

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

0 322 650 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **15.04.92** (51) Int. Cl.⁵: **B27K 7/00**

(21) Numéro de dépôt: **88120920.9**

(22) Date de dépôt: **14.12.88**

(54) **Procédé de blanchiment et de stérilisation d'articles en liège et articles en liège blanchis par ledit procédé.**

(30) Priorité: **30.12.87 IT 2328187**

(43) Date de publication de la demande:
05.07.89 Bulletin 89/27

(45) Mention de la délivrance du brevet:
15.04.92 Bulletin 92/16

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Documents cités:
FR-A- 907 518
FR-A- 1 573 944
FR-A- 2 569 369
GB-A- 1 126 233

(73) Titulaire: **INTEROX CHIMICA S.p.A.**
Via Piave, 6
I-57013 Rosignano-Solvay (LI)(IT)

(72) Inventeur: **Zucchini, Giovanni**
Via Buozi, 12
I-57013 Rosignano-Solvay (Livorno)(IT)
Inventeur: **Donati, Amerigo**
Loc. Giardino
I-57016 Rosignano M.MO (Livorno)(IT)

(74) Mandataire: **Lederer, Franz, Dr. et al**
Lederer, Keller & Riederer Patentanwälte
Lucile-Grahn-Strasse 22
W-8000 München 80(DE)

EP 0 322 650 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé de blanchiment et de stérilisation d'articles en liège au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Il est connu depuis de nombreuses années de blanchir et de stériliser les articles en liège au moyen de solutions aqueuses alcalines d'hypochlorite. De tels procédés présentent parfois l'inconvénient de fournir des articles en liège qui renferment encore, même après lavage, de petites quantités de chlore sous forme de composés organiques. Ces composés peuvent être la cause d'odeurs désagréables et dénaturer le goût des matières alimentaires qui sont mises en contact avec les articles ainsi blanchis. Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé de blanchir les articles en liège avec du peroxyde d'hydrogène, dans le but d'éliminer la formation des composés organiques chlorés. La demande de brevet français FR-A1-2569369 fournit un procédé de blanchiment d'articles en liège en quatre étapes consistant, dans une première étape, à traiter les articles par une solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène, un stabilisant de celui-ci et une substance alcaline, dans une deuxième étape, à laver les articles à l'eau, dans une troisième étape, à traiter les articles par une solution aqueuse d'une substance acide et, dans une quatrième étape, à sécher les articles. Ce procédé apporte toutefois le désavantage de nécessiter un traitement complexe en de multiples étapes mettant en oeuvre des solutions acide et basique et de ne pas permettre de blanchir les articles en liège à un niveau de blancheur suffisamment élevé requis par la plupart des utilisations de ces articles.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé nouveau de blanchiment et de stérilisation d'articles en liège à l'aide d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène qui permet d'obtenir des blancheurs élevées et qui ne nécessite pas d'étapes intermédiaires de traitement des articles entre l'étape de blanchiment et l'étape de séchage.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour blanchir et stériliser des articles en liège au moyen d'une solution aqueuse alcaline de peroxyde d'hydrogène selon lequel, après traitement des articles par la solution de peroxyde d'hydrogène, on sèche les articles, imprégnés de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un rayonnement ultraviolet.

Les articles en liège auxquels s'applique le procédé selon l'invention sont d'une manière indifférente, des objets décoratifs ou utilitaires constitués, au moins pour la majeure partie de leur structure, du produit naturel qu'est le liège fourni par l'écorce des chênes-lièges.

Par solution aqueuse alcaline de peroxyde d'hydrogène, on entend désigner une solution aqueuse qui contient au moins une substance alcaline et du peroxyde d'hydrogène à raison de 10 à 300 g H_2O_2 par litre. De manière avantageuse, on utilise des solutions qui contiennent de 30 à 150 g H_2O_2 par litre.

La substance alcaline mise en oeuvre dans la solution aqueuse est un composé chimique inorganique susceptible de fixer le pH de la solution dans la zone alcaline supérieure à 8,5 lorsqu'on le dissout dans l'eau. On peut mettre en oeuvre un de ces composés seul; on peut aussi incorporer à la solution plusieurs de ces composés en mélange. Les mélanges tampons de substances alcalines peuvent, par exemple, être utilisés.

On choisira avantageusement la dose de substance alcaline à incorporer à la solution de peroxyde d'hydrogène de manière que le pH de la solution s'établisse dans la plage comprise entre 9,0 et 10,5.

Des substances alcalines qui ont donné de bons résultats sont l'hydroxyde, le carbonate et les phosphates de métaux alcalins utilisés séparément ou en mélange. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'hydroxyde de sodium utilisé à raison de 2 à 20 g/l de solution de peroxyde d'hydrogène ou avec le carbonate de sodium à raison de 5 à 50 g/l de solution.

Selon l'invention, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène peut aussi contenir un ou plusieurs additifs habituellement utilisés dans les solutions de blanchiment, tels que, par exemple, des stabilisants du peroxyde d'hydrogène, des agents tensio-actifs, des agents d'azurage optique, des régulateurs de viscosité ou de pH, des agents anti-corrosion, des agents protecteurs du liège.

Dans le procédé selon l'invention, il est avantageux de mettre en oeuvre un stabilisant dans la solution de peroxyde d'hydrogène.

A titre de stabilisant, on peut incorporer à la solution de peroxyde d'hydrogène toute espèce de stabilisant connu pour prévenir la décomposition prématurée du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau. Des exemples de tels stabilisants sont le silicate de sodium, les polyphosphates de métaux alcalins, les stabilisants organiques appartenant à la classe des polyphosphonates ou à celle des acides aminopolycarboxyliques et leurs sels. Le silicate de sodium, utilisé à raison de 2 à 50 g/l de solution, a donné de bons résultats et est préféré en raison de sa grande disponibilité et de son prix peu élevé.

L'emploi d'un agent tensio-actif dans la solution de peroxyde d'hydrogène utilisée conformément à l'invention se révèle souvent utile pour améliorer l'imprégnation des articles en liège avec la solution de

peroxyde d'hydrogène. A cette fin, il est souhaitable d'utiliser un agent tensio-actif qui soit inerte vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène présent dans la solution aqueuse alcaline. Des agents tensio-actifs conformes à ce souhait appartiennent généralement aux classes des tensio-actifs anioniques, ou non ioniques tels que, par exemple, les alcools polyalkoxylés à chaîne carbonée linéaire.

5 Le procédé de blanchiment selon l'invention comprend deux étapes successives : une première étape consistant à traiter les articles en liège par la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et une deuxième étape consistant à sécher les articles traités à la première étape.

Dans le procédé selon l'invention, l'étape de séchage est effectuée par tout moyen ou appareil de séchage connu tel que le séchage à l'air chaud en étuve ventilée, le séchage par exposition au rayonnement infrarouge ou le séchage sous vide partiel.

10 La durée et la température du séchage ne sont en général pas critiques. Elles dépendent de la technique de séchage choisie, de la porosité de surface des articles en liège et de la puissance de l'irradiation UV. Elles peuvent se déterminer aisément par une expérimentation de laboratoire à la portée de l'homme du métier. Des durées de séchage comprises entre 2 et 10 heures et des températures situées dans la plage de 15 à 95 °C conviennent généralement bien lorsque le séchage est effectué à pression atmosphérique.

Selon l'invention, le séchage est exécuté sur des articles en liège imprégnés de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un rayonnement ultraviolet.

15 Il est généralement avantageux que les articles en liège contiennent encore plus de 0,05 g H₂O₂/100 g de liège et, de préférence, plus de 0,10 g H₂O₂/100 g de liège lorsque débute l'exposition au rayonnement UV dans l'étape de séchage. Il n'y a en principe pas de limite supérieure à la quantité de peroxyde d'hydrogène imprégnant les bouchons. En pratique, des quantités comprises entre 0,1 et 1 g/100 g conviennent dans la majorité des cas.

20 Par rayonnement ultraviolet, on entend désigner un rayonnement électro-magnétique dont la longueur d'onde est comprise dans la plage commençant à 200 nm et se terminant à 350 nm et dont la puissance est au minimum de 5 watts. Ce rayonnement est obtenu au moyen de lampes électriques à vapeur métallique bien connues dans l'industrie, notamment dans les techniques de désinfection.

Dans le procédé selon l'invention, les articles en liège peuvent être soumis à l'action du rayonnement ultraviolet pendant toute la durée du séchage.

30 Dans une variante du procédé selon l'invention, on soumet les articles en liège au rayonnement ultraviolet pendant une fraction seulement de l'étape de séchage, de préférence pendant la première partie du séchage. Par exemple, après une irradiation de 2 à 6 heures en présence d'ultraviolet, on poursuit le séchage en l'absence de rayonnement UV.

35 Dans la première étape précitée du procédé selon l'invention, la mise en contact de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec les articles en liège peut se faire indifféremment selon différentes techniques déjà connues par elles-mêmes. Une technique de mise en contact ayant donné de bons résultats est la technique d'immersion des articles en liège dans un bain de blanchiment constitué de la solution de peroxyde d'hydrogène pendant un temps déterminé au cours duquel on peut avantageusement agiter les articles dans la solution. Un mode de réalisation conforme à cette technique consiste, par exemple, à placer les articles dans un panier à paroi ajourée ou poreuse, à immerger le panier dans la solution de peroxyde d'hydrogène et à lui imprimer un mouvement de rotation alternatif à vitesse lente durant la période de la première étape de traitement.

40 Une autre technique de mise en contact des articles en liège avec la solution de peroxyde d'hydrogène consiste à déposer les articles sur une surface poreuse et à projeter sur ceux-ci la solution de peroxyde d'hydrogène par arrosage à l'aide d'un jet de solution qui balaye la totalité de la surface des articles à traiter. La solution de peroxyde d'hydrogène est recueillie sous la surface poreuse supportant les articles en liège et est recyclée vers le dispositif d'arrosage.

45 Une technique intéressante de mise en contact des articles en liège avec la solution de peroxyde d'hydrogène consiste à disposer les articles dans un panier à paroi ajourée ou poreuse, à suspendre le panier au-dessus de la solution de peroxyde d'hydrogène contenant un agent tensio-actif à fort pouvoir moussant, puis à insuffler de l'air dans la solution de peroxyde d'hydrogène de façon à provoquer la formation d'un flux ascendant de mousse qui atteint les articles dans le panier. On règle la concentration en tensio-actif, la température de la solution et le débit de l'air insufflé de telle façon qu'en régime stationnaire de fonctionnement, le flux de mousse déborde le panier contenant les articles en liège, puis se casse et retombe dans la solution. Cette technique présente l'avantage de consommer moins d'énergie que les techniques déjà décrites d'immersion ou d'arrosage des articles à traiter. Elle rend de plus inutile l'emploi d'agents anti-mousse souvent nécessaires avec les autres techniques.

55 L'invention s'applique à tous les articles en liège. En particulier, elle s'applique avantageusement aux

carreaux, panneaux et plaques en liège ainsi qu'aux bouchons en liège utilisés dans l'industrie du flaconnage. Elle trouve une application particulièrement intéressante pour blanchir les bouchons en liège utilisés dans l'industrie alimentaire, tout spécialement pour obturer les bouteilles contenant des liquides tels que le vin, le cidre et les spiritueux.

- 5 Lorsqu'il est appliqué au blanchiment des bouchons, le procédé selon l'invention présente l'avantage de la simplicité par rapport aux procédés classiques à l'hypochlorite qui nécessitent une étape de lavage. Il permet aussi l'obtention d'un blanchiment plus poussé que les procédés connus utilisant du peroxyde d'hydrogène et améliore notamment la netteté du timbrage des bouchons destinés à l'usage alimentaire. D'une manière générale, la mise en oeuvre du procédé selon l'invention permet l'élimination de tous les
10 agents chimiques utilisés dans les procédés connus dans l'étape du lavage des bouchons, tels que les acides citrique et tartrique, les sulfites et l'acide chlorhydrique.

L'invention concerne aussi les articles en liège traités selon le procédé décrit plus haut. En particulier, il concerne les bouchons en liège, notamment ceux utilisés pour obturer les bouteilles et flacons de vins et de spiritueux.

- 15 L'invention va maintenant être décrite de manière non limitative au moyen des exemples concrets qui suivent.

Exemples 1 à 3 (conformes à l'invention)

- 20 Dans un bécher en verre de 1000 ml, on a préparé une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par dissolution dans de l'eau à 70 ° C d'une quantité suffisante de solution commerciale de peroxyde d'hydrogène à 35 g/100 g de solution pour réaliser une concentration en H₂O₂ égale à 100 g/l. On y a ensuite dissous un volume réglé de NaOH N pour obtenir après homogénéisation une concentration de 10 g NaOH/l. Le pH de la solution aqueuse alcaline de peroxyde d'hydrogène ainsi obtenue a été de 9,7.

- 25 Dans l'essai 1, on a mis en oeuvre une solution de peroxyde d'hydrogène ne contenant aucun stabilisant. Dans le cas des essais 2 et 3, on a incorporé à la solution de peroxyde d'hydrogène, à titre de stabilisant, du silicate de sodium 38° Bé en quantités respectives de 7 g/l (essai N° 2) et 70 g/l (essai N° 3).

- On a enfermé des bouchons en liège non blanchi dans un panier en métal inoxydable muni de
30 nombreuses ouvertures, puis on a immergé le panier dans le bécher contenant la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et on l'y a maintenu pendant 1 heure en agitant la solution en continu à l'aide d'un agitateur magnétique réglé à 100 tours/minute.

- Après traitement avec la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, on a retiré les bouchons en liège du panier métallique, on les a égouttés et disposés, sans les laver, dans une étuve ventilée dont le courant
35 d'air chaud a été réglé à 50 ° C et qui contenait un générateur de rayonnement UV sous la forme de 3 tubes lumineux de marque PHILIPS et de type TUV-6W. Le séchage a ensuite été poursuivi dans cette étuve en présence du rayonnement UV pendant 180 minutes.

- Les bouchons blanchis et séchés ont ensuite fait l'objet d'une mesure de blancheur au moyen d'un réflectomètre de marque PHOTOVOLT. Les résultats des mesures de blancheur ont permis de calculer,
40 pour chaque bouchon, par soustraction de la blancheur mesurée avant traitement, le gain de blancheur exprimé en degrés PHOTOVOLT. Les résultats obtenus ont été résumés au tableau I qui suit où l'on donne les gains de blancheurs extrêmes obtenus.

Exemples 4R à 6R (exemples de référence)

- 45 A titre de comparaison, on a aussi porté au tableau I les résultats obtenus avec un procédé non conforme à l'invention, qui met en oeuvre une étape de lavage à l'eau entre la première étape de traitement au peroxyde d'hydrogène et l'étape de séchage. Toutes les autres conditions opératoires sont identiques à celles des exemples 1 à 3. L'essai 4R n'a pas fait usage de stabilisant à la première étape, les essais 5R et
50 6R ont mis en oeuvre, respectivement 7 et 70 g/l de silicate comme les essais 2 et 3.

Tableau I

Essai N°	Silicate, g/l	Lavage	Gain blanch., ° PHOT
1	0	non	15 à 18
2	7	non	17 à 18
3	70	non	19 à 20
4R	0	oui	9 à 11
5R	7	oui	9 à 11
6R	70	oui	13 à 15

On remarque l'efficacité supérieure du procédé selon l'invention.

Exemples 7R à 11R (exemples de référence)

Au tableau II, on a porté, dans le but de fournir les points de référence, les résultats obtenus avec les procédés non conformes à l'invention qui suivent :

- essais 7R et 8R : séchage sans irradiation UV;
- essai 9R : pas d'irradiation UV pendant le séchage; irradiation UV après séchage;
- essai 10R : pas de première étape avec H₂O₂;
- essai 11R : première étape alcaline sans H₂O₂.

Tableau II

Essai N°	le étape	Silicate, g/l	Lavage	UV	Gain blanch., ° PHOT
7R	H ₂ O ₂	0	non	non	14 à 15
8R	H ₂ O ₂	0	oui	non	9 à 10
9R	H ₂ O ₂	7	non	oui*	12 à 13
10R	non	0	non	oui	-3 à -2
11R	NaOH	0	non	oui	-4

(*) irradiation après séchage.

Ces résultats montrent qu'aucun des procédés des exemples 4R à 11R, non conformes à l'invention, ne donne lieu à des degrés de blancheur aussi élevés que ceux obtenus aux exemples 1 à 3 conformes à l'invention.

Revendications

1. Procédé de blanchiment et de stérilisation d'articles en liège au moyen d'une solution aqueuse alcaline de peroxyde d'hydrogène qui contient de 10 à 300 g H₂O₂ par litre, caractérisé en ce qu'après traitement des articles par la solution de peroxyde d'hydrogène et en supprimant l'étape de lavage, on sèche les articles imprégnés de peroxyde d'hydrogène en les soumettant à l'action simultanée d'un rayonnement ultraviolet dont la longueur d'onde est comprise dans la plage commençant à 200 nm et se terminant à 350 nm et dont la puissance est au minimum de 5 watts.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de peroxyde d'hydrogène contient un composé stabilisant du peroxyde d'hydrogène.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le stabilisant est du silicate de sodium, mis en oeuvre à raison de 2 à 50 g/l de solution.
4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de peroxyde d'hydrogène contient 30 à 150 g H₂O₂ par litre.
5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcalinité de la solution de peroxyde d'hydrogène est telle que son pH soit compris entre 9,0 et 10,5.

6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alcalinité de la solution de peroxyde d'hydrogène est obtenue par la mise en oeuvre de 2 à 20 g d'hydroxyde de sodium par litre.
- 5 7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alcalinité de la solution de peroxyde d'hydrogène est obtenue par la mise en oeuvre de 5 à 50 g de carbonate de sodium par litre.
- 10 8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les articles en liège contiennent plus de 0,05 g H₂O₂/100 g de liège lorsque débute l'exposition au rayonnement UV dans l'étape de séchage.

Claims

- 15 1. Bleaching and sterilizing process of cork articles by means of an aqueous alkaline hydrogen peroxide solution containing from 10 to 300 g of H₂O₂ per liter, characterized in that after treating the articles with the hydrogen peroxide solution and by suppressing the washing step, the articles impregnated by hydrogen peroxide are dried by subjecting them to the simultaneous action of an ultraviolet radiation which has a wave-length in the range beginning with 200 nm and ending with 350 nm and which has a
20 power of at least 5 watt.
2. Process according to claim 1, characterized in that the hydrogen peroxide solution contains a stabilizing compound of the hydrogen peroxide.
- 25 3. Process according to claim 2, characterized in that the stabilizing agent is sodium silicate used in an amount of 2 to 50 g/l of the solution.
4. Process according to one of claims 1 to 3, characterized in that the hydrogen peroxide solution contains 30 to 150 g of H₂O₂ per liter.
- 30 5. Process according to one of claims 1 to 4 characterized in that the alkalinity of the hydrogen peroxide solution is such that its pH is in the range between 9,0 and 10,5.
- 35 6. Process according to one of claims 1 to 5, characterized in that the alkalinity of the hydrogen peroxide solution is obtained by using 2 to 20 g of sodium hydroxide per liter.
7. Process according to one of claims 1 to 5, characterized in that the alkalinity of the hydrogen peroxide solution is obtained by using 5 to 50 g of sodium carbonate per liter.
- 40 8. Process according to one of claims 1 to 7, characterized in that the cork articles contain more than 0,05 g of H₂O₂/100 g of cork when the exposition to the UV radiation begins in the drying step.

Patentansprüche

- 45 1. Bleich- und Sterilisierungsverfahren für Korkartikel mittels einer wässrigen alkalischen Lösung von Wasserstoffperoxyd, die 10 bis 300 g H₂O₂ pro Liter enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Behandlung der Artikel durch die Wasserstoffperoxydlösung und durch Weglassen der Waschstufe die von Wasserstoffperoxyd imprägnierten Artikel trocknet, indem man sie der gleichzeitigen Einwirkung einer ultravioletten Strahlung aussetzt, deren Wellenlänge im Bereich beginnend mit 200 nm und
50 endend mit 350 nm liegt und, deren Leistung wenigstens 5 Watt beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxydlösung eine Stabilisierungsverbindung des Wasserstoffperoxyds enthält.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel Natriumsilikat ist, das in einer Menge von 2 bis 50 g/l Lösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxydlö-

sung 30 bis 150 g H_2O_2 pro Liter enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalinität der Wasserstoffperoxydlösung derart ist, daß ihr pH zwischen 9,0 und 10,5 liegt.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalinität der Wasserstoffperoxydlösung durch Einsetzen von 2 bis 20 g Natriumhydroxyd pro Liter erhalten wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalinität der Wasserstoffperoxydlösung durch Einsetzen von 5 bis 50 g Natriumcarbonat pro Liter erhalten wird.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Korkartikel mehr als 0,05 g H_2O_2 /100 g Kork enthalten, wenn die Belichtung mit UV-Strahlung in der Trocknungsphase beginnt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55