la disolución patrón por espectroscopia UV.

Ejemplo 2: Con agitación, vino de muestra con acidez del 0.55g/l al que se le ha añadido 0.5 g/l de ácido acético. Calibrado efectuado con disolución hidroalcohólica al 13% y con 1g/l de ácido acético

Determinación del ácido acético en la disolución dializadora por espectroscopia UV:

Al añadir más ácido acético en la cámara A, los resultados son muy semejantes al caso anterior; se observa la disminución del pH tanto al emplear disolución patrón de ácido acético como al emplear vino acidificado, y del mismo modo se observa, en el estudio de la intensidad de la banda a 201 nm, el *plateau* cuando se emplea disolución patrón y la continua progresión de esa banda al emplear vino de muestra acidificado.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo reductor de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas caracterizado por comprender

5 a) Una cámara, receptáculo o depósito de material que no altere la composición de la solución como por ejemplo acero inoxidable, en una se introduce la solución o bebida hidroalcohólica que se desea desacidificar (Cámara A).

b) Una cámara, receptáculo o depósitos de material que no altere la composición de la solución donde se introduce otra disolución hidroalcohólica de igual concentración en alcohol que la bebida, es decir, la disolución dializadora (Cámara B)

10 c) Una comunicación entre a) y b) separado, por una membrana porosa y no densa para la diálisis del ácido acético y

d) Un sistema de recarga de a) y b)

e) Opcionalmente a) y b) pueden incluir un dispositivo de mezcla para evitar gradientes internos

15 pudiendo funcionar las cámaras A y B en discontinuo o en continuo, en el segundo caso con un flujo dado.

2. Dispositivo reductor de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas según la reivindicación 1 caracterizado por ser a) y b) dos cámaras estancas de acero inoxidable, de modo que a) dispone de un orificio de salida y otro de entrada para introducir la bebida o solución a desacidificar y la b) dispone de otro orificio para extracción o sustitución de la solución dializadora, ambas cámaras están separadas por c) una pieza central donde se inserta la membrana utilizada para la diálisis, fijada entre dos rejillas mediante dos juntas tóricas y ensamblada mediante una brida especial realizando un cierre estanco en todo el dispositivo.

3. Dispositivo reductor de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas según la reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque la estructura de la membrana en c) sea de tipo Teflón con espesor 175 μm , sea suficientemente tortuosa y con un diámetro de poro comprendido entre 0,5 y 1 μm . para permitir la separación efectiva del ácido acético (y el acetato de etilo en menor medida) de todo el resto de especies contenidas en la disolución.

30

4. Dispositivo reductor de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas según la reivindicación 3 caracterizado porque la estructura de la membrana de lugar a un flujo de ácido acético (y en menor medida acetato de etilo) temporalmente muy alejado del flujo del resto de especies presentes en este tipo de bebidas: ácidos de mayor tamaño molecular, como polifenoles, azúcares, eliminándose el 25% del ácido acético en periodos de tiempo inferiores a la mitad del tiempo necesario para que se detecten el resto de especies.

5. Procedimiento de reducción de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas caracterizado por emplear el dispositivo de las reivindicaciones 1 a 4 utilizando un gradiente de concentración.

6. Procedimiento de reducción de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas según la reivindicación 5 caracterizado por emplear una membrana poliméricas según la reivindicación 4 que permite que el flujo a través de la membrana originado por el gradiente de concentraciones elimine un mínimo del 25% del ácido acético sin eliminación detectable por Cromatografía HPLC o Espectroscopia Ultravioleta de especies de tamaño molecular superior al ácido acético, salvo el acetato de etilo.

7. Procedimiento de reducción de la acidez volátil en soluciones hidroalcohólicas según la reivindicación 5 y 6 caracterizado por concluir cuando, a partir del calibrado efectuado con disoluciones patrón, se observe que la disminución de pH. se ralentiza por debajo de 2/3 unidades de pH./hora en el dispositivo de las reivindicaciones 1.

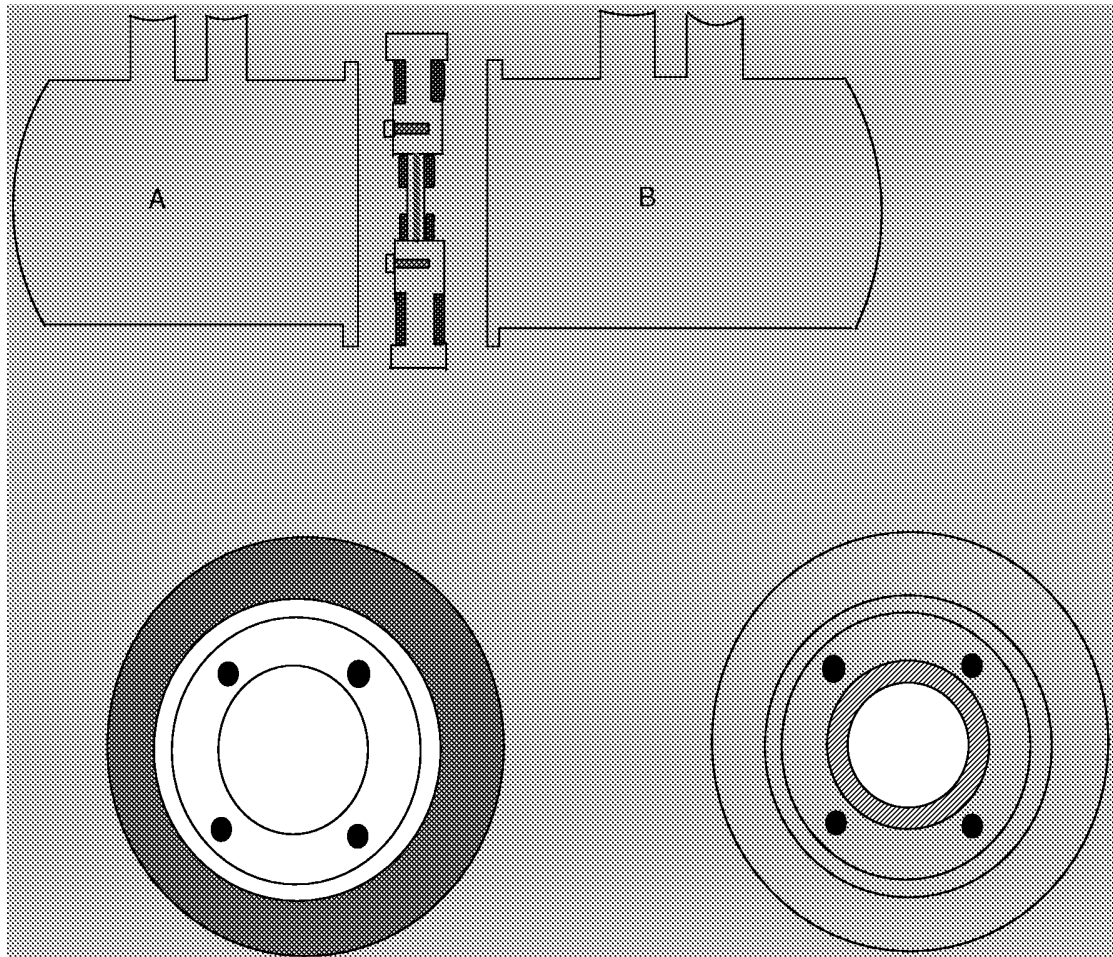


Figura 1

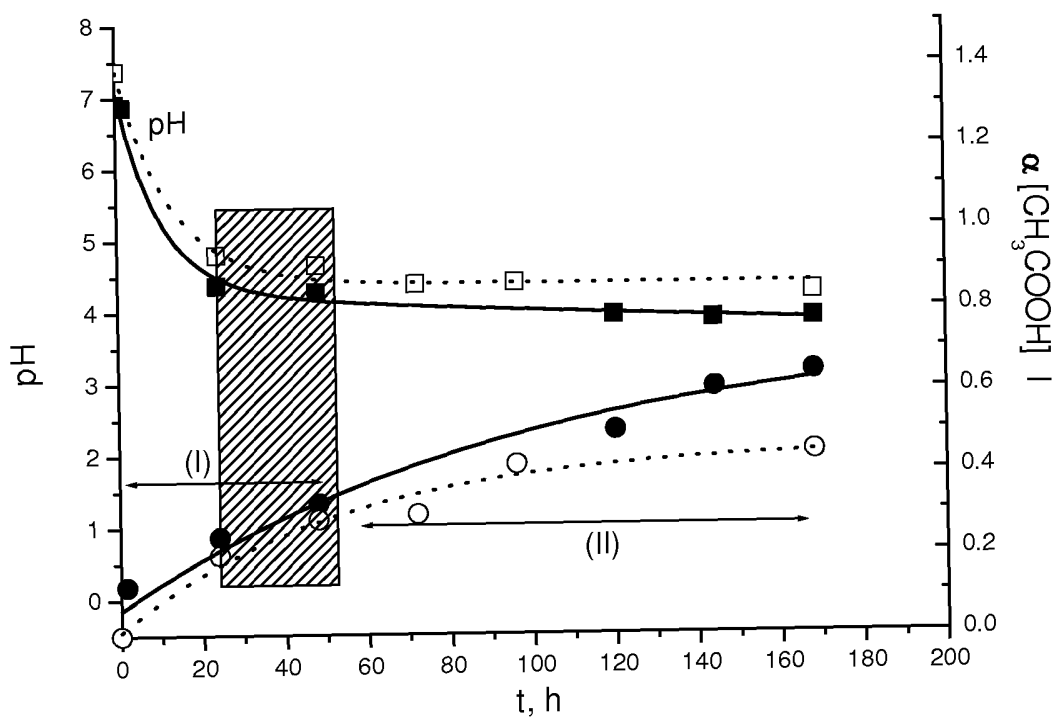


Figura 2

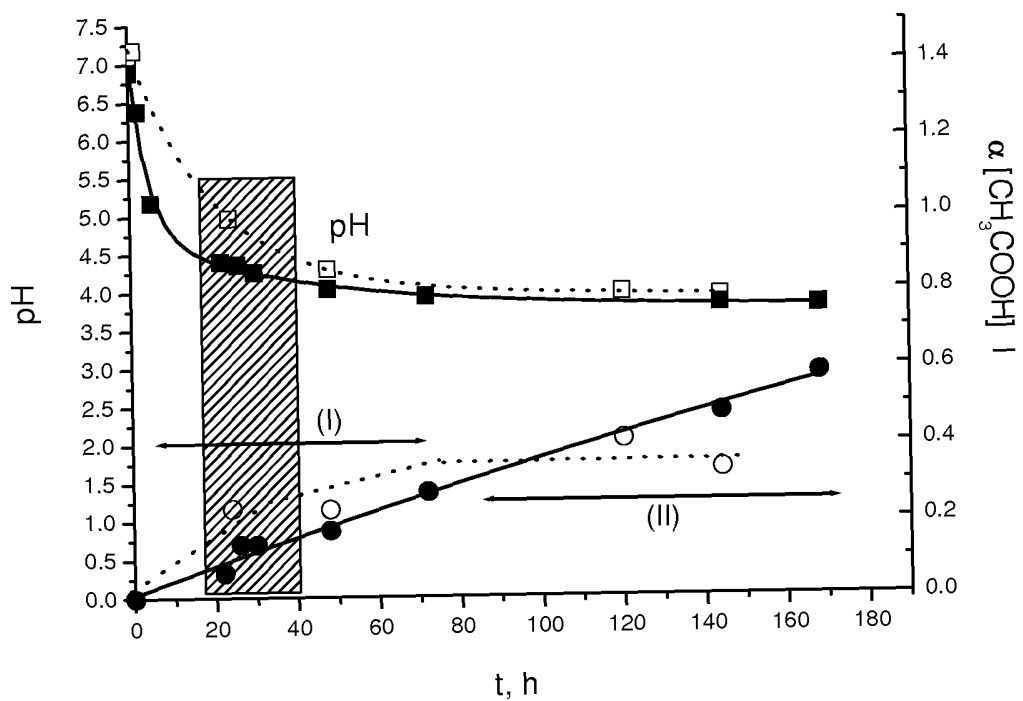


Figura 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2008/070011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12G, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,XPESP,TXT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2236582T T3 (ENOLOGICA VASON SRL) 28.04.2004, column 3, line 55 - column 4, line 61;	1
Y	figure 1.	2-7
Y	ES 8102186 A1 (AZKO NV) 01.04.1981, pages 9-10; page 21.	2-7
X	US 6419829 B2 (SPECTRUM LABORATORIES INC) 16.07.2002, column 3, line 60 - column 5, line 53.	1-2
X	WO 93/22036 A1 (TYGOLA PTY.LTD) 11.11.1993, page 3, lines 1-13; page 5, lines 12-14; example 3.	5-7
A	US 5382364 A (W.L.GORE & ASSOCIATES,INC.) 17.01.1995, column 2, line 15 - column 3, line 20.	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search

19 May 2008 (19.05.2008)

Date of mailing of the international search report

(04/06/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

A. Rúa Agute

Telephone No. +34 91 349 8518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2008/070011

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2123053T T3 (VINOVAION, INC.) 22.02.1995, page 2, lines 20-50; figure 2.	1-7
A	US 2004197439 A1 (FATUTTO et al.) 07.10.2004, paragraphs [16-24]; figure 1.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2008/070011

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2236582 T	16.07.2005	ITVI 20010161	31.01.2003
		WO 03011440 A	13.02.2003
		US 2003235640 A	25.12.2003
		US 6913776 B	05.07.2005
		EP 1412063 AB	28.04.2004
		NZ 530484 A	28.05.2004
		ZA 200400457 A	12.10.2004
		DE 60202481 T	29.12.2005
		29.12.2005	
ES 8102186 A	01.04.1981	PT 71369 A	01.07.1980
		AR 219872 A	15.09.1980
		BE 883829 A	01.10.1980
		LU 82522 A	24.10.1980
		IE 49608 B	30.10.1985
		IE 801189 L	15.12.1980
		SE 8004406 A	16.12.1980
		SE 8004406 L	16.12.1980
		DK 254480 A	16.12.1980
		DK 150494 B	09.03.1987
		DK 150494 C	11.01.1988
		NO 801752 A	16.12.1980
		FI 801774 A	16.12.1980
		FI 71573 B	10.10.1986
		FI 71573 C	19.01.1987
		NL 8003366 A	17.12.1980
		AU 5928680 A	18.12.1980
		EP 0021247 AB	07.01.1981
		FR 2459281 AB	09.01.1981
		BR 8003668 A	13.01.1981
		DE 7925389 U	15.01.1981
		DE 2924283 BC	22.01.1981
		GB 2054644 AB	18.02.1981
		JP 56023885 A	06.03.1981
		JP 58001913 B	13.01.1983
		JP 1168404 C	30.09.1983
		PL 224967 A	13.03.1981
		PL 131593 B	31.12.1984
		DE 2936164 A	19.03.1981
		DE 2943518 AC	30.04.1981
		ZA 8003347 A	27.05.1981
		DE 3009828 AC	01.10.1981
		DD 151471 A	21.10.1981
		ES 8201202 A	01.03.1982
CA 1138799 A	04.01.1983		
YU 157780 A	28.02.1983		
AT 2797 T	15.04.1983		
CS 222174 B	27.05.1983		
AU 530103 B	30.06.1983		
AT 312380 A	15.03.1984		
MX 6551 E	10.07.1985		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2008/070011

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		SU 1194284 A US 4581236 A IT 1148259 B	23.11.1985 08.04.1986 26.11.1986
US 6419829 B	16.07.2002	WO 9933949 A CA 2315741 A AU 2204399 A EP 1044261 A US 6162360 A US 2001006158 A	08.07.1999 08.07.1999 19.07.1999 18.10.2000 19.12.2000 05.07.2001
WO 9322036 A	11.11.1993	ZA 9303062 A AU 4255993 A US 5817359 A DZ 1687 A	10.11.1993 29.11.1993 06.10.1998 17.02.2002
US 5382364 A	17.01.1995	WO 9308257 A CA 2119898 AC AU 2892592 A EP 0609339 AB AU 654410 B JP 7500283 T DE 69209309 T	29.04.1993 29.04.1993 21.05.1993 10.08.1994 03.11.1994 12.01.1995 19.09.1996
ES 2123053 T	01.01.1999	WO 9323151 A CA 2135305 AC AU 4231993 A ZA 9303213 A EP 0639105 AB AU 661912 B BG 99165 A HU 70805 A HU 219319 B US 5480665 A AT 171390 T DE 69321229 T DK 639105 T BG 62318 B	25.11.1993 25.11.1993 13.12.1993 14.06.1994 22.02.1995 10.08.1995 28.08.1995 28.11.1995 28.03.2001 02.01.1996 15.10.1998 18.02.1999 14.06.1999 31.08.1999
US 2004197439 A	07.10.2004	WO 03074650 A AU 2002247963 A EP 1481051 A	12.09.2003 16.09.2003 01.12.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070011

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12G 1/10 (2006.01)

B01D 61/24 (2006.01)

C12H 1/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 2008/070011

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C12G, B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,XPESP,TXT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2236582T T3 (ENOLOGICA VASON SRL) 28.04.2004, columna 3, línea 55 - columna 4, línea 61;	1
Y	figura 1.	2-7
Y	ES 8102186 A1 (AZKO NV) 01.04.1981, páginas 9-10; página 21.	2-7
X	US 6419829 B2 (SPECTRUM LABORATORIES INC) 16.07.2002, columna 3, línea 60 - columna 5, línea 53.	1-2
X	WO 93/22036 A1 (TYGOLA PTY.LTD) 11.11.1993, página 3, líneas 1-13; página 5, líneas 12-14; ejemplo 3.	5-7
A	US 5382364 A (W.L.GORE & ASSOCIATES,INC.) 17.01.1995, columna 2, línea 15 - columna 3, línea 20.	1-7

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

19 Mayo 2008 (19.05.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

04 de Junio de 2008 (04/06/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Rúa Aguete

Nº de teléfono +34 91 349 8518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2008/070011

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	ES 2123053T T3 (VINOVAION, INC.) 22.02.1995, página 2, líneas 20-50; figura 2.	1-7
A	US 2004197439 A1 (FATUTTO et al.) 07.10.2004, párrafos [16-24]; figura 1.	1-7

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2008/070011

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2236582 T	16.07.2005	ITVI 20010161	31.01.2003
		WO 03011440 A	13.02.2003
		US 2003235640 A	25.12.2003
		US 6913776 B	05.07.2005
		EP 1412063 AB	28.04.2004
		NZ 530484 A	28.05.2004
		ZA 200400457 A	12.10.2004
		DE 60202481 T	29.12.2005
			29.12.2005
ES 8102186 A	01.04.1981	PT 71369 A	01.07.1980
		AR 219872 A	15.09.1980
		BE 883829 A	01.10.1980
		LU 82522 A	24.10.1980
		IE 49608 B	30.10.1985
		IE 801189 L	15.12.1980
		SE 8004406 A	16.12.1980
		SE 8004406 L	16.12.1980
		DK 254480 A	16.12.1980
		DK 150494 B	09.03.1987
		DK 150494 C	11.01.1988
		NO 801752 A	16.12.1980
		FI 801774 A	16.12.1980
		FI 71573 B	10.10.1986
		FI 71573 C	19.01.1987
		NL 8003366 A	17.12.1980
		AU 5928680 A	18.12.1980
		EP 0021247 AB	07.01.1981
		FR 2459281 AB	09.01.1981
		BR 8003668 A	13.01.1981
		DE 7925389 U	15.01.1981
		DE 2924283 BC	22.01.1981
		GB 2054644 AB	18.02.1981
		JP 56023885 A	06.03.1981
		JP 58001913 B	13.01.1983
		JP 1168404 C	30.09.1983
		PL 224967 A	13.03.1981
		PL 131593 B	31.12.1984
		DE 2936164 A	19.03.1981
		DE 2943518 AC	30.04.1981
		ZA 8003347 A	27.05.1981
		DE 3009828 AC	01.10.1981
		DD 151471 A	21.10.1981
		ES 8201202 A	01.03.1982
		CA 1138799 A	04.01.1983
		YU 157780 A	28.02.1983
		AT 2797 T	15.04.1983
		CS 222174 B	27.05.1983
		AU 530103 B	30.06.1983
		AT 312380 A	15.03.1984
MX 6551 E	10.07.1985		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2008/070011

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
		SU 1194284 A US 4581236 A IT 1148259 B	23.11.1985 08.04.1986 26.11.1986
US 6419829 B	16.07.2002	WO 9933949 A CA 2315741 A AU 2204399 A EP 1044261 A US 6162360 A US 2001006158 A	08.07.1999 08.07.1999 19.07.1999 18.10.2000 19.12.2000 05.07.2001
WO 9322036 A	11.11.1993	ZA 9303062 A AU 4255993 A US 5817359 A DZ 1687 A	10.11.1993 29.11.1993 06.10.1998 17.02.2002
US 5382364 A	17.01.1995	WO 9308257 A CA 2119898 AC AU 2892592 A EP 0609339 AB AU 654410 B JP 7500283 T DE 69209309 T	29.04.1993 29.04.1993 21.05.1993 10.08.1994 03.11.1994 12.01.1995 19.09.1996
ES 2123053 T	01.01.1999	WO 9323151 A CA 2135305 AC AU 4231993 A ZA 9303213 A EP 0639105 AB AU 661912 B BG 99165 A HU 70805 A HU 219319 B US 5480665 A AT 171390 T DE 69321229 T DK 639105 T BG 62318 B	25.11.1993 25.11.1993 13.12.1993 14.06.1994 22.02.1995 10.08.1995 28.08.1995 28.11.1995 28.03.2001 02.01.1996 15.10.1998 18.02.1999 14.06.1999 31.08.1999
US 2004197439 A	07.10.2004	WO 03074650 A AU 2002247963 A EP 1481051 A	12.09.2003 16.09.2003 01.12.2004

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2008/070011

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C12G 1/10 (2006.01)

B01D 61/24 (2006.01)

C12H 1/00 (2006.01)