

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 936 730

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 08 05568

⑤1 Int Cl⁸ : B 27 K 7/00 (2006.01), B 67 B 1/03

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.10.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.04.10 Bulletin 10/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE LA ROCHELLE Eta-
blissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BELGHIT ABDELHAMID, ALLAF
KARIM et GALAL ABDULLA.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE LA ROCHELLE Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : NOVAGRAAF IP.

⑤4 PROCÉDE D'EXTRACTION DE MOLECULES AROMATIQUES INDESIRABLES DU LIEGE PAR UN
TRAITEMENT THERMO-HYDRO-MECANIQUE DE DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC)
EVENTUELLEMENT SOUS FORME SUCCESSIVE (EDS).

⑤7 La présente invention se rapporte à un procédé d'ex-
traction de molécules aromatiques du liège, responsables
du « goût de bouchon », par un traitement thermo-hydro-
mécanique par détente instantanée contrôlée DIC réalisée
éventuellement sous une forme successive (EDS). Elle con-
cerne également les produits issus du liège obtenus par ce
procédé.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un liège dé-
barrassé de ses molécules aromatiques indésirables, en
particulier les molécules chlorées comme le 2,4,6-trichlo-
roanisole (TCA) responsable du « goût de bouchon », tout
en préservant ses propriétés mécaniques.

FR 2 936 730 - A1



**PROCEDE D'EXTRACTION DE MOLECULES AROMATIQUES INDESIRABLES
DU LIEGE PAR UN TRAITEMENT THERMO- HYDRO-MECANIQUE DE
DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC) EVENTUELLEMENT SOUS
FORME SUCCESSIVE (EDS)**

5

DESCRIPTION

Domaine technique

10 La présente invention concerne un procédé d'extraction de molécules aromatiques du liège, responsables du « goût de bouchon », par un traitement thermo-hydro-mécanique de détente instantanée contrôlée (DIC) éventuellement sous forme (EDS). Elle concerne également les produits issus du liège obtenus par ce procédé.

15 Le procédé de l'invention permet d'obtenir un liège débarrassé de ses molécules aromatiques indésirables, en particulier les molécules chlorées comme le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) responsable du « goût de bouchon », tout en préservant ses propriétés mécaniques.

20 Dans la description ci-dessous, les références entre crochets [] renvoient à la liste des références présentée à la fin du texte.

Etat de la technique

25 Le liège est un matériau vivant et naturel, extrait de l'écorce d'un chêne, *Quercus Suber*, que l'on trouve uniquement dans la partie occidentale du bassin méditerranéen.

Le liège est un produit de faible densité, antistatique, résiste relativement bien au feu, bon isolant thermique, acoustique et vibratoire, et résistant à l'eau grâce à la subérine qui imprègne les cellules. Il est souple et se décompose lentement.

30 Il sert traditionnellement à fabriquer des bouchons à vin, à champagne, etc. Plus de 80% de la production de liège mondiale est utilisée pour fermer les bouteilles.

En effet, ses propriétés notamment de légèreté, d'imperméabilité aux liquides et aux gaz, de résistance à l'usure, de flexibilité, de compressibilité et un

extraordinaire pouvoir d'élasticité font de lui le matériau idéal pour étanchéifier les bouteilles de vins et de champagne.

Les 45% de subérine qu'il contient rendent le liège imperméable aux liquides et aux gaz.

5 Le « goût de bouchon » est un terme assez large décrivant un groupe d'odeurs et de goûts indésirables trouvés dans une bouteille de vin. Il peut être défini comme une vague odeur de moisi ou de liège humide, plus ou moins intense, qui ne cède pas à l'aération du vin. Bien que des études aient prouvé que d'autres facteurs pouvaient être responsable des défauts (tonneaux de bois, conditions de stockage et de transport des bouchons et du vin), la responsabilité est imputée généralement et uniquement au liège.

10 Le « goût de bouchon » est essentiellement dû à la présence de 2,4,6-trichloroanisole (TCA). Dans quelques rares cas il peut également être dû à la présence de molécules similaires, chlorées ou bromées comme par exemple le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (2,3,4,6-TeCA), le pentachloroanisole (PCA) ou encore le 2,4,6-tribromoanisole (2,4,6-TBA). Le mécanisme est simple : une molécule rencontre une moisissure, des phénols, et des composés aromatiques. Ce sont des ingrédients existant à l'état naturel. Le chlore est partout, notamment dans les produits désinfectants, sur l'écorce du liège (en raison de la pollution), ou encore dans les insecticides passés sur le bois des palettes. Les phénols sont notamment à la base des arômes, des tannins et des couleurs dans le vin. Ainsi, ils jouent un rôle important dans la conservation organoleptique des vins rouges et sont responsables de sa couleur. En présence des moisissures, le chlore les attaque et se dégrade avec les phénols par des réactions chimiques en chaîne jusqu'à aboutir à des composés aromatiques chlorés comme les trichloroanisoles (TCA).

25 Depuis 1973, plusieurs recherches ont mis en évidence le rôle des trichloroanisoles (TCA) dans le processus de contamination des bouchons.

Il suffit d'une dose très faible de TCA pour que le vin sente le bouchon. Le seuil de détection par le nez humain des TCA est en effet de 4,6 nanogramme par litre. On estime qu'un bouchon est contaminé au-dessus de 4 ng/l.

30 Le « goût de bouchon » concerne 3 à 5 % des bouchons vendus dans le monde. Dans une étude menée en 2002, l'interprofession des vins de Bourgogne a constaté que 67% des vins dits « bouchonnés » étaient défectueux du fait du

bouchon et 8 % du fait de contaminations extérieures. De nouvelles techniques d'analyse permettent de différencier le type des chloroanisoles trouvés dans les vins à problèmes. Si c'est du 2,4,6-trichloroanisole, le bouchon est responsable car cette molécule est typique du liège. Si le contaminant est le 2,3,4,6-tétrachloroanisole, c'est l'atmosphère qui est en cause car cette molécule est familière du bois.

Le « goût de bouchon » a résisté à toutes les innovations technologiques menées depuis des décennies.

En 2004, le Centre National de Recherche Technologique (CNRT) Emballage-Conditionnement a recensé 7 procédés de traitement visant à réduire la présence de TCA dans les bouchons en liège [1].

Le procédé INOS II, mis en œuvre par la Société AMORIM, est un concept d'extraction hydrodynamique empêchant toute possibilité de rétention des polluants à l'intérieur des lenticelles. Ce système consiste à transformer les lenticelles du liège en micro-pompes grâce à un différentiel de pression préalablement défini. Ainsi, chaque lenticelle se remplit et se vide successivement tout en étant lavée en profondeur. Lorsqu'elle se vide, toutes les particules qu'elle contient sont expulsées. Simultanément, les substances solubles contenues dans le liège sont éliminées dans une solution dont le pouvoir solvant est identique ou supérieur à celui du vin.

Le procédé PROCESS TF99.9 est utilisé par la Société GANAU. TF99.9 signifie Taint Free 99,9 %, soit exempt de goût à 99,9 %. C'est un procédé de fabrication exclusivement mécanico-physique. GANAU utilise, sans produit chimique, les principales caractéristiques mécanico-physiques et les propriétés du liège pour éliminer dans leur très grande majorité les composés qui donnent le goût de bouchon.

La société Société M.A. Silva utilise le traitement à l'ozone-Maszone, pour laver et désinfecter les bouchons.

Le procédé Novozyme mis au point par la Société Lubosel, est basé sur l'utilisation de l'enzyme subérase dans le traitement de nettoyage des bouchons. Ce traitement associe 2 enzymes : Corkzyme pour neutraliser les agents de blanchiment (dégrade totalement le peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène), et

subérase, pour polymériser les phénols du liège et nettoyer les bouchons en présence d'eau et d'alcool à 40°C. L'alcool réduit la viscosité de l'eau et facilite la pénétration de l'enzyme dans les lenticelles.

La société Sabaté, un autre bouchonnier, s'est attaché à dissoudre les TCA, mais dans un fluide plus efficace que l'eau. Il s'agit d'un procédé utilisant le CO₂ supercritique. C'est une technique développée par le laboratoire des fluides du CEA (Commissariat à l'énergie atomique). L'idée est d'envoyer du gaz carbonique dans un autocuiseur contenant des plaques de liège soumises à la fois à une pression d'environ 100 bars et à une température de 40°C. Or, dans ces conditions, le CO₂ devient supercritique : c'est-à-dire qu'il est à la fois fluide et gazeux. Son état gazeux lui permet de pénétrer au plus profond des pores du liège, là où se nichent les TCA, et son état liquide lui permet de les dissoudre et de les emporter avec lui. Ensuite, le CO₂ chargé de TCA est ramené à une pression inférieure puis filtré, de façon que les TCA condensent et ne repartent pas dans le circuit d'extraction.

En dépit de résultats intéressants obtenus, ce procédé peut présenter un risque. Le risque potentiel d'un tel procédé peut être qu'en le soumettant à une telle pression et une telle température, on modifie la structure intime du bouchon, qu'on détruit par exemple la subérine. Cette molécule propre au liège lui assure son élasticité naturelle. Par ailleurs, le coût de production industrielle d'un tel procédé est élevé.

Les Sociétés Juvenal et Ollier utilisent un autre procédé appelé Dolphin pour extraire les principes volatils. Dans ce procédé, les bouchons sont passés au four à micro-ondes. En exposant les bouchons à un bombardement de micro-ondes, les micro-organismes sont tués jusqu'au cœur du bouchon et les TCA sont volatilisés. Il suffit ensuite d'aspirer et de filtrer les TCA volatilisés. Ce procédé ne nécessite pas de traitement chimique supplémentaire. Cependant, il est à noter que compte tenu de leur nature volatile, une fois volatilisés, les TCA peuvent se redéposer ailleurs.

Le procédé ROSA mis au point par la Société AMORIM, est basé sur une distillation par entraînement à vapeur contrôlée au cours de laquelle la vapeur et l'eau sous pression extraient les corps volatils des cellules de liège. Ce procédé

permet de réduire de 69 à 80 % le 2,4,6 -TCA. L'extraction des TCA avec cette méthode reste partielle et donc insuffisante.

Les alternatives aux procédés précités peuvent se résumer par la création d'une séparation entre le bouchon liège et le liquide de la bouteille.

5 Ainsi, la Société Sabaté propose les bouchons ALTEC. La technologie de ce bouchon industriel standardisé à base de liège, consiste en une fragmentation de la matière première liège en microparticules. Cette fragmentation permet de séparer, par densitomètre, la lignine de la subérine. Ainsi " purifié ", le liège sous forme de farine est alors mélangé à des polymères spécifiques qui renforcent son
10 élasticité naturelle et ses propriétés d'obturation. Un liant spécifique, sans agent plastifiant, permet de lier le tout.

La Société CORTEX propose un autre système de bouchage réalisé par l'assemblage d'un bouchon en liège et d'un élément en silicone qui se nomme préserveur. Quand le bouchon est positionné dans la bouteille, le préserveur
15 retrouve son volume initial (diamètre). Il vient ainsi former un joint contre le verre.

Une autre solution peut être de remplacer le liège par le synthétique ou encore par des capsules à vis. A ce jour, il existe trois grands groupes de bouchons en matière synthétique : les bouchons à base de polyéthylène (PE), de styrène-butadiène-styrène (SBS) et d'alcool éthyle vinyle (EVA).

20 L'utilisation de bouchons synthétiques ou de capsules peut éventuellement être envisagée pour des vins à consommation rapide.

Cependant, les bouchons synthétiques présentent quelques inconvénients. Ils ne sont pas aussi souples que le liège naturel et ne peuvent pas se dilater dans le col de la bouteille afin d'empêcher l'air d'entrer. Ainsi, au bout d'un an par
25 exemple, l'air entre et oxyde le vin.

Pour les capsules, le problème est différent. Les capsules ne laissent pas du tout passer l'air ce qui pose un problème inverse de l'oxydation : la réduction. Cette fois le vin, qui a besoin d'un peu d'oxygène pour ne pas former une combinaison puante entre les molécules de soufre et les arômes, en manque.

30 Au delà des considérations organoleptiques, il est important de noter que 85% des consommateurs français préfèrent une bouteille de vin bouchée liège. La présence d'un bouchon en liège est un gage de qualité de vin contenu dans la bouteille.

Malgré ces nombreuses innovations technologiques, le « goût de bouchon » est toujours d'actualité et continue à toucher la production vinicole mondiale entraînant des pertes annuelles importantes. Ces pertes étaient estimées à 540 millions d'euros pour 2004.

5 Il existe donc un réel besoin d'un procédé d'extraction des molécules aromatiques indésirables du liège responsables du « goût de bouchon », en particulier les molécules chlorées comme le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), palliant les défauts, limitations, inconvénients et obstacles de l'art antérieur.

10 Ainsi, il existe toujours un besoin réel d'un procédé d'extraction qui soit efficace, qui permette de préserver les propriétés mécaniques et organoleptiques du liège et qui, de surcroît, soit simple à mettre en œuvre et permette un gain de temps et de productivité et de ce fait un coût réduit de production.

Description de l'invention

15 La présente invention a précisément pour but de répondre à ce besoin en fournissant un procédé d'extraction de molécules aromatiques du liège responsables du « goût de bouchon », par un traitement thermo-hydro-mécanique par détente instantanée contrôlée DIC réalisée éventuellement sous forme successive (EDS) dans lequel on soumet le liège à au moins :

- 20 (a) une étape de chauffage et de mise sous pression de fluide pendant un temps t_R ; et
(b) une étape de détente brusque et rapide vers une pression réduite.

25 Dans le cadre de la présente invention le terme « liège » signifie le liège sous différentes formes comme par exemple de granulés, de concassés, de rondelles, de bouchons ou de planches. Il peut aussi signifier tout produit à base de liège.

Au sens de l'invention, un procédé thermo-hydro-mécanique signifie un procédé pouvant générer des changements dimensionnels d'un échantillon sous l'effet de la température et de pression de fluide tel que décrit dans la référence
30 [3].

La « pression de fluide » est généralement définie comme la pression exercée sur la surface sur laquelle le fluide repose, quand celui-ci est au repos.

Dans le cadre de l'invention, la « pression de fluide », signifie la pression d'entrée du fluide (vapeur d'eau par exemple) dans l'enceinte du réacteur [2].

Le procédé d'extraction (EDS) est fondé sur le principe de la détente instantanée contrôlée (DIC): il s'agit donc d'un traitement « haute température-
5 courte durée » suivie d'une chute abrupte de pression vers le vide [2,3].

Habituellement, l'ensemble du cycle : traitement « haute température-courte durée » suivie de chute abrupte de pression, dure moins d'une minute.

Le procédé EDS correspond à une succession de cycles DIC.

Plus particulièrement, il consiste à soumettre le produit à un traitement
10 thermique sous une pression donnée durant quelques dizaines de secondes. La pression et le chauffage dans l'étape (a) sont généralement assurés par la vapeur d'eau ; il est toutefois possible d'obtenir le chauffage par convection, conduction ou rayonnement (IR) voire par micro-ondes. La détente proprement dite est
15 obtenue par une communication très rapide (instantanée) de la chambre de traitement à un réservoir de volume nettement plus important et sous une pression du vide très poussé ; cette ouverture provoque une chute de pression et une auto-vaporisation au niveau du produit.

C'est en effet à l'étape (b), sous l'effet de la dépression vers le vide que la
20 structure moléculaire du produit traité est modifiée. Dans le cas du liège, cette modification peut se traduire par une expansion des pores du liège traité et une autovaporisation tout à fait adaptée à l'extraction des TCA tout en préservant les qualités mécaniques du liège.

Le procédé d'extraction par détentes successives (EDS) selon l'invention
25 présente l'avantage d'éviter la dégradation thermique des produits liège traités et de libérer « instantanément » les TCA et autres molécules volatiles.

Dans le procédé selon l'invention, l'étape (a) peut être réalisée sous une
pression de fluide inférieure à 10×10^5 Pa. La pression peut avantageusement
varier de 1×10^5 Pa à 6×10^5 Pa.

Le chauffage dans l'étape (a), peut être réalisé à une température allant de
30 100°C à 200°C .

Dans l'étape (a), le chauffage peut être réalisé par tout moyen connu de
l'homme du métier. Il peut avantageusement être réalisé par injection, de vapeur
d'eau sèche ou humide lorsqu'il s'agit du traitement du liège en granulés, et par

injection d'air comprimé éventuellement préchauffé lorsqu'il s'agit du traitement du liège sous d'autres formes que des granulés. La température du préchauffage peut aller de 25°C à 200°C.

Comme indiqué précédemment, le procédé d'extraction selon l'invention comprend une étape de traitement « haute température-courte durée ». En effet, dans l'étape (a) le chauffage et la mise sous pression se font pendant un t_R qui est inférieur à 40 secondes.

Le traitement « haute température-courte durée » tel qu'indiqué plus haut, est suivi d'une chute abrupte de pression vers le vide. En effet, dans l'étape (b), la détente brusque vers la pression réduite est rapide, en une durée assurant une vitesse de détente supérieure à 0,5 MPa/s.

Dans l'étape (b), la pression réduite peut être de 3,5 kPa à 80 kPa.

Les étapes (a) et (b), constituant un cycle qui est reproduit éventuellement plus d'une fois, sont en général suivies, d'une étape (c) qui consiste à retourner à la pression atmosphérique (10^5 Pa) et à la température de 20°C.

Le procédé d'extraction selon l'invention peut convenir à toutes les formes de liège. Avantagusement, le liège soumis au procédé d'extraction est sous forme de granulés, de rondelles, de bouchons ou de planches.

Comme indiqué précédemment, la détente brusque et rapide de l'étape (b) engendre le départ des molécules aromatiques indésirables, en particulier principalement :

- 2,4,6 – Trichloroanisole (2,4,6 – TCA),
- 2,3,4,6 – Tétrachloroanisole (2,3,4,6 – TeCA),
- Pentachloroanisole (PCA),
- 2,4,6 – Tribromoanisole (2,4,6 – TBA).

Le procédé de l'invention consiste à soumettre le liège au moins une fois aux étapes (a) et (b). Ces étapes peuvent être répétées jusqu'à 14 fois par exemple, lors du traitement de granulés fins de liège de taille 0,5 à 1 mm.

Les molécules aromatiques extraites du liège sont récupérées, après condensation dans un réservoir à vide à parois réfrigérées à des températures inférieures à 20°C.

Le liège traité est récupéré à la fin des essais dans la chambre de traitement et subit une opération de séchage. Il nécessite une humidification avant tout traitement par (EDS).

La figure 1 représente une vue schématique d'une installation DIC pouvant être utilisée pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Dans ce schéma, le réacteur est constitué de trois parties : une chambre de traitement, un système de connexion et un réservoir à vide.

- La chambre de traitement

Il s'agit d'une enceinte métallique (entièrement en inox), d'un volume de 2 litres, résistante à des pressions (vapeur d'eau, air comprimé, ...) allant de 0 à 10^6 Pa et des températures de 0 à 200°C. La chambre de traitement est composée de deux parties :

- Une base fixe placée au dessus du système de connexion, comportant dans sa partie basse, un circuit d'alimentation en vapeur, cinq ouvertures bouchées par des bouchons à vis et un porte-échantillon.
- Une cloche supérieure actionnée par un vérin, qui monte et descend lors de l'ouverture et de la fermeture de la chambre de traitement. Un circuit d'alimentation en gaz ainsi qu'un manomètre sont montés sur cette cloche.

- Le système de connexion

Ce système de connexion est constitué d'une vanne à siège incliné entièrement en inox, à ouverture contrôlée par un vérin pneumatique destinée à connecter la chambre de traitement et le réservoir à vide, afin de pouvoir réaliser une détente instantanée vers le niveau de basse pression régnant dans le réservoir à vide.

- Le réservoir à vide

Il s'agit d'un réservoir étanche en inox, d'un volume de 300 litres, équipé d'une double enveloppe. Le dessus comporte quatre ouvertures, dont une est utilisée pour un manomètre. Un vide primaire est instauré dans ce réservoir grâce à une pompe à anneaux liquides de 1 kW. Le niveau de vide minimum que l'on peut atteindre dans le réservoir est 5000 Pa.

Des équipements supplémentaires ont été ajoutés au réacteur pour contrôler les paramètres de fonctionnement et réaliser l'automatisation des cycles de EDS.

Deux ouvertures dans la chambre de traitement et dans le réservoir à vide ont été utilisées pour installer, un capteur de pression et un faisceau de trois thermocouples insérés dans un « passage étanche ». Les capteurs de pression choisis ont une étendue de mesure de 10×10^5 Pa et résistent à de hautes températures (jusqu'à 200°C).

Des électrovannes ont été installées sur les circuits d'alimentation en vapeur et en gaz. Un détendeur a également été ajouté en amont de l'électrovanne du circuit du gaz pour permettre de contrôler manuellement le niveau de pression du gaz entrant

L'invention a encore pour objet un liège obtenu par le procédé d'extraction selon l'invention. Le liège obtenu s'est débarrassé de ses molécules aromatiques indésirables et a préservé ses propriétés mécaniques (élasticité, diffusivité, ...) et organoleptiques.

L'invention concerne encore l'utilisation d'un liège obtenu par le procédé d'extraction selon l'invention dans le domaine d'œnologie.

D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par la figure annexée, donnés à titre illustratif.

Brève description des figures

– La figure 1 représente une vue schématique d'une installation DIC utilisée. Elle contient les éléments suivants :

1- chambre de traitement ; 2- vérin d'ouverture de la cloche ; 3- vanne de détente ; 4- vérin actionnant la vanne de détente ; 5- entrée de vapeur ou d'air comprimé ; 6- réservoir à vide ; 7- sortie vers la pompe à vide ; 8- réservoir ; 9- tableau de contrôle manuel ; 10-système de contrôle automatique ; 11- manomètre

– La figure 2 représente, à titre indicatif, l'évolution des cycles successifs de traitement. Elle représente plus particulièrement la variation de la pression lors du traitement par EDS.

P^+ = consigne haute pression ; P^- = consigne basse pression (pression réduite) ; t^+ = durée du maintien sous haute pression ; t^- = durée du maintien sous basse pression ; t = durée totale du traitement.

Remarque : Un cycle correspond au temps du palier t^+ plus le temps du palier t^- ;

5 le t_R correspond à la durée de chute de pression du palier t^+ au palier t^- .

EXEMPLES

Préparation d'échantillons à analyser

10

Une prise d'essai de 12,5 g de granulés de liège de diamètre (0,5 - 1 mm) de masse de 20 g chacun est mis en macération dans qsp 125 ml de simulant vin 12% (solution hydro-éthanolique à 12% acidifiée à pH 3,6) pendant 48 heures à 20°C [5,6].

15

Les granules de liège utilisés, sont d'origine portugaise et sélectionnés pour leur degré de contamination.

Méthode de dosage

20

La méthode d'analyse utilise la microextraction en phase solide avec espace de tête (SPME), une méthode rapide et automatisée qui ne demande pas de solvants, suivie d'une GC-MS. Cette méthode est notamment décrite dans le document [4]. L'analyse/le dosage est effectué sur un macérât de simulant vin (hydro-éthanolique à 12%). De tels simulants sont notamment décrit dans les

25

documents [5,6].

La microextraction est réalisée sans modification de la structure du matériau liège, à l'aide d'une fibre en polydiméthylsiloxane de 100 μ m sur 10 ml d'échantillon de macérât en présence de 2, 4, 6- TRICHLOROANISOLE PESTANAL (marque produite par la Société SIGMA-ALDRICH).

30

L'analyse chromatographique est effectuée sur colonne capillaire de faible polarité HP-5-MS avec une détection par spectrométrie de masse (SM), dans un appareil de marque AGILENT.

Les limites de quantification (LDQ) et de détection (LDD) des molécules analysées sont :

	2,4,6 – Trichloroanisole (2,4,6 – TCA) :	LDQ = 0,5 ngL ⁻¹ LDD = 0,2 ngL ⁻¹
5	2,3,4,6 - Tétrachloroanisole (2,3,4,6 – TeCA) :	LDQ = 1,0 ngL ⁻¹ LDD = 0,5 ngL ⁻¹
	Pentachloroanisole (PCA) :	LDQ = 1,0 ngL ⁻¹ LDD = 0,5 ngL ⁻¹
10	2,4,6 –Tribromoanisole (2,4,6 – TBA) :	LDQ = 2,0 ngL ⁻¹ LDD = 1,0 ngL ⁻¹

Résultats

Plusieurs essais sont présentés ici. Il s'agit d'essais de traitement par EDS de granulés de liège de diamètre (0,5 - 1 mm) de masse de 40 g chacun. Chaque échantillon est divisé en deux parties de 20 g chacune. La première, qui ne sera pas traitée par le procédé, servira à analyser le degré de contamination par les TCA et les autres molécules responsables du « goût de bouchon ». La seconde quantité sera traitée dans le réacteur de la Figure 1. De la comparaison des taux de contamination initiaux de la quantité (non traitée) et de celle qui a subi le traitement, on déduit le taux d'extraction de ces molécules.

Le tableau suivant précise les paramètres de chaque expérience. On a pris ici t_R égale à 1 seconde et la pression réduite à 5000 Pa.

N° Essai	Humidité granulé (%)	nombre de cycles	durée palier : t ⁺ (s)	pression de vapeur P ⁺ (10 ⁵ Pa)	Durée de traitement (s)	Durée de vide final (s)	Durée totale de traitement: t (s)
1	4	10	18,0	3	180	300	480
2	17	10	18,0	3	180	300	480
3	30	10	18,0	3	180	300	480
4	9	14	12,9	3	180	477	657
5	17	10	18,0	3	180	300	480

6	25	14	12,9	3	180	123	303
7	25	6	30,0	3	180	123	303
8	17	17	10,6	3	180	300	480
9	17	10	18,0	3	180	300	480
10	17	10	18,0	3	180	300	480

- Pour chaque essai, les échantillons dans les essais 1 à 10, une fois traités pour extraire les molécules responsables du « goût de bouchon », ont été séchés dans un séchoir convectif à air chaud jusqu'à une humidité finale de l'ordre de 5% et analysés par SPME qui a prouvé une extraction totale (100%) des 2,4,6 – Trichloroanisole (2,4,6 – TCA), et des autres molécules volatiles :
- 2,3,4,6 – Tétrachloroanisole (2,3,4,6 – TeCA),
 - Pentachloroanisole (PCA),
 - 2,4,6 – Tribromoanisole (2,4,6 – TBA).

10

Ces exemples prouvent et confirment l'efficacité du procédé selon l'invention.

Listes des références

- [1] THALLINGER N., 2004. *Etat de l'art des traitements des bouchons de liège*, Centre National de Recherche Technologique Emballage-Conditionnement.
- 5 [2] ALLAF K. *et al.*, 1993, *Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés*. Brevet français N° 2708419. Demande internationale WO 95/04466.
- 10 [3] LOUKA N., 1996. *Maîtrise de la qualité des produits agro-alimentaires séchés ; modification texturales et réduction du coût énergétique par détente instantanées contrôlée (DIC) vers le vide. Conception et réalisation d'un nouveau procédé industriel*. Thèse de doctorat, université de Technologie de Compiègne.
- 15 [4] Evans T. J., C. E. Butzke and S. E. Ebeler (1997) *Analysis of 2,4,6-trichloroanisole in wines using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry*. J. Chromatogr. A., 786 (2): 293 - 298.
- [5] Vlachos P., A. Kampioti , M. Kornaros , G. Lyberatos (2007) *Matrix effect during the application of a rapid method using HS-SPME followed by GC-ECD for the analysis of 2,4,6-TCA in wine and cork soaks*. Food Chemistry, 105, 681–690.
- 20 [6] Riu M., M. Mestres, O. Buso and J. Guash (2006) *Quantification of chloroanisoles in cork using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with electron capture detection*. Journal of Chromatography A, 1107 (1-2) 204-247.
- 25

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'extraction de molécules aromatiques du liège, responsables du « goût de bouchon », par un traitement thermo-hydro-mécanique par détente instantanée contrôlée (DIC) réalisée éventuellement sous forme successive (EDS) dans lequel on soumet le liège à au moins :

(a) une étape de chauffage et de mise sous pression de fluide pendant un temps t_R ; et

(b) une étape de détente brusque et rapide vers une pression réduite.

2. Procédé d'extraction selon la revendication 1, dans lequel l'étape (a) est réalisée sous une pression de fluide inférieure à 10×10^5 Pa.

3. Procédé d'extraction selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel dans l'étape (a), le chauffage est réalisé à une température allant de 100°C à 200°C .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel dans l'étape (a), le chauffage est réalisé par injection de vapeur d'eau sèche ou humide lorsqu'il s'agit du traitement du liège en granulés.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel dans l'étape (a), le chauffage est réalisé par injection d'air comprimé éventuellement préchauffé lorsqu'il s'agit du traitement du liège sous d'autres formes que des granulés.

6. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel dans l'étape (a) t_R est inférieur à 40 secondes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel dans l'étape (b), la détente brusque et rapide vers la pression réduite s'effectue en une durée assurant une vitesse de détente supérieure à $0,5$ MPa/s.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel dans l'étape (b), la pression réduite est de 3,5 kPa à 80 kPa.

5 9. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le liège soumis au procédé d'extraction est sous forme de granulés, de rondelles, de bouchons ou de planches.

10 10. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel les molécules aromatiques extraites sont :

- 2,4,6 – Trichloroanisole (2,4,6 – TCA),
- 2,3,4,6 – Tétrachloroanisole (2,3,4,6 – TeCA),
- Pentachloroanisole (PCA),
- 2,4,6 – Tribromoanisole (2,4,6 – TBA).

15

11. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel on soumet le liège au moins une fois aux étapes (a) et (b).

20 12. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les molécules aromatiques extraites du liège sont récupérées, après condensation dans un réservoir à vide à parois réfrigérées à des températures inférieures à 20°C.

25 13. Liège susceptible d'être obtenu par le procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Utilisation d'un liège selon la revendication 12 dans le domaine d'œnologie.

30

1/2

FIGURES

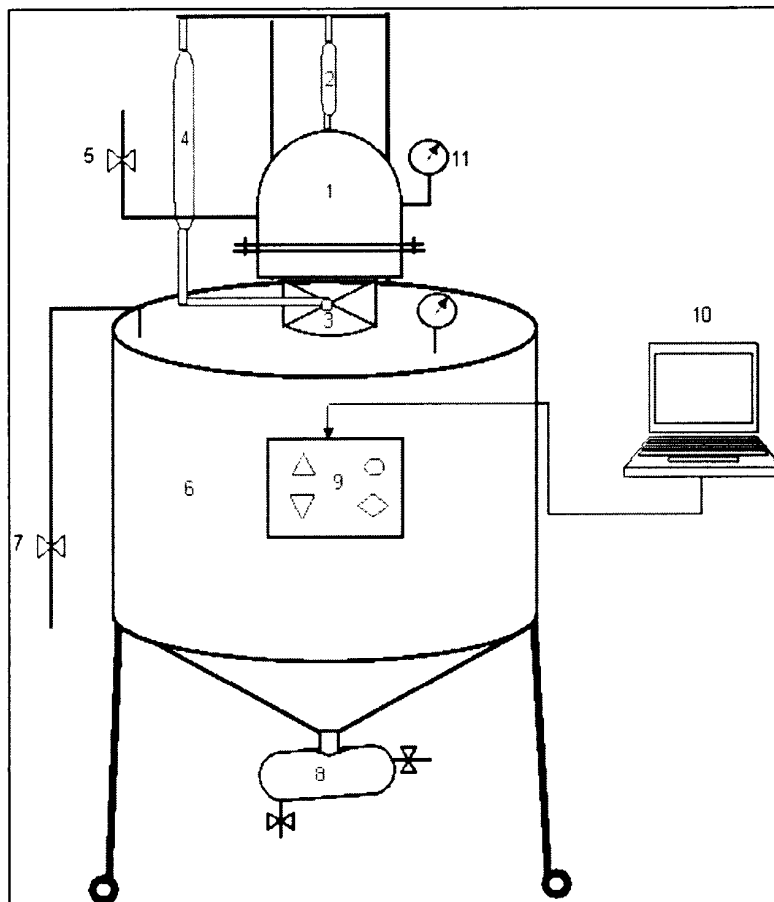


Figure 1

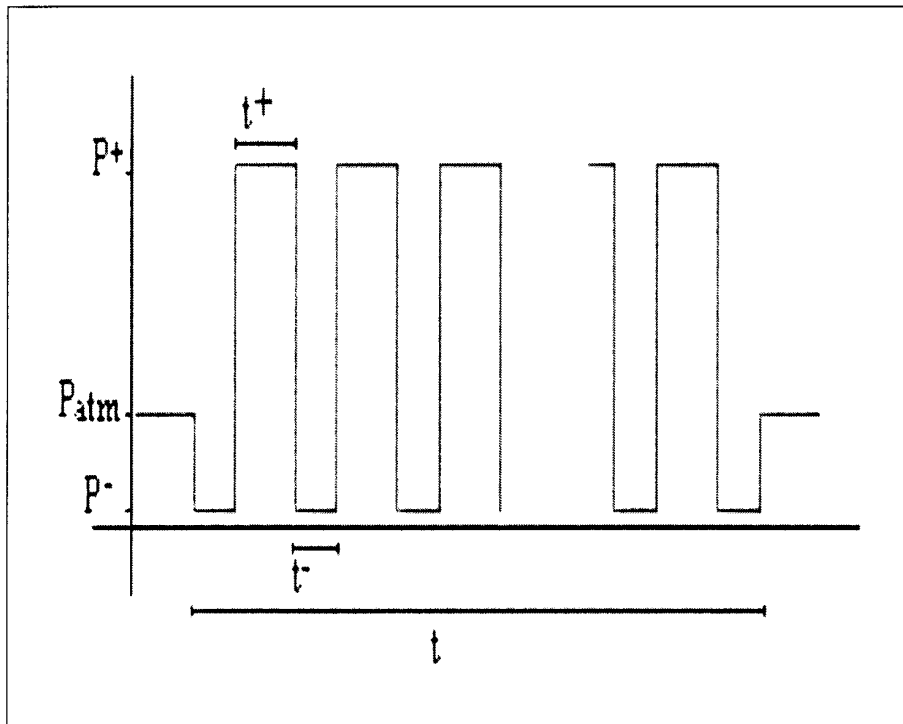


Figure 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 713134
FR 0805568

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 782 289 A (PERNOD RICARD [FR]) 18 février 2000 (2000-02-18) * page 1, ligne 17 - page 2, ligne 9; revendication 1; tableau 1 *	1-14	B27K7/00 B67B1/03 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B27K B67B
X	FR 2 798 879 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 mars 2001 (2001-03-30) * revendications 1,4 *	1-14	
X	WO 2005/025825 A (DEGUSSA [DE]; STORK KURT [DE]) 24 mars 2005 (2005-03-24) * alinéa [0011] *	1-14	
X	DE 10 2005 017963 A1 (DEGUSSA [DE]) 26 octobre 2006 (2006-10-26) * page 34, ligne 10 - ligne 15; revendication 1; figure 1 *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 mai 2009		Tiercet, Marc	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0805568 FA 713134**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-05-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2782289	A	18-02-2000	AT 292548 T	15-04-2005
			AU 752164 B2	05-09-2002
			AU 5171399 A	06-03-2000
			DE 69924622 D1	12-05-2005
			DE 69924622 T2	02-02-2006
			EP 1104345 A1	06-06-2001
			ES 2237133 T3	16-07-2005
			WO 0009304 A1	24-02-2000
			PT 1104345 E	29-07-2005
			US 6572818 B1	03-06-2003

FR 2798879	A	30-03-2001	AT 254524 T	15-12-2003
			AU 780481 B2	24-03-2005
			AU 7531700 A	30-04-2001
			BR 0014329 A	28-05-2002
			CA 2385289 A1	05-04-2001
			DE 60006697 D1	24-12-2003
			DE 60006697 T2	23-09-2004
			EP 1216123 A1	26-06-2002
			ES 2216965 T3	01-11-2004
			WO 0123155 A1	05-04-2001
			HU 0202830 A2	28-03-2003
			JP 2003510198 T	18-03-2003
			MA 25496 A1	01-07-2002
			MX PA02003146 A	20-08-2003
			NZ 517883 A	27-02-2004
			PT 1216123 E	30-04-2004
			US 7192490 B1	20-03-2007
US 2007017550 A1	25-01-2007			
ZA 200202407 A	09-01-2003			

WO 2005025825	A	24-03-2005	AU 2004272265 A1	24-03-2005
			DE 10341637 A1	04-05-2005

DE 102005017963 A1		26-10-2006	AUCUN	
