

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4623902号  
(P4623902)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 7 K 7/00 (2006.01)

B 2 7 K 7/00

B 6 7 B 1/03 (2006.01)

B 6 7 B 1/03

請求項の数 23 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-526345 (P2001-526345)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成12年9月26日 (2000.9.26)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2003-510198 (P2003-510198A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成15年3月18日 (2003.3.18)		フランス国 エフー75015 パリ,
(86) 国際出願番号	PCT/FR2000/002653		バティマン 「 ル ポナン デー 」,
(87) 国際公開番号	W02001/023155		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成13年4月5日 (2001.4.5)	(73) 特許権者	502106761
審査請求日	平成19年9月6日 (2007.9.6)		サバト・ソシエテ・アノニム
(31) 優先権主張番号	99/12003		フランス・F-66400・セレ・リュ・
(32) 優先日	平成11年9月27日 (1999.9.27)		サリーヌ・3・ゼット・イ・ウルリック
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧力下の稠密な流体で有機コルク・コンパウンドを処理および抽出する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コルクまたはコルクベースの材料を処理する方法において、コルクまたはコルクベースの材料を 1 0 から 1 2 0 の温度および 1 0 から 6 0 0 バールの圧力で圧力下の稠密な流体に接触させ、

前記圧力下の稠密な流体が、液体状態または超臨界状態の二酸化炭素である、コルクまたはコルクベースの材料を処理する方法。

【請求項 2】

接触を 4 0 から 8 0 の温度および 1 0 0 から 3 0 0 バールの圧力で実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

圧力下の前記稠密な流体が超臨界状態にある、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

圧縮 / 減圧サイクルを実施する、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記圧縮 / 減圧サイクルを 1 0 から 1 0 0 バールの圧力変化および 1 0 秒から数分で変化する時間間隔の振幅で実施する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記圧縮 / 減圧サイクルを 1 0 から 1 0 0 バールの圧力変化および 1 0 分で変化する時間間隔の振幅で実施する、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

補助溶剤を圧力下の稠密な流体に添加する、請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

水；水溶液；アルコール；ケトン；ならびにこれらの混合物から補助溶剤を選択する、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記アルコールが、エタノール、メタノールおよびブタノールなどの炭素原子 1 から 5 個を有する脂肪族アルコールである、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記水溶液が、リン酸塩および／またはリン酸水素塩の緩衝溶液などの緩衝溶液；ペニシリンなどの防カビ剤および／または抗生物質溶液；アスコルビン酸の溶液などの酸化防止剤溶液である、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記補助溶剤を 0.01 から 10 質量％の含有率で圧力下の稠密な流体に添加する、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記補助溶剤を 0.02 から 1 質量％の含有率で圧力下の流体に添加する、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

コルクまたはコルクベースの材料から汚染性有機化合物を選択的に抽出する方法において、前記材料を請求項 7 から 12 までのいずれか一項に記載の方法により処理する方法。

## 【請求項 14】

前記有機化合物が不所望な味および／または臭気をもたらし化合物である、請求項 13 に記載の選択的抽出方法。

## 【請求項 15】

不所望な味および／または臭気をもたらし前記有機化合物が（ポリ）クロロフェノールおよび他のフェノール系化合物ならびに（ポリ）クロロアニソールおよびアニソールの他の誘導体である、請求項 14 に記載の抽出方法。

## 【請求項 16】

前記有機化合物がペンタクロロフェノール（PCP）、トリクロロアニソール（TCA）およびテトラクロロアニソール（TeCA）である、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 17】

圧力下の稠密な流体により処理または抽出した後に、流体および抽出物を 1 つまたは複数のステップで分離し、ガス状の流体を再利用する、請求項 1 から 16 までのいずれか一項に記載の処理または抽出法。

## 【請求項 18】

圧力下の稠密な流体による前記処理または前記抽出の前あるいは後に、前記コルクまたは前記コルクベースの材料にさらに機械的および／または化学的処理を施す、請求項 1 から 17 までのいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 19】

圧力下の稠密な流体による前記処理または前記抽出の前あるいは後に、前記コルクまたは前記コルクベースの材料にさらに熱水または沸騰水による処理、いわゆる「煮沸処理」を施す、請求項 18 に記載の方法。

## 【請求項 20】

圧力下の稠密な流体を使用して処理または抽出する前または後に；あるいは圧力下の稠密な流体による前記処理または前記抽出に先立つ前記任意選択的な機械的および／または化学的処理の前に；あるいは圧力下の稠密な流体による前記処理または前記抽出に続く、前記任意選択的な機械的および／または化学的処理の後に、前記コルクまたは前記コルクベースの材料を成形する、請求項 1 から 19 までのいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 1】

コルクまたはコルクベースの材料をボトル用コルク、ボードまたはシートに成形する、請求項 2 0 に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

コルクから、またはコルクベースの材料からのボトル用コルクの製法において、請求項 1 から 1 9 までのいずれか一項に記載の方法を含む製法。

## 【請求項 2 3】

コルクまたはコルクベースの材料を殺菌するまたは無菌にする方法において、コルクまたはコルクベースの材料を、補助溶剤を添加されている圧力下の稠密な流体に接触させ、前記圧力下の稠密な流体が、液体状態または超臨界状態の二酸化炭素であり、前記補助溶剤が水または水溶液である、コルクまたはコルクベースの材料を殺菌するまたは無菌にする方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は圧力下の稠密な流体および特には超臨界流体を使用する有機コルク・コンパウンドの処理および抽出法に関する。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

コルクは、地中海沿岸国、ヨーロッパおよび北アフリカにその多くが見られるコルクガシなどのいくつかの種類のオークの樹皮に由来する天然の不浸透性および軽量の材料である。

20

## 【0 0 0 3】

コルクは特に食品消耗品、特にワイン用の液体含有ボトルなどの容器を密閉するために使用されるボトル用コルクを製造するために使用される。

## 【0 0 0 4】

ボトル用コルクは非常に古くから、ワインボトルを閉じるために使用されてきた。

## 【0 0 0 5】

約 1 5 0 億本のボトルが世界中で毎年こうして閉じられる。

## 【0 0 0 6】

コルクは、ボトル中のワインを保存するために特に適した特性を有する天然製品である。コルクは伸縮性、弾力性があり、圧縮することができ、高い摩擦係数を有し、流体不透過性であり、気体に対しては十分な透過性を有して、製品をボトル中で熟成させるために必要な変化を可能にする。

30

## 【0 0 0 7】

しかしながら時折、ワインなどの貯蔵液体の臭気および/または味の変化により、コルクおよびワインからなる 1 対の天然産物の整合性が傷つく。

## 【0 0 0 8】

これらの変化は一般的な用語「コルク臭」と総じて称される。

## 【0 0 0 9】

これらの変化の多くはまったく、コルク（栓）とは無関係であり、ワイン自体から、またはその調製および貯蔵から生じることが示されている。

40

## 【0 0 1 0】

しかしながら他の変化はコルク（栓）により生じ、この問題の原因および解決法を発見するための数多くの研究が世界中でなされている。

## 【0 0 1 1】

こうして、コルク味は世界的に「本当の」コルク臭、コルク臭、および最後にカビ味に分類することができることが発見された。

## 【0 0 1 2】

「本当の」コルク臭はワインを飲用に適さなくする不快な味である。この欠陥は黄色の

50

変色に、言い換えると高等真菌、*Armillaria mellea* の成長に関連している。

【0013】

黄色に変色したコルクボードは通常、最初のコルクボード選択選別で除けられる。

【0014】

この欠陥の頻度は1000回に1回から10000回に1回程度の頻度である。

【0015】

コルク臭は、コルクがワインに対して不活性でないという事実に基づく。ワインと積極的または消極的に相互作用しうる様々な割合の芳香族化合物が定められている。

【0016】

多かれ少なかれ目立つ不所望な味の存在はコルクの製造、特に製造場での貯蔵期間および煮沸条件に関連している。

【0017】

これらの味が生じる頻度は、Code International des Pratiques Bouchonnieres (International Cork-cutter Practices Code) を尊重することにより最小化することができる。

【0018】

「コルク臭」と「カビ味」とはかなり頻繁に混同される。カビ味は真菌類であり、森の下ばえおよび腐植土タイプの味は有機分子、しばしば挙げられるように「かび臭く樟脳様の」臭気を有するメチルイソボルネオールおよびその誘導体、「土のような」臭気を有するゲオスミン (geosmine)、「かび臭くイオウ様の」臭気を有するメチルチオ-エチル-ピラジン、「キノコ様の」臭気を有するC<sub>8</sub> のアルコールおよび不飽和ケトンおよび特にクロロアニソール、特に2,3,4,6-TeCA<sub>2</sub>, 4,6-TeCA (トリクロロアニソール) および2,3,4,6-TeCA (テトラクロロアニソール) の存在に関する。

【0019】

非常に強く匂い、水中での知覚閾値が0.03から4 ng/lであるこれらのクロロアニソールは、非常に穏やかな臭気を有する易揮発性クロロフェノールのメチル化に由来する。この反応は非常に大量のカビにより生じ、クロロフェノールの解毒反応に相当している。

【0020】

クロロフェノールタイプの前駆体は様々な場所に由来し、健康管理製品、殺虫剤処理、大気汚染および例えば次亜塩素酸塩による洗浄工程に続くコルク分解反応に由来しうる。

【0021】

最終的に、特に可能な限り「コルク臭」を除去するために、コルクには様々な処理、特に清浄化作業が施される。

【0022】

清浄化処理および作業は例えばボトル用コルク (栓) などのコルク物品を製造または保守する様々な段階で行われる。

【0023】

処理は、仕上げた後のその処理自体の間に不所望な代謝物質をもたらす微生物をコルクから除去することからなる。

【0024】

したがってボトル用コルクを仕上げる前に、これを塩化石灰または次亜塩素酸塩を用いて塩素で洗浄し、続いて慣用の方法でシュウ酸で洗浄するか、過酸化物 (過酸化水素または過酢酸) で、またはスルファミン酸を用いて洗浄するか、SO<sub>2</sub> の溶液を使用してメタ重亜硫酸塩で洗浄する。

【0025】

ボトル用コルクを仕上げた後に (洗浄済みまたは未洗浄)、これらをSO<sub>2</sub> の注入によ

10

20

30

40

50

り、酸化エチレンにより、または 線により処理する。

【 0 0 2 6 】

味をもたらす揮発性化合物を除去するために最も頻繁に使用される方法は「煮沸」として知られている熱水または沸騰水の使用である。

【 0 0 2 7 】

1904年に初めて使用されたF. BORDAS法では、部材を120 に加熱された室中に10分間置き、次いで真空にして、蒸気を通すことにより圧力を戻す。

【 0 0 2 8 】

次いで室を130 に10分間加熱する。

【 0 0 2 9 】

この古い方法は正確な評価データによって何ら支持されていない。

【 0 0 3 0 】

CHAMP CORK法は、部材を130 および180 kPaの圧力の蒸気で飽和された室中に18～20分間置くことよりなる。次いで大気圧に戻す。

【 0 0 3 1 】

前記のこれら全ての技術は  
不所望な味をもたらす有機化合物に対する低い効率  
数種の微生物に対する不十分な効率  
を含む多くの欠点を有する。

【 0 0 3 2 】

さらに、前記の技術の多くが化学製品を使用しているが、これは使用者および環境の両方にリスク、公害および制約をもたらす。

【 0 0 3 3 】

したがって作業者は、マスク着用の必要性を与える有害物質を吸入するリスクにさらされ、その際、これらの処理により生じる流出物は、イオウおよび/または塩素を含有する大量の化合物を含み、長く、経費のかかる精製プロセスを施さなければ、これらを除去することができない。

【 0 0 3 4 】

MIRANDA, Ana M. 他による文献「High - pressure extraction of cork with CO<sub>2</sub> and 1,4 - dioxane」、Process. Technol. Proc. (1996)、12 (High Pressure Chemical Engineering) 417～422頁には、160 から180 の範囲内の温度のCO<sub>2</sub> およびジオキサンの高圧混合物(170バール)を使用してコルクを処理する方法が開示されている。この方法ではスベリンが抽出される。

【 0 0 3 5 】

この文献中に開示されている方法の条件は、特にボトル用コルクを製造するための処理後のコルク使用には全く適合しない。

【 0 0 3 6 】

米国特許出願第5364475号明細書は木材清浄化法、特にペンタクロロフェノール(PC)タイプの化合物または非イオン殺虫剤有機化合物の抽出法を開示しており、この際、木材を初めに好適なサイズの切片に切断し、次いで、超臨界状態の流体、例えばCO<sub>2</sub>で処理する。

【 0 0 3 7 】

メタノール、エタノールおよびアセトンから選択される変性剤または補助溶剤を好ましくは、1から10質量%の割合で超臨界流体に添加するが、これは抽出効率を高める。

【 0 0 3 8 】

この文献による方法はペンタクロロフェノール(トリクロロアニソールおよびテトラクロロアニソールは除く)にしか適用することができず、いくつかの環境保護基準に起こりうる変化に合致する含分を抽出することができるだけである(0.1 ppm程度の)(T

10

20

30

40

50

o x i c i t y C h a r a c t e r i s t i c L e a c h i n g P r o f i l e  
L e v e l ) 。

【 0 0 3 9 】

外殻がコルクまたは樹皮からなる場合は言及していないが、処理された幹の外殻はこの特許で述べられている。それというのも、含浸法がP C P材料への著しい侵入をもたらした場合に、この特許で記載されている外殻は木材も含み得るためである。フランス語および英語では、ある種の材料および種類を意味する用語「コルク」に非常に厳密な定義がある。コルクガシ ( Q u e r c u s s u b e r L . <sup>1</sup> ) は前記の米国特許で述べられていない非常に特殊な種である。

【 0 0 4 0 】

さらに、処理された製品は1から5 mmを超えない厚さの粒子に分割するべきであることをこの特許は述べているが、表7は抽出効率が厚さ0.25 mm以上で非常に迅速に下がることを示している。

【 0 0 4 1 】

この粉碎および破砕ステップは非常に不利であり、この方法がいかなる場合にもコルクボードまたはボトル用コルクの処理には使用できないことを意味している。

【 0 0 4 2 】

同様に独国特許4 2 2 3 0 2 9号公開公報は古い木材または木材廃材からタール油を抽出する方法を開示しており、この際、木材を初めに10から40 mmのサイズに粉碎し、次いでC O <sub>2</sub> または炭素原子3から5個を有する脂肪族炭化水素などの超臨界抽出流体に長時間に亙り十分に接触させて、必要な閾値までタール油濃度を低減する。

【 0 0 4 3 】

エタノールまたはイソプロパノールなどの補助溶剤を木材中の水分含有率に対して2から5容量%の含有率で超臨界流体に添加することができる。

【 0 0 4 4 】

国際公開第9 8 / 1 6 2 8 8号パンフレットは木材などの材料から、C O <sub>2</sub> などの超臨界流体により無機および/または可能な限り有機汚染性化合物を抽出するための方法および装置に関している。

【 0 0 4 5 】

抽出される汚染性有機化合物は特にポリクロロビフェニル、クロロフェノールおよびポリクロロフェノール ( P C P )、リンダン、ポリ芳香族有機化合物、殺虫剤、防カビ剤および木材中に見出されうる他の添加物である。

【 0 0 4 6 】

水などの補助溶剤を5から20質量%の割合で超臨界流体に添加することができる。

【 0 0 4 7 】

圧力下の稠密な流体を使用する前記の方法のいずれもコルクに適用することはできないが、コルクは、その特性が木材の特性とは主に弾性および密度においてかなり異なる極めて特異的な材料である。

【 0 0 4 8 】

特にスベリン、リグニンおよびセルロースの組成に関してコルクの化学的組成は木材の化学的組成とは非常に異なることを付け加えることができる。

【 0 0 4 9 】

コルクの化学的組成は通常、次のようになっている：

スベリン46% (コルクの主成分)。コルクの非常に高い圧縮製および弾性は多量のスベリンの存在による。

リグニン25% (細胞壁の構造物)。

セルロースおよび他の多糖類12%。コルクセルロースは遊離の形態である。

タンニン6%。

セロイド6%。セロイドは水をはじき、コルクに不透過性を与える。

灰および他の化合物5%。

10

20

30

40

50

## 【0050】

この物質に関する更なる情報は次の文献を参照：

A. Guillemonat. Progres recents dans l'etude de la constitution chimique du liège (Recent progress in the study of the chemical composition of cork). Ann. Fac. Sc. De Marseille, 1960, 30, 43-54。

H. Pereira. Chemical composition and variability of cork from Quercus suber L. Wood sci. Technol., 1988, 22(3), 211-218。

10

## 【0051】

比較目的で、乾燥木材の化学的組成は通常、次のようになっている：

セルロース60%。

リグニン25%（細胞壁の構造物）。

他の化合物15%。

## 【0052】

コルクは特異的な材料であり、その組成のこのような違いにより木材とは根本的に異なる。

## 【0053】

前記の従来技術の研究は、特に不所望な味および臭気をもたすクロロフェノールおよびクロロアニソールなどの汚染性有機化合物を除去するための、コルクを処理または清浄化する方法に関して満たされていない必要性が存在するということを示している。

20

## 【0054】

特にボトル用コルクを製造するためのその使用に鑑みて、望ましいか、または本質的な特性をコルクに与えるスベリン、セロイド、リグニンおよびセルロースなどの他の有機化合物に影響を及ぼすことなく前記の汚染性有機生成物を選択的に除去するための、コルクを清浄化する方法に対する必要性が存在する。

## 【0055】

好ましくは、この方法は同時に、コルク中のバクテリアおよびカビなどの微生物の存在を除くか、制限するべきである。

30

## 【0056】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、前記の必要性および要求の全てを含む多くの要求を満たすコルク処理法を提供することである。

## 【0057】

本発明のもう1つの目的は、従来技術による方法の欠陥、欠点、制限および欠点を有さず、従来技術による方法に伴う問題を解決するコルクの処理方法を提供することである。

## 【0058】

この目的および他の目的は本発明により、コルクまたはコルクベースの材料を10から120の温度および10から600 バールの圧力で、圧力下の稠密な流体に接触させるコルクまたはコルクベースの材料の処理法で達成される。

40

## 【0059】

「コルク」は、専らコルクからなる材料に関し、本発明による方法で処理されるコルクベースの材料は高い割合のコルクを通常は含有する材料、混成コルクベース材料等に関する。

## 【0060】

後記で述べるように、コルクまたはコルクベースの材料は成形されているか、または未成形であってよい。

## 【0061】

本発明による方法の温度および圧力条件下に、コルクまたはコルクベースの材料を優れ

50

た効率で清浄化および／または汚染除去することができる。

【 0 0 6 2 】

言い換えると、本発明による方法を用いるとセロイド、スベリン、リグニンおよびセルロースなどのコルクまたはコルクベースの材料中に天然に存在する化合物の含有率に影響を及ぼすことなく、またはこれらを容認できる数値に保持したままで、コルクまたはコルクベースの材料中に存在する汚染物質および不所望なまたは有機化合物の全て、またはほとんど全てを抽出および／または除去することができる。

【 0 0 6 3 】

これらの化合物およびその含有率はその適用の大半のために、特にボトル用コルクの製造のために必要かつ基本的な特性をコルクに与える。

10

【 0 0 6 4 】

したがって、これらの化合物およびその含有率に関連するコルクの特性は、本発明による方法での処理により低下しない。

【 0 0 6 5 】

特に、これらの特性は物理的、化学的および感覚受容性である。

【 0 0 6 6 】

本発明による方法は、処理後のその特性が優れていて、従来技術による方法で処理されたコルクまたはコルクベースの材料の特性に、その欠点を有することなく匹敵するか、またはより優れているコルクまたはコルクベースの材料を得るために使用することができる。

20

【 0 0 6 7 】

こうして、かつすでに記載したように、M I R A N D A 他による文献に記載された方法はその厳しい温度および圧力条件により、ボトル用コルクを製造するためにこの処理後のコルクを使用するためには全く適さなくなるようなコルクの特性のかなりの低下をもたらす。さらに、本発明による方法とは異なり、その目的はコルクからスベリンを抽出することであり、その特性を保存するためにコルク中のスベリンを維持することではないので、この文献の目的は基本的に異なる。

【 0 0 6 8 】

同様に、この文献に開示されている方法は、本発明の主な目的である、不所望な有機化合物を抽出または特には除去することを意図していない。

30

【 0 0 6 9 】

本発明では、前記で規定した条件下での、圧力下の稠密な状態での流体の使用は有利に、慣用のコルク清浄化および／または汚染除去方法に取って代わる、かつ／またはそれを改善することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明では、圧力下の稠密状態の流体を好ましくは、100から300バールの圧力および40から80の温度でコルクまたはコルクベースの材料に接触させる。

【 0 0 7 1 】

さらに好ましくは前記の圧力下の稠密な流体は超臨界状態の流体であり、言い換えると稠密な流体は流体が超臨界状態にあるような圧力および温度で存在する。

40

【 0 0 7 2 】

したがって本発明による方法では、例えばガス状の化合物を通常の温度および圧力条件下に使用し、その密度はその圧力を高めることにより高める。温度はしたがって、流体が稠密な状態および圧力下に、好ましくはその超臨界状態にある範囲になるように変えることができる。当業者であれば、この範囲を規定することは簡単であろう。

【 0 0 7 3 】

本発明では流体の抽出特性を、圧力および温度パラメータを変えることにより調節して変動させることができるが、該当する流体を圧力下の稠密な範囲内、好ましくは該当流体の超臨界範囲内には維持する；したがって、圧力および温度を高めると、可溶化能力が高まり、圧力を低くすると、粘度が低くなり、拡散係数が高まる。

50

## 【 0 0 7 4 】

したがって本発明では処理の間に、圧縮／減圧サイクル、好ましくは10から100バールの圧力変化および10秒から数分、例えば10分で変化する時間間隔の振幅を伴う非常に早いサイクルを実施することが可能であり、その際、全てのプロセスが例えば1から数時間、例えば数時間継続する。

## 【 0 0 7 5 】

これは材料への溶剤流体の浸透を高め、清浄化性能およびコルクの内部柔軟性の改善をもたらす。

## 【 0 0 7 6 】

本発明による方法の利点は主に、圧力下の稠密な状態の、特に超臨界状態の流体の特異的な特性に関しており、この事実により意外にも、この技術をコルクに適用することができる。

10

## 【 0 0 7 7 】

木材とコルクとの特性の本質的な違いを考慮すると、木材を処理するための方法に類似する方法をコルクまたはコルクベースの材料にも適用することができることは全く予測不可能であった。

## 【 0 0 7 8 】

前記ではっきりと示された木材とコルクとの組成の違いは、コルクが極めて特異的な材料であり、コルクを処理するために圧力下の稠密な流体を適用することは、木材を処理するために同様の流体を使用することからは推測することができなかったことを意味している。さらに、本発明による方法は、その樹皮が、他の種類からなる木材の樹皮とは非常に異なる特性を有する材料を産するので、数回取り上げている非常に特殊な種類の樹木（*Quercus suber* L.）に由来するコルクにも適用することができる。生じる適用は幅広い種類の領域にわたる。

20

## 【 0 0 7 9 】

使用される流体は例えば二酸化炭素；六フッ化イオウ；亜酸化窒素；一酸化窒素；メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタンなどの例えば炭素原子1から5個を有する低級アルカン；エチレンおよびプロピレンなどのアルケン；ならびにメタノールおよびエタノールなどから選択することができる。

## 【 0 0 8 0 】

勿論、コルクまたはコルクベースの材料と相容性である場合に、圧力下に稠密な状態に、特に超臨界状態にありうる化合物を使用することができる。

30

## 【 0 0 8 1 】

使用が比較的簡単であるという利点を有するので、二酸化炭素が好ましい。これは廉価、非毒性、非引火性であり、簡単に臨界状態にすることができる（臨界圧力  $P_c = 7.3 \text{ MPa}$  および臨界温度  $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ ）。

## 【 0 0 8 2 】

液体または超臨界の、圧力下に稠密な状態の  $\text{CO}_2$  は  $2000 \text{ g/mol}$  よりも低い、またはこれに等しいモル質量を有する多くの有機化合物を溶解する。したがってこれは、コルク中の天然含分および／または偶発的な汚染に由来する例えばペンタクロロフェノール（PCP）ならびにトリまたはテトラクロロアニソール（TCAおよびTeCA）などの「不所望な化合物」と称される有機化合物のための優れた溶剤である。

40

## 【 0 0 8 3 】

特にコルクまたはこの材料を、ボトル用コルクなどの食品に適用される部材を製造するために使用することを意図している場合に、稠密な状態の  $\text{CO}_2$  の相対的化学的慣性によりこれは、コルクまたはコルクベースの材料を清浄化するように設計された方法での使用に特に適切である。

## 【 0 0 8 4 】

さらに、稠密な状態の  $\text{CO}_2$  の低い粘度、その高い拡散係数およびその非常に低い界面張力は、特に表面部分にまたは内部に吸着現象が存在する状態で、複雑な形および複雑な

50

物理的特性を有するコルク部材の清浄化を可能にする。

【0085】

CO<sub>2</sub>の利点には、慣用的に使用される方法のための補足として、または置き換えとして使用することができるという事実も含まれる：

特異的な物理化学的特性による不所望な有機化合物のほぼ完璧な抽出効率；

抽出された汚染物質（PCPおよびTCAを含む）の回収および精製されたCO<sub>2</sub>ガスの再利用によってかなり制限される、ほぼゼロの残留排出容量；

例えば排出物の処理または回復を必要としないことによる、または廉価なCO<sub>2</sub>の使用による溶剤に関しての、多大な節約；

本方法が水性排出物を生じさせないか、非常に僅かしか生じさせないので、環境の尊重 10

抽出されるべき生成物の性質および/または必要な適用に合わせて、使用条件、いわば圧力および温度のファンクションとして変化する分子の溶解能力のモジュラリティ。

【0086】

言い換えると、可溶性および特にコルクの汚染性かつ不所望な化合物および特にコルクがそれから形成される多孔性固体マトリックス内での抽出動力学に関連して溶解能力を変えることができる流体を制御するために、圧力および温度特性を使用することができる。

【0087】

通常の条件（温度および圧力）下でのCO<sub>2</sub>の優れた揮発性は、これを清浄化後の乾燥ステップを必要としない無水溶剤として特徴付ける。さらにCO<sub>2</sub>は処理された部分に残 20  
留痕跡を残さない。

【0088】

CO<sub>2</sub>雰囲気中での処理により酸化のリスクが回避され、部材の最終表面状態が改善される。

【0089】

本発明では好ましくは、「補助溶剤」化合物を圧力下の稠密な流体に添加する。コルクの処理の特異的な状況内で圧力下の稠密な流体にこのタイプの補助溶剤を添加することは、従来技術では記載されていないか、示唆さえされていない。

【0090】

本発明では意外にも、圧力下の稠密な流体に補助溶剤を添加すると、コルクまたはコルクベースの材料からの汚染性有機化合物、言い換えると不所望な化合物のトータルな抽出 30  
がもたらされることが観察された。

【0091】

前記のように、補助溶剤の添加は不所望な有機化合物の選択的な抽出を保証する一方で、セロイド、スペリン、リグニンおよびセルロースなどのコルク中に天然に存在する化合物の含有率の容認可能な数値が維持される。

【0092】

言い換えると、適切な補助用剤の添加は、除去および抽出されるべき汚染物質および不所望な有機化合物の抽出に対する選択性を制御する1つの方法である。

【0093】

さらに全く意外にも、補助用剤の添加は1種の相乗作用により、CO<sub>2</sub>単独で得られる低減よりも非常に有効な微生物の成長の低減をもたらし、微生物の成長のこの低減は補助溶剤を添加した場合、100倍から1000000倍に変化しうることが観察された。

【0094】

本発明では前記の補助溶剤を例えば、水、水溶液、アルコール、例えばエタノール、メタノール、ブタノールなどの1から5個のC原子を有する脂肪族アルコール、アセトンなどのケトンおよびこれらの混合物から選択する。

【0095】

水溶液のうち、方法のpHを安定させるための例えばリン酸塩および/またはリン酸水素塩溶液などの緩衝溶液；ペニシリンなどの抗生物質溶液および/または微生物の除去を 50

高めるための防カビ剤溶液；物質を安定化するためのアスコルビン酸などの酸化防止剤溶液を挙げることができる。

【 0 0 9 6 】

本発明では前記の補助溶剤を 0 . 0 1 から 1 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 2 から 1 質量 % およびさらに好ましくは 0 . 0 2 から 0 . 1 質量 % の含有率で、圧力下の稠密な流体に添加する。

【 0 0 9 7 】

補助溶剤が水である場合、その一部はすでにコルク中に存在することがあり、前記の濃度を得るために必要な量のみを超臨界流体に添加する。

【 0 0 9 8 】

したがって、本発明はさらにコルクまたはコルクベースの材料から汚染性有機化合物を選択的に抽出する方法にも関していて、その際、前記のコルクベースの材料を本発明による温度および圧力条件下に圧力下の稠密な流体と接触させることにより処理し、補助溶剤は圧力下の稠密な流体に添加する。

【 0 0 9 9 】

本発明の方法を適用すべき前記の汚染性有機化合物はコルク中に存在し、何らの欠点も伴わずにコルクまたはコルクベースの材料を使用可能にするために除去されるべき汚染物質を形成する有機化合物である。

【 0 1 0 0 】

リンダンおよびポリ芳香族化合物（HPA）などの他の有機塩素化合物も、本発明による方法を使用して抽出することができる。

【 0 1 0 1 】

本発明による方法は、コルク中に存在しうるトリアゾール、合成ピレトロイド、殺虫剤および防カビ剤などの有機化合物の抽出にも適用することができる。

【 0 1 0 2 】

簡略化の理由で、用語「有機化合物」を明細書中では往々にして複数形で使用しているが、本発明の方法は、単一の有機化合物に適用することができることは明らかである。

【 0 1 0 3 】

本発明では、前記の抽出された汚染性有機化合物は基本的かつ好ましくは、不所望な味および/または臭気をもたらす有機化合物である。

【 0 1 0 4 】

「不所望な」味または臭気とは通常、コルク中に、特に例えば消耗用液体と接触する場合のその使用条件下に必要とされない味または臭気を意味する。

【 0 1 0 5 】

「不所望な」味または臭気は一般的に、多くの使用者に「不快である」と感じられる味または臭気と定義することができる。

【 0 1 0 6 】

不所望な味および/または臭気をもたらすこれらの化合物は通常、（ポリ）クロロフェノールおよび他のフェノール系化合物ならびに（ポリ）クロロアニソールおよびアニソールの他の誘導体ならびに特にペンタクロロフェノール（PCP）、トリクロロアニソール（TCA）およびテトラクロロアニソール（TeCA）である。

【 0 1 0 7 】

前記の化合物は天然に、または惹起された方法でコルク中に存在する。

【 0 1 0 8 】

本特許に記載の方法による抽出は、再利用目的のためには汚染除去を必要とする切断木材（トランク、ボード等）の場合のようにボードまたは他の木材ベースの材料の貯蔵のために意図的に実施された処理に由来しない有機生成物に対して行われる。

【 0 1 0 9 】

前記のように意外にも、本発明による抽出方法は不所望な味および/または臭気をもたらすコルク中の有機化合物の完全かつ選択的な除去のために使用することができるが、特

10

20

30

40

50

にボトル用コルクを製造するために使用される場合に不可欠な物理的、化学的および感覚受容性および機械的品質をコルクに与えるセロイド、スベリン、タンニン、リグニンおよびセルロースなどの多くの化合物の含有率は適切な値に維持される。

【 0 1 1 0 】

ボトル用コルクの良好な機械的特性のために特に必要なセロイドを同時に除去することなく不所望な有機化合物、特に T C A を除去することは、本発明による方法の意外な効果であり、従来技術によって記載または示唆されていない。

【 0 1 1 1 】

したがってこの方法は、従来技術のレベルでは長い間満たされていなかった必要性を満たし、コルクビジネスの専門家の間に広がっていた、必須化合物に影響を与えることなく不所望な化合物を選択的に除去することは不可能であるという先入観を克服する。

10

【 0 1 1 2 】

本発明による抽出方法の状況内では、使用される流体は好ましくは C O <sub>2</sub> ならびに、圧力下の C O <sub>2</sub> に 0 . 0 1 から 1 0 質量 % の含有率で添加される水および水溶液から選択される補助溶剤である。

【 0 1 1 3 】

本発明では、汚染物質の選択的抽出は、0 . 0 1 質量 % の低い補助溶剤含有率、例えば 0 . 0 2 から 1 質量 % 、好ましくは 0 . 0 2 から 0 . 2 質量 % の含有率で微生物の成長の低減と共に（相乗作用による）達成することができる。

【 0 1 1 4 】

20

抽出または処理操作の間の温度および圧力範囲は変動させることができるが、ただし流体は常に圧力下の稠密な流体、好ましくは超臨界状態に維持し、圧縮 / 減圧サイクルも上記のように実施することができる。

【 0 1 1 5 】

温度および圧力範囲は特に、使用する流体の性質に依存している。

【 0 1 1 6 】

これらの温度および圧力範囲はすでに記載しており、特に C O <sub>2</sub> に適用することができる。

【 0 1 1 7 】

これらの条件は方法期間を通して、または簡単に抽出または処理方法の開始時に維持すればよいが、その際、これらの条件は、基質外の化合物を非常に迅速に抽出するための高い密度および高い温度に対応する（主要な現象は可溶化である）。

30

【 0 1 1 8 】

通常、処理または抽出時間（言い換えると、コルクまたはコルクベースの材料を圧力下の稠密な流体と接触させる時間）は流体流速および処理すべき材料の量に応じて、1 または数分、例えば 1 0 分あるいは 1 または数時間、例えば 1 0 時間である。

【 0 1 1 9 】

数分後、言い換えると例えば 5 から 2 0 分後に、および本方法による圧力および温度条件が材料に適合すると、非常に高い拡散能力の故に抽出が非常に迅速に生じる。

【 0 1 2 0 】

40

平行に達した後に、例えば 3 0 から 6 0 分後に、抽出は例えば 9 9 . 9 % 近くの効率で終了すると思われる。

【 0 1 2 1 】

抽出効率は常に非常に迅速であり、塩素を含有する化合物の場合ですら、効率は 8 5 % より良く、例えば 9 8 % である。

【 0 1 2 2 】

使用される溶剤含有率、言い換えるとコルクまたはコルクベースの材料の質量に対して使用される好ましくは超臨界の稠密な流体（溶剤）の質量は通常、流体 1 0 から 1 0 0 k g / コルクまたはコルクベースの材料 k g である。

【 0 1 2 3 】

50

有利には、本発明による方法は抽出または処理後に、および１つまたは複数の物理化学的分離工程の後に、抽出物から流体を分離するための流体再利用ステップを含む。

【０１２４】

通常、第１の分離ステップは、気体状態に近づけるための一連の圧力低下および温度上昇による流体密度の低減からなる。

【０１２５】

流体ドロップの溶解能力および抽出ステップで溶解された抽出物の数種を回収する。

【０１２６】

こうして、コルクを抽出または処理するための本発明による方法は、当初生成物の約 90 から 99 % を占める有用なコルクまたはコルクベースの材料を、当初生成物の約 1 から 10 % 未満を占める不所望な天然または人工有機生成物から物理的に分離するために使用することができ、これを制御、処理および除去することができ、したがって特に容易に調節することができる一方で、ガスまたは流体は有利に再利用することができるので、これを別の抽出または別の処理に使用することができる。

10

【０１２７】

こうして有利には、CO<sub>2</sub>などの流体の当初および一定含有率により、不所望な有機化合物が徐々にコルクまたはコルクベースの材料から除去されうることを意味する閉回路で、またはループ中で処理または抽出方法を行うことができる。

【０１２８】

より正確には、抽出方法自体の後に、本発明による方法は有利には１つまたは複数のステップ、例えば３つまでの物理化学的工程を含み、その際、好ましくは１から３の一連の圧力低下および温度上昇により流体密度を低下させて、気体状態に近づける。

20

【０１２９】

例えば、これらの連続するステップでの条件は 90 バールおよび 50 、 70 バールおよび 40 、 50 バールおよび 40 であってよい。

【０１３０】

流体の単離能力が低下するので、抽出ステップで予め可溶化された抽出物は回収する。

【０１３１】

これらの抽出物は多かれ少なかれ流体状の濃縮流体の形であり、汚染物質の場合には特に、かつ場合によっては分解して処理することができる。

30

【０１３２】

分離ステップの終了時に得られるガスを好ましくは抽出ステップで再利用するが、その際、これが超臨界状態であるように再調節して温度および圧力条件を元に戻し、ガスを初めに大気圧まで冷却し、液体状で貯蔵し、次いで、これを抽出方法に送る前に加熱および圧縮することができる。

【０１３３】

再利用する前に、好ましくは例えば活性炭によりガスを精製して、前の工程で分離できなかった痕跡量の揮発性有機生成物を除去する。

【０１３４】

ガスの精製は通常は必要であり、そうしないと、抽出性能は非常に低下するであろう。

40

【０１３５】

本発明ではコルクまたはコルクベースの材料に、圧力下の稠密な流体を使用して処理または抽出する前に機械的および／または化学的処理を施すこともできる。

【０１３６】

機械的および／または化学的処理とは通常、従来技術の開示の状況の範囲内での前記のような公知の処理を意味する。

【０１３７】

この処理は好ましくは、通常「煮沸」処理と呼ばれる熱水または沸騰水を使用する処理である。

【０１３８】

50

本発明では圧力下の稠密な流体を使用する前記の処理または抽出の前またはその後に；場合により、圧力下の稠密な流体による前記の処理または抽出に先行する、前記の機械的および／または化学的処理以前に；または場合により、圧力下の稠密な流体による前記の処理または抽出の後の、前記の機械的および／または化学的処理以降にコルクまたはコルクベースの材料を成形する。

【0139】

言い換えると本発明の方法では、型押し前または後の、かつ機械的および／または化学的処理、好ましくは煮沸処理の前または後の洗浄されるべき1個の部材または複数の部材、言い換えると未処理の部材を圧力下の稠密な状態の流体と接触させる。

【0140】

この成形、作業または型押しは、コルクまたはコルクベースの材料、通常は純コルクをボード、型押しまたは成形ボトル用コルク、例えば複合材料からなるボトル用コルク、食品または非食品適用のために製造される物品または装置を製造するために使用されるコルク部材であってよい所定の使用に必要な形にすることを意図している。

【0141】

本発明による方法は特に、ボトル用コルクを製造するために最適な品質を有するコルクまたはコルクベースの材料を調製するために適していることを上述した。

【0142】

したがって、本発明は、前記の処理または抽出ステップ少なくとも1つを含む、コルクからなる、またはコルクベースの材料からなるボトル用コルクを製造するための方法に適用することもできる。

【0143】

本発明は、コルクからなる、またコルクベースの材料からなるボトル用コルクなどの部材を製造するための装置にも関しており、これは前記の条件下に圧力下の稠密な流体に接触させることにより前記の材料を処理または抽出するための装置1つを含む。

【0144】

このステップは、ボトル用コルクを製造するための方法のどの時点に含まれていても良い。

【0145】

「実質的に不含」とは、これらの化合物の含有率が、化合物によりもたらされる不所望な臭気および／または味が本発明によるコルクまたはコルクベースの材料には存在しないような含有率であることを意味している。

【0146】

本発明によるボトル用コルクは特に、食品および好ましくはワイン製品などの液体を含有するボトル、バレル、ドラムまたは他の容器を閉めるために使用することができる。

【0147】

最後に本発明は、補助溶剤を添加された圧力下の稠密な流体に接触させることにより、コルクまたはコルクベースの材料を殺菌し、これを無菌にするための方法に関する。

【0148】

【発明の実施の形態】

添付の図面を参照しつつ次の記載を読むと、本発明がより理解されるであろう。

【0149】

図1は本発明による装置の側面断面図を示している。

【0150】

明らかなように、このタイプの図は装置の実施形態の一例を示しているにすぎず、図示目的のためにのみ示したものであり、制限的なものではない。

【0151】

この図は抽出装置またはオートクレーブ(1)の形で、コルクまたはコルクベースの材料を接触させる手段を示している。

【0152】

このタイプの抽出装置は本発明による方法で適用される圧力に耐え、加熱および温度調節手段を、その内側に適切な熱供給流体(3)、(4)が循環しうるサーモスタット制御二重シェル(2)の形で備えている。

【0153】

抽出装置またはオートクレーブの容量は変動可能であり、特に処理すべきコルクの量に依存している。当業者であればこれは容易に決定することができる。

【0154】

例えばボード、シートまたはボトル用コルクの形の処理すべきコルクまたはコルクベースの材料部材(5)を抽出装置中に置き、これらの部材を好ましくは1個または複数の支持体または格子の上に置く。

10

【0155】

図1は装置中に1個の抽出装置(1)のみを示しているが、この装置が複数の抽出装置を備えていても良いことは全く明らかである(例えば2から10個が例えば一続きで配置される)。

【0156】

装置はCO<sub>2</sub>などの流体を圧力下の稠密な状態に、例えば超臨界状態にする手段も含む。

【0157】

したがって図1では、再循環パイプ(6)および/または場合によっては貯蔵および調製タンク(7)からの流体、例えばCO<sub>2</sub>をバルブ(8)を介して、適切な熱伝達流体(11、12)がその内部を循環しうるサーモスタット制御二重シェル(10)の形の温度調節手段を備えた液化タンク(9)に浸透させる。

20

【0158】

CO<sub>2</sub>などの前記の液体をこうして液化し、流量計(13)を介して循環させ、次いで、ポンプ(14)、例えば膜タイプまたはピストンタイプの圧縮ポンプまたは例えば圧縮機により抽出装置(1)へと吸い上げ、圧縮する。

【0159】

バルブ(15)を介して抽出装置(1)に供給する前に流体、例えばポンプで吸い上げられたCO<sub>2</sub>を交換機(16)、いわゆる「超臨界」交換機中で加熱するが、この中で、圧力下の稠密な流体に、特に稠密な超臨界液体の形となる条件下まで流体を加熱する。

30

【0160】

言い換えると、液体を交換機中で例えばCO<sub>2</sub>では31.1である臨界温度以上に加熱する。

【0161】

図1は補助溶剤タンク(18)から供給される補助溶剤を注入する手段を高圧ポンプ(17)の形で示しており、これは漸次、交換機(1)への液体供給パイプに接続されていて、交換機(16)の流入側および圧力ポンプ(14)の流出側の上方にあるパイプ(19)を介して、所定の量の補助溶剤を圧縮された液体に添加する。

【0162】

したがって、圧縮流体および補助溶剤からなる混合物の温度を、熱交換機(16)により処理温度まで高める。

40

【0163】

本発明では、流体および補助溶剤混合物を抽出器(1)の室中でコルクまたはコルクベースの材料、例えばすでに型押しされたコルクボードまたはボトル用コルクからなる処理すべき部材(5)に含浸させ、不所望な汚染性化学化合物を抽出する。

【0164】

1つまたは複数の部材を処理すべき部材の寸法に応じて同時に処理することもできる。

【0165】

CO<sub>2</sub>などの流体中に含有される不純物は、2種の物体の接触時間の関数として高まるが、ただし可溶性はブラッシングによって高すぎない。

50

## 【 0 1 6 6 】

抽出オートクレーブ ( 1 ) への入口での超臨界流体は  $\text{CO}_2$  および補助溶剤などの均一な流体溶液である。

## 【 0 1 6 7 】

抽出操作の前に、言い換えると流体をオートクレーブに添加する前に、コルク内容物を公知の割合の補助溶剤と混合することもできる。

## 【 0 1 6 8 】

コルクから抽出された化合物が可溶化している  $\text{CO}_2$  などの流体流を次いで、抽出器またはオートクレーブ ( 1 ) の頂部に接続されている分離手段に送るが、例えばこれは一続きで接続している 3 個のサイクロン型分離器 ( 2 0 、 2 1 、 2 2 ) からなり、これらのそれぞれに、自動圧力低下バルブ ( 2 3 、 2 4 、 2 5 ) が先立つ。

10

## 【 0 1 6 9 】

3 個のサイクロン型分離器 ( 2 0 、 2 1 、 2 2 ) が図 1 では示されているが、分離器の数、型および配列を変動させることができることは明らかである。

## 【 0 1 7 0 】

流体に適用される圧力低下は一定の温度で行う。

## 【 0 1 7 1 】

コルクから抽出された液体の形の有機化合物を各分離機中でガス、例えば  $\text{CO}_2$  から分離または単離する。

## 【 0 1 7 2 】

20

コルクから抽出された化合物を例えば分離器の底部で取り出し ( 2 6 、 2 7 、 2 8 ) 、回収し、次いで別の分離、抽出または精製操作、例えば遠心分離、沈殿または液 / 液抽出を場合により実施するか、分解してもよい。

## 【 0 1 7 3 】

$\text{CO}_2$  などの分離に由来するガスを清浄化し、次いで主にパイプ ( 6 ) および例えばサーモスタット制御室の形の「冷」交換機 ( 2 6 ) または液化機からなる液体再利用手段に送り、 $\text{CO}_2$  などの流体 ( 1 1 、 1 2 ) を冷却および液化する冷却バッチにより低温保持される低温液体タンク ( 9 ) に送る。

## 【 0 1 7 4 】

清浄化手段 ( 2 9 ) は図 1 では、液体再利用手段上に設置されている還流カラムまたは活性炭カラム ( 2 9 ) として示されている。

30

## 【 0 1 7 5 】

最後に、この装置は、方法の様々な部分に特に圧力のための調節手段 ( 図示されていない ) を備えていて、これは圧力センサ、調節器および空気圧により調節されるニードルバルブからなる調節システムを備えている。

## 【 0 1 7 6 】

本発明を次の実施例を参照に記載するが、これは、詳述の目的のためであって、制限的なものではない。

## 【 0 1 7 7 】

## 実施例

40

コルク試料を図 1 に示したものと同様の装置を使用して、本発明による方法を使用して処理または清浄化したが、この際、流体は圧力下の稠密な  $\text{CO}_2$  であった。

## 【 0 1 7 8 】

より正確には、この装置は次のものからなる：

約 3 0 0 k g を含有する球体の形の  $\text{CO}_2$  貯蔵器、このタイプの球体は市場で入手可能である；

約 2 リットル容量で、冷却浴による低温サーモスタット調節を伴うスチール室の形の液化機；

最高流速 1 0 k g / h を伴う 0 から 3 0 0 バール圧力ポンプ；

水などの補助溶剤を約 0 . 0 1 から 0 . 1 質量 % で圧力下の稠密な  $\text{CO}_2$  に徐々に添加

50

するための 0 から 300 バール補助溶剤ポンプ；

サーモスタット制御ダブルシェルの形の超臨界交換機；

6 リットル容量および最高圧力 300 バールのダブルシェルの備えたオートクレーブの形の抽出器；

自動圧力低下バルブを備えたサイクロンタイプの分離器 3 個。

【0179】

処理すべきコルク部材をオートクレーブ中に置くが、これは数十センチの寸法を有するボードまたはシートの形である。

【0180】

処理すべきコルク部材を 2 つの別々のバッチに分ける：

コルク部材の第 1 のバッチをこのタイプの材料に通常許容される実施で煮沸した；即ち、100 の水中に 1 時間 30 分浸漬；

コルク部材の第 2 のバッチは煮沸しなかった。

【0181】

これら 2 つのバッチに、コルク部材の含浸を完全にするための超音波作用を伴う容器に数時間、即ち 1 から 5 時間浸漬することにより、PCP（ペンタクロロフェノール）および TCA（トリクロロアニソール）の水溶液の補足処理を施す。

【0182】

コルク部材中の PCP および TCA の含有率を本発明の方法によるこれらの部材の処理前後に測定する。

【0183】

これらの測定は、試料の粉碎、液 - 固抽出、PCP では酢酸エステルへの転換、カートリッジ上での精製および気相クロマトグラフィーおよび質量分析による分析により行う。

【0184】

機械的な試験も、処理された、および処理されていない、煮沸された、および煮沸されていないコルク部材（ボード）から「筒状」成形されたボトル用コルクで実施する。これらの試験は次のように実施する：

ボトル用コルクの公称直径 24 mm を、ボトル用コルク製造装置の圧縮直径である 16 mm に低下させるために適用される圧力を測定することからなる圧縮圧力（PC）の測定；

ボトル用コルク製造装置の圧縮直径である 16 mm からボトル頸部の最大直径である 21 mm に回復する間にボトル用コルクにより生じる圧力の測定である回復圧力（Pre t）の測定。

【0185】

最後に、酵母、カビ、好熱性好気性細菌、腸内細菌、大腸菌、バシラスおよび亜硫酸低減性嫌気性菌に関する微生物フローラ培養試験を特別な播種培地上でカウントすることにより実施し、補助溶剤としての水を使用して、または使用せずに圧力下の稠密な状態の CO<sub>2</sub> で処理した後のこのフローラの成長の低下（対数）を評価する。

【0186】

下記の実施例 1 および 2 は特に、ボトル用コルクの製造のための所定のコルク製造で通常カウントされる含有率よりもその含有率がかなり高くなるように予め補足されている有機化合物をコルク試料から除去することに関する。

【0187】

実施例 1

コルク約 400 g の全質量を有するコルクからなる部材（ボード）を本発明の方法を使用して処理した。

【0188】

これらの部材には先行する煮沸処理を行わなかった。

【0189】

前記の操作法を使用する分析後の PCP および TCA の当初含有率は各汚染性生成物で

10

20

30

40

50

75 ppbであると判明した。

【0190】

本発明による方法の操作状況は通常、以下のものである：

補助溶剤：約0.2%の蒸留水；

操作圧力：100から300バール；

温度：約50℃；

処理時間：1から5時間；

【0191】

この処理の終了時に、これらのコルク部材を分析して、PCPおよびTCAの残留含有率を決定する。

10

【0192】

これらのボードから「筒状」成形されたボトル用コルクの機械的強度も、前記の圧縮圧力「PC」および回復圧力「Pret」を測定することにより測定した。

【0193】

最終的な評価のために、本発明の方法を使用する処理後に得られた機械的強度とこの方法を使用する処理をせずに得られた強度とを比較するために、本発明の方法を使用して処理されていない部材（ボード）から筒状成形された対照ボトル用コルクで測定を行った。

【0194】

図2は、本発明による方法を使用する清浄化前後の部材の分析により測定され、下記の式を使用して、汚染物質（PCPまたはTCA）の比として規定された百分率の清浄化効率に関して得られた結果を示している：

20

$$\text{効率}(\%) = (1 - (\text{処理後の汚染物質質量} / \text{処理前の汚染物質質量})) \times 100$$

【0195】

清浄化効率を、それぞれ異なる処理時間および各汚染物質PCPおよびTCAに関して図2に示す。

【0196】

図3は圧縮圧力「PC」および回復圧力「Pret」の測定を使用する、処理された、かつ未処理のコルク部材（ボード）から栓状成形されたボトル用コルクの機械的強度（N/cm<sup>2</sup>）の評価で得られた結果を示している。

【0197】

30

本発明の方法を使用して処理されていない対照試料を参考として使用する。

【0198】

本発明による方法を使用して処理された、かつ処理されていないコルクボードから栓状成形されたボトル用コルクの機械的強度の試験結果についての情報は表1を参照されたい。

【0199】

表は実施例で使用された本発明による処理のための個々の条件も示している。

【0200】

実施例2

本発明による方法を、製品約400gの全量を有するコルク部材（ボード）を処理するために使用した。

40

【0201】

実施例1とは異なり、これらの部材に初めに煮沸処理を施した（約100℃の水中に1時間30分含浸）。

【0202】

前記の操作方法を使用する分析により決定されたPCPおよびTCAの当初含有率は各汚染性生成物に関して50 ppbであると判明した。

【0203】

実施例1の記載と同様の測定をこのコルク部材（ボード）に行った。

【0204】

50

これらの測定を、本発明による方法で処理されていない対照部材から製造されたボトル用コルクに対しても行った。

【 0 2 0 5 】

実施例 1 においてと同様に、清浄化効率の結果を図 2 に示しているが、この際、部材（ボード）から栓状成形されたボトル用コルクの機械的強度の結果を図 3 に示したが、これを表 1 にも示した。

【表 1】

煮沸済みボード（B）			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120パール、 60℃、1時間 6.5 kg/h	試験P1	対照B	26	1.8
		BP1	28	1.8
250パール、 60℃、5時間 10 kg/h	試験P2	対照B	26	1.8
		BP2	30	1.8
未煮沸ボード（AVB）			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120パール、 60℃、1時間 6.5 kg/h	試験P1	対照AVB	29	1.6
		AVBP1	26	1.7
250パール、 60℃、5時間 10 kg/h	試験P2	対照AVB	29	1.6
		AVBP2	27	1.9

PC：圧縮圧力

Pret：回復圧力

【 0 2 0 6 】

清浄化効率に関して実施例 1 および 2 で得られた結果の分析（図 2）は、圧力下の稠密な CO<sub>2</sub> を使用しての本発明による処理後に得られた効率は効率が 84 から 100 % で変動する PCP の抽出でも、全てのケースで 100 % である TCA の抽出でも、非常に 100 % に近い。

【 0 2 0 7 】

煮沸されなかった試料に関する実施例 1 では、当初含有率 75 ppb に対して残留含有率 12 から 6 ppb をもたらす PCP の抽出では効率は 84 から 92 % で変動する。

【 0 2 0 8 】

TCA の抽出で得られた効率は完璧であり、ほぼ 100 % である。このことは、TCA の残留含有率が、使用された分析法の検出限界未満であることを意味している。

【 0 2 0 9 】

実施例 2 では、煮沸された試料に関する PCP 抽出効率は僅かながら上向き、94 から 100 % で変動し、これは、実施例 1 においてと同様の処理条件では、PCP および TCA の当初含有率よりも 50 ppb 低く、3 ppb から PCP および TCA 分析法の検出限界未満の値で変動する残留含有率に相応する。

## 【 0 2 1 0 】

T C A の抽出効率は完全で、ほぼ 1 0 0 % に等しい。

## 【 0 2 1 1 】

処理された部材（ボード）から栓状成形されたボトル用コルクの機械的強度で得られた結果（図 3）では、実施例 1 および 2 の全ての結果は、本発明による方法を使用して C O<sub>2</sub> により処理されたコルク部材の優れた機械的強度を示している。

## 【 0 2 1 2 】

圧縮圧力 P C の測定において、C O<sub>2</sub> で処理されていない対照部材から栓状成形されたボトル用コルクと C O<sub>2</sub> により清浄化された部材で栓状成形されたボトル用コルクとの間に差が観察されたが、この差は 5 N / c m<sup>2</sup> を上回らなかった。

10

## 【 0 2 1 3 】

さらに機械的強度の次の値により示されるように、機械的強度に及ぼされる変化は処理された部材から栓状成形されたボトル用コルクで、対照部材から栓状成形されたボトル用コルクで通常得られるのと同様の規模である：

C O<sub>2</sub> で処理されていない対照部材から栓状成形されたボトル用コルク；

2 7 . 5 ± 1 . 7 N / c m<sup>2</sup> ( n = 4 ) ；

C O<sub>2</sub> で処理された部材から栓状成形されたボトル用コルク（実施例 1 および 2 ）；

2 7 . 8 ± 1 . 7 N / c m<sup>2</sup> ( n = 4 ) ；

同様に、回復圧力 P r e t を測定して得られる結果に著しい変化も認められなかった。これに関して得られた値は：

20

対照部材では 1 . 7 ± 0 . 1 N / c m<sup>2</sup> ( n = 4 ) ；

処理された部材（実施例 1 および 2 ）では 1 . 8 ± 0 . 1 N / c m<sup>2</sup> ( n = 4 ) 。

## 【 0 2 1 4 】

最後に、C O<sub>2</sub> の密度は、処理時間または不所望な味をもたらす有機化合物（P C P および T C A）の当初含有率よりも少ない影響を有するパラメータであることが観察された。

## 【 0 2 1 5 】

本発明による方法で処理されたコルク部材は型押しのために、かつ / またはワイン用ボトルコルクに使用することができることを前記で得られた結果は示している。

## 【 0 2 1 6 】

30

## 実施例 3

この実施例は、圧力下の稠密な液体に溶剤として水を添加した場合の、本発明による方法の抗菌効率を示している。

## 【 0 2 1 7 】

前記の材料（コルク）と同様の基質の部材を、水 0 . 0 2 質量 % を添加された圧力下の稠密な C O<sub>2</sub> により、圧力 3 0 0 バールで、0 から 6 0 の温度変化下に処理する。

## 【 0 2 1 8 】

微生物の成長を前記の操作法を使用して測定した。

## 【 0 2 1 9 】

同等の基質（コルク）部材を同様の条件下に、ただし、圧力下の稠密な流体に水を添加することなく処理し、微生物の成長を再び測定した。

40

## 【 0 2 2 0 】

得られた結果を図 4 に示したが、これは、処理の間に適用された温度（ ）の関数として得られた微生物成長の対数変化を示している。

## 【 0 2 2 1 】

実線で示された曲線は水を添加された C O<sub>2</sub> による処理に関する曲線であり、一方で破線で示された曲線は水の添加を伴わない C O<sub>2</sub> 単独による処理に当てはまる。

## 【 0 2 2 2 】

圧力下の稠密な C O<sub>2</sub> を使用して適用された処理は、処理温度 6 0 だけで、1 0 0 倍の微生物成長の最大低減をもたらすことが判明した。

50

## 【 0 2 2 3 】

他方で、この低減は $\text{CO}_2$ を水と共に使用する場合には温度40 で100万倍の高さである。

## 【 0 2 2 4 】

特定の理論に制限されないが、 $\text{CO}_2$ 存在中の少量の水でさえ、混合物のpHを酸性にするような炭酸が生じると思われる。

## 【 0 2 2 5 】

したがって圧力および酸性の総合作用が、存在する微生物の生存にかなりのダメージを与える効果をもたらす。

## 【図面の簡単な説明】

10

【図1】本発明による方法の実施のための装置例の側面断面図である。

【図2】様々な時間 $t$ （時間）および様々な密度の $\text{CO}_2$ （ $\text{g/l}$ ）での、沸騰処理された（右側）および沸騰処理（左側）されていないPCPおよびTCA補足を伴うコルク部材の百分率での清浄化効率 $E$ を示すグラフである。この場合、幅の狭い斜線で示された棒はPCP（ペンタクロロフェノール）に当てはまり、幅の広い斜線で示された棒はTCA（2, 4, 6 - トリクロロアニソール）に当てはまる。

【図3】 $\text{CO}_2$ 処理された、および処理されていないコルクボードならびに煮沸された、かつ煮沸されていない対照部材から切断された「筒状」ボトル用コルクの機械的強度の評価を示すグラフである。機械的強度は圧縮圧（ $PC$ ）および回復圧（ $Pre t$ ）を測定することにより評価した。

20

【図4】 $\text{CO}_2$ のみ（破線の曲線）または $\text{CO}_2$  + 水（実線の曲線）により処理している間に適用された温度（ $T$ （ ））の関数としての微生物成長の対数変化、変化（ $\log$ ）を示すグラフである。

## 【符号の説明】

- 1 抽出装置
- 2 サーモスタット制御二重シェル
- 3, 4 熱供給流体
- 5 コルクまたはコルクベースの材料部材
- 6 再循環パイプ
- 7 貯蔵および調製タンク
- 8 バルブ
- 9 液化タンク
- 10 サーモスタット制御二重シェル
- 11、12 熱伝達流体
- 13 流量計
- 14 ポンプ
- 16 交換機
- 18 補助溶剤タンク
- 19 パイプ（19）

30

【図 1】

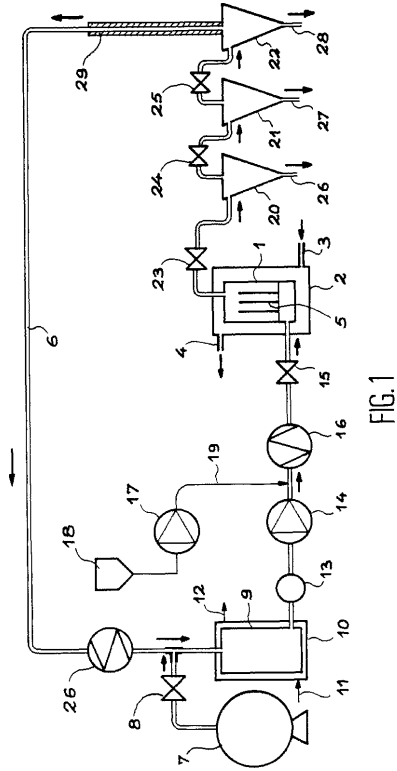


FIG. 1

【図 2】

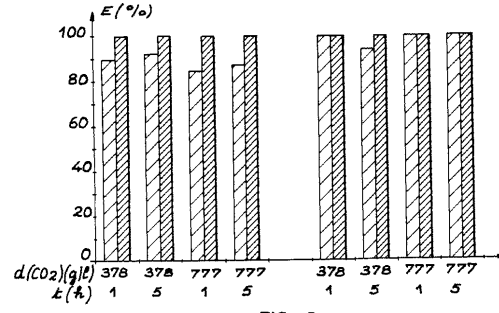


FIG. 2

【図 3】

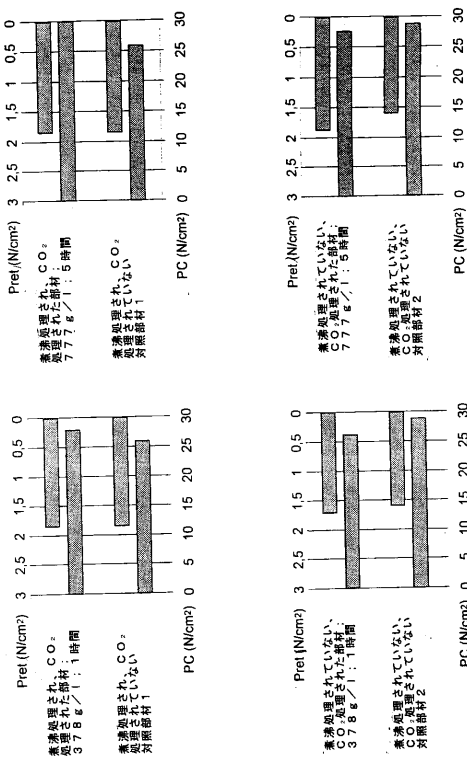


FIG. 3

【図 4】

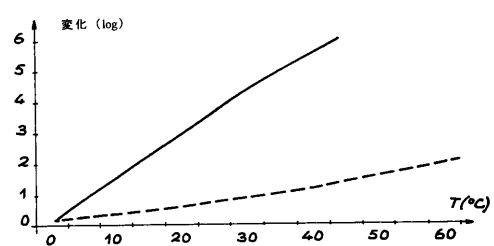


FIG. 4

---

フロントページの続き

- (74)代理人 100089037  
弁理士 渡邊 隆
- (74)代理人 100101465  
弁理士 青山 正和
- (74)代理人 100094400  
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836  
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453  
弁理士 村山 靖彦
- (74)代理人 100110364  
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 ギー・リュミア  
フランス・F - 3 0 1 3 0 ・ポン・サン - テスプリ・(番地なし)・"ラ・ミランドル"
- (72)発明者 クリスチャン・ペール  
フランス・F - 2 6 7 0 0 ・ピエールラット・アレ・アンリ・ドーミエ・7
- (72)発明者 ジャン・マリ・アラシル  
フランス・F - 6 6 5 0 0 ・トリーニャ・リュ・デュ・カニグ・1 6

審査官 木村 隆一

- (56)参考文献 国際公開第9 8 / 0 1 6 2 8 8 (WO, A 1)  
特許第2 6 7 3 3 8 2 (JP, B 2)  
特開昭5 9 - 1 0 1 3 1 1 (JP, A)  
Taylor M.K. et al, "Supercritical Fluid Extraction of 2,4,6-Trichloroanisole from Cork Stoppers", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2 0 0 0 年 6 月, vol.48,no.6, p.2208-2211
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B27K 1/00-9/00  
B67B 1/03  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)