

(19)



(11)

**EP 2 906 397 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**08.06.2016 Bulletin 2016/23**

(51) Int Cl.:  
**B27K 5/00 (2006.01) B27K 7/00 (2006.01)**  
**B67B 1/03 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **13785563.1**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2013/052455**

(22) Date de dépôt: **15.10.2013**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2014/060696 (24.04.2014 Gazette 2014/17)**

(54) **PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE LIEGE**

VERFAHREN UND ANLAGE ZUR AUFBEREITUNG VON KORK

METHOD AND FACILITY FOR TREATING CORK

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **15.10.2012 FR 1259803**

(43) Date de publication de la demande:  
**19.08.2015 Bulletin 2015/34**

(73) Titulaire: **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**  
**75794 Paris Cedex 16 (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **HERLEM, Guillaume**  
**F-25000 Besancon (FR)**  
• **GHARBI, Tijani**  
**F-25000 Besancon (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud**  
**66, rue de la Chaussée d'Antin**  
**75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:  
**FR-A1- 2 821 287**

**EP 2 906 397 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention est relative aux procédés et installations de traitement du liège.

**[0002]** Le monde du vin a depuis longtemps utilisé des bouchons de liège pour obturer les bouteilles de vin. Cette utilisation tient principalement en ce que le liège comporte toutes les caractéristiques qu'on peut demander à un bouchon de bouteille de vin.

**[0003]** Un des rares désavantages du liège est la présence possible de composés chlorés, tels que le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) qui peuvent parfois donner un vin ce qui est communément appelé sous l'appellation 'goût de bouchons'. Ce désagrément est à l'origine de la perte d'une quantité non négligeable de la production annuelle vinicole, et de frais parfois important, notamment dans les domaines de la restauration et de l'assurance.

**[0004]** Le liège étant un matériau naturel, le contrôle de la quantité de TCA peut être difficile à mener à une échelle compatible avec la production et l'embouteillage chez certains producteurs.

**[0005]** US 2008/245,132 prétend fournir une méthode par laquelle les bouchons de liège sont testés directement sur la ligne de mise en bouteille. Cette méthode nécessite toutefois un équipement complexe, dont le coût croît avec le volume de bouchons à traiter.

**[0006]** La présente invention a notamment pour but de fournir un procédé amélioré de traitement du liège.

**[0007]** A cet effet, selon l'invention, on prévoit un procédé de traitement de bouchons de liège dans lequel on soumet le liège à une déhalogénéation électrochimique par électrolyse.

**[0008]** Grâce à ces dispositions, on ne fait pas que contrôler la présence possible de composés susceptibles d'être contaminants, mais on agit directement sur le liège avec un procédé qui peut être rendu facilement compatible à des exigences de production.

**[0009]** Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on fournit une solution comprenant un électrolyte en contact avec le liège, des électrodes en contact avec ladite solution, et un générateur adapté pour appliquer une différence de potentiel entre les électrodes ;
- la solution et la surface des électrodes en contact avec la solution sont prévus dans des matériaux biocompatibles ;
- le procédé présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :
  - une électrode est une cathode, et un matériau de surface de cathode est du plomb,
  - une électrode est une anode, et un matériau de surface d'anode est inerte, de préférence graphite,
  - un solvant est un alcool, de préférence éthanol,

- un électrolyte est un sel présent dans un vin, de préférence un sel de sodium, de préférence encore choisi dans la liste d'acétate de sodium et tartrate de sodium,

- le liège est en forme de bouchons ;

- on fournit une cuve contenant la solution, et on trempe les électrodes et le liège dans la solution ;
- le procédé comprend au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- on maintient le liège totalement immergé dans la solution,
- au cours de la déhalogénéation, on soustrait une molécule comprise dans les groupes haloanisole et halophénols, de préférence du 2,4,6-trichloroanisole ;

- on mesure une concentration en halogène, et on contrôle la déhalogénéation en fonction de ladite concentration ;
- on forme des bouchons de liège.

**[0010]** Selon au autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé d'embouteillage dans lequel on met en oeuvre un tel procédé de traitement du liège, et dans lequel on bouche une bouteille avec l'un desdits bouchons.

**[0011]** Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une installation comprenant une unité de fourniture de liège, et une station d'électrochimie où on soumet le liège à une déhalogénéation électrochimique par électrolyse, l'installation comprenant en outre une station de formage de bouchons,

l'installation comprenant en outre optionnellement une station de bouchage où on bouche une bouteille de vin avec un bouchon.

**[0012]** Dans divers aspects, on pourra traiter des bouchons d'autres liquides que le vin avec ce procédé, notamment des bouchons d'autres alcools tels que la bière ou le cidre, par exemple.

**[0013]** D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante de deux de ses formes de réalisation, donnée à titre d'exemple non limitatif, en regard des dessins joints.

**[0014]** Sur les dessins :

- la figure 1 est une vue en perspective d'un exemple de station de déhalogénéation,
- la figure 2 est une courbe expérimentale issue d'un procédé de contrôle de la quantité de composé chloré,
- les figures 3 et 4 sont des schémas illustratifs de procédés/installations d'embouteillage.

**[0015]** Sur les différentes figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou similaires.

**[0016]** La figure 1 représente un exemple d'une station

1 de déhalogénéation.

**[0017]** La station 1 comprend par exemple une cuve 2 contenant une solution liquide 3 dans laquelle sont trempés des pièces 4 à traiter. A titre d'exemples, deux pièces 4 sont représentées. On peut traiter entre une et de nombreuses pièces simultanément. Un couvercle ou une grille 5 est disposée en surface de la solution, pour garantir que les pièces 4 sont immergées chacune dans leur totalité.

**[0018]** Le système électrolytique comprend la solution 3, une anode 6, une cathode 7 et un générateur électrique 8. Le générateur électrique 8 est adapté pour faire circuler un courant électrique dans la solution entre l'anode et la cathode.

**[0019]** Les pièces 4 sont faites en liège. Le liège est un matériau naturel obtenu à partir de l'élevage d'arbres, tels que le chêne-liège. Les pièces 4 peuvent aussi comprendre un composé chloré, tel que par exemple un haloanisole ou un halophénol. Des exemples d'haloanisoles présents dans le liège sont par exemple le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2,3,4,6-tetrachloroanisole (TeCA), le 2,3,4,5,6-pentachloroanisole (PCA), et le 2,4,6-tribromoanisole (TBA). Des exemples d'halophénols présents dans le liège sont par exemple le 2,4,6-trichlorophénol (TCP), le 2,3,4,6-tetrachlorophénol (TeCP), le 2,3,4,5,6-pentachlorophénol (PCP) et le 2,4,6-tribromophénol (TBP).

**[0020]** Dans le présent exemple de réalisation, les pièces 4 sont des bouchons présentant des formes adaptées pour boucher des bouteilles, notamment des bouteilles de vin. Un tel bouchon peut être sensiblement cylindrique de révolution, comme représenté. Le cylindre comporte un axe orienté selon l'axe du goulot de la bouteille, et un diamètre externe transversalement à l'axe supérieur, au repos, au diamètre interne du goulot de la bouteille. Dans d'autres variantes, les bouchons peuvent avoir des formes plus complexes, notamment présentant un pied tronconique et/ou une tête venue de matière avec le pied, et plus large que celui-ci, s'étendant hors de la bouteille bouchée.

**[0021]** La solution 3 comprend un solvant et un électrolyte. Les matériaux des divers éléments (notamment solvant, électrolyte, surface des électrodes, surface de la grille et/ou surface de la cuve) sont prévus pour ne pas influencer négativement le vin. Ainsi, on pourra choisir des matériaux bio-compatibles, et en particulier compatibles avec le vin.

**[0022]** Le solvant pourra par exemple être un alcool, par exemple de l'éthanol.

**[0023]** L'électrolyte pourra par exemple être un sel présent dans le futur contenu des bouteilles à boucher. Pour certains vins, l'électrolyte pourra ainsi être un sel présent dans ce vin, tel que par exemple un sel de sodium. Ainsi, un acétate ou un tartrate de sodium sont des électrolytes susceptibles de convenir pour cette application.

**[0024]** Les matériaux de surface des électrodes sont de préférence inertes. Ainsi, on pourra utiliser du graphite en surface de l'anode 6. On pourra utiliser du plomb en

surface de cathode.

**[0025]** Un exemple de mise en oeuvre du procédé est décrit en relation avec la figure 3. Au cours d'une première étape 101, on reçoit (R) du liège, par exemple sous forme brute, en une station de réception. Au cours d'une deuxième étape 102, on forme (F) des bouchons à partir du liège brut, en une station de formage. Cette étape peut inclure toute étape habituelle de formation de bouchons à partir de liège brut, tels que des traitements du liège, notamment chimiques, et une mise en forme de bouchon par tout procédé adapté.

**[0026]** Au cours d'une troisième étape 103, on déhalogène les bouchons formés en une station de traitement. Comme indiqué ci-dessus en relation avec la figure 1, on immerge les bouchons en tant que pièces 4 dans la solution, ceux-ci étant maintenus totalement immergés par la grille 5. On génère un courant électrique dans la solution à l'aide du générateur 8, de manière à électrolyser les composés chlorés des bouchons. Cette étape est mise en oeuvre pendant un certain temps. Périodiquement, on met en oeuvre une étape 104 de contrôle (C) de la quantité de composés chlorés. Cette étape peut être mise en oeuvre par tout moyen connu adapté. Le cas échéant, cette étape de contrôle est associée à un seuil prédéterminé qui permet de stopper l'étape d'électrolyse. Cette étape de contrôle est optionnelle.

**[0027]** Au cours de l'étape 105 d'embouteillage, on ferme (E) la bouteille pleine avec le bouchon traité en une station d'embouteillage. Optionnellement, on pourra prévoir des étapes additionnelles classiques de traitement du liège avant la fermeture de la bouteille, et d'autres étapes classiques d'embouteillage.

**[0028]** Selon une variante, illustrée sur la figure 4, on ne met pas en oeuvre l'étape d'électrolyse sur les bouchons déjà formés. Au contraire, l'étape de déhalogénéation 103 électrochimique est mise en oeuvre sur des pièces 4 à partir desquelles les bouchons vont être formés au cours d'une étape de formation 102 ultérieure.

**[0029]** On notera que toutes les étapes ci-dessus ne sont pas nécessairement mises en oeuvre par une même personne en un même lieu. Les différentes étapes pourront être mises en oeuvre par différentes compagnies, le cas échéant dans différents pays.

**[0030]** La figure 2 montre ainsi un exemple de contrôle de la quantité de composés chlorés (en l'occurrence de TCA) dissous dans une solution au cours d'un procédé d'électrolyse. La courbe pleine montre l'absorbance UV de la solution en fonction de la longueur d'onde au début de l'électrolyse (temps  $t_0$ ), et la courbe en pointillés au bout d'un temps  $t_1$  prédéterminé. Dans cet exemple, un bain d'électrolyse a été synthétisé avec un sel de tartrate (tartrate de sodium) dissous dans l'éthanol jusqu'à saturation, avec ajout de TCA  $10^{-4}$  M. L'électrolyse est effectuée sur électrodes de graphite à potentiel constant de 50 V. Le courant était de l'ordre de 240 micro-Ampères. Le temps  $t_0$  est 0 et le temps  $t_1$  est 62 heures. L'absorbance a diminué de 25% environ (la quantité de charge nécessaire a été de 53,6 coulombs).

**Revendications**

1. Procédé de traitement de bouchons de liège dans lequel on soumet le liège à une déhalogénéation électrochimique par électrolyse.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on fournit une solution (3) comprenant un électrolyte en contact avec le liège, des électrodes (6, 7) en contact avec ladite solution, et un générateur (8) adapté pour appliquer une différence de potentiel entre les électrodes.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la solution et la surface des électrodes en contact avec la solution sont prévus dans des matériaux biocompatibles.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
  - une électrode est une cathode, et un matériau de surface de cathode est du plomb,
  - une électrode est une anode, et un matériau de surface d'anode est inerte, de préférence graphite,
  - un solvant est un alcool, de préférence éthanol,
  - un électrolyte est un sel présent dans un vin, de préférence un sel de sodium, de préférence encore choisi dans la liste d'acétate de sodium et tartrate de sodium,
  - le liège est en forme de bouchons.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel on fournit une cuve (2) contenant la solution, et dans lequel on trempe les électrodes et le liège (4) dans la solution.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
  - on maintient le liège totalement immergé dans la solution ;
  - au cours de la déhalogénéation, on soustrait une molécule comprise dans les groupes haloanisole et halophénols, de préférence du 2,4,6-trichloroanisole.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on mesure une concentration en halogène, et dans lequel on contrôle la déhalogénéation en fonction de ladite concentration.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel on forme des bouchons de liège.
9. Procédé d'embouteillage dans lequel on met en

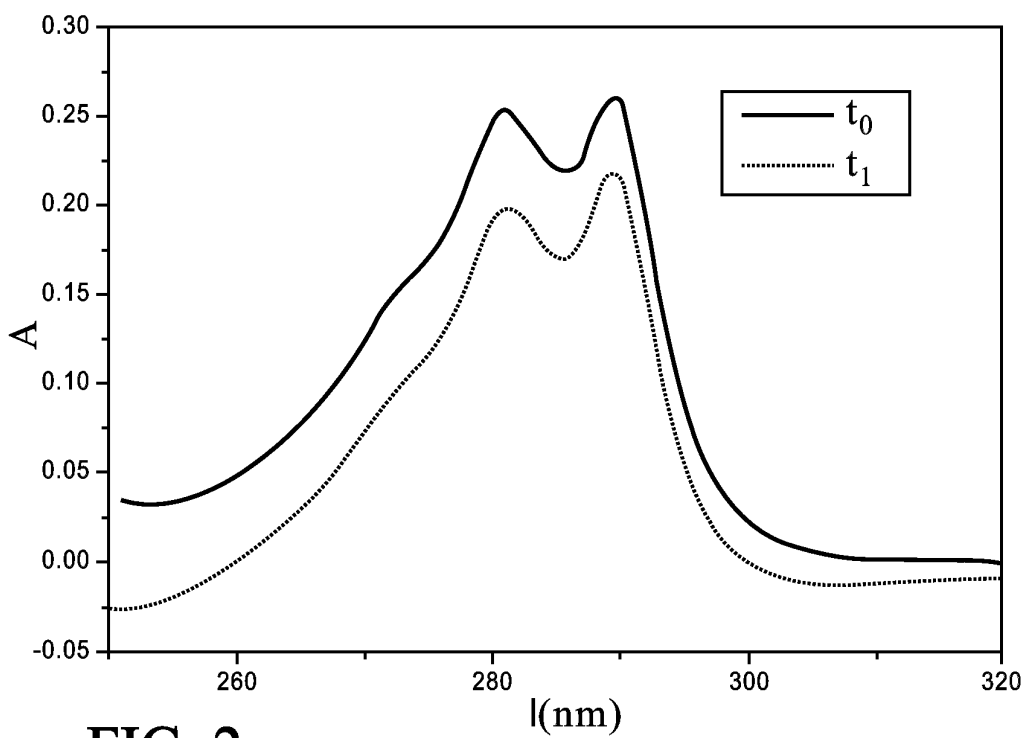
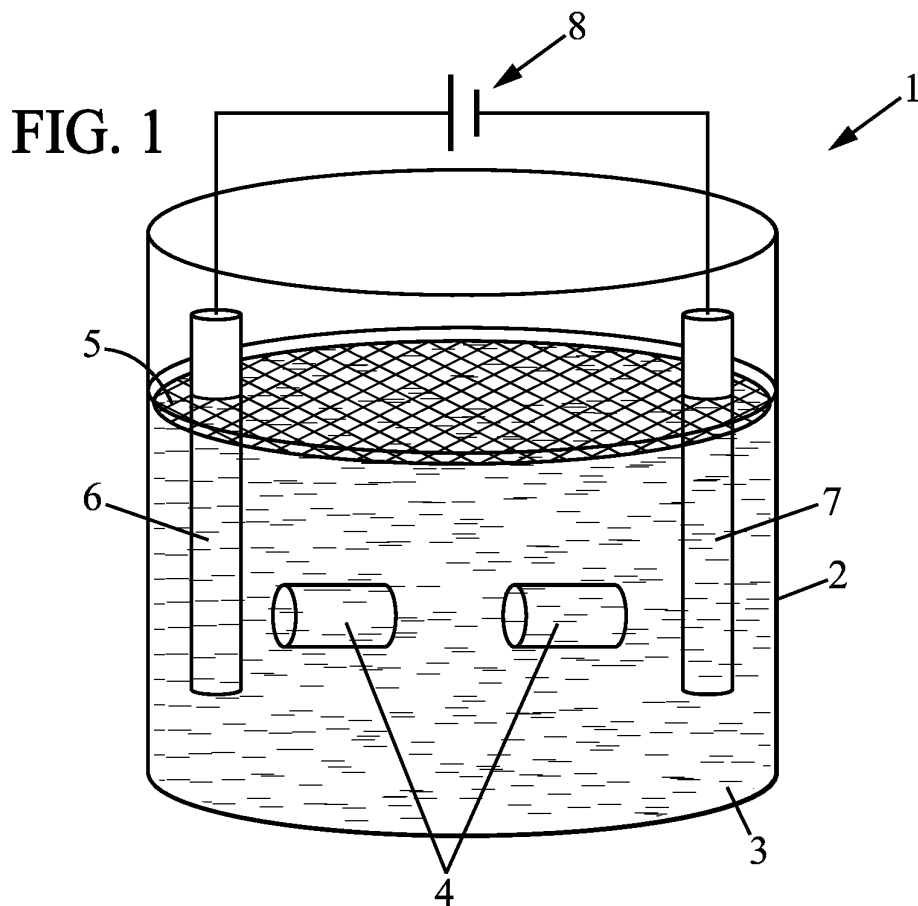
oeuvre un procédé de traitement du liège selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, et dans lequel on bouche une bouteille avec l'un desdits bouchons.

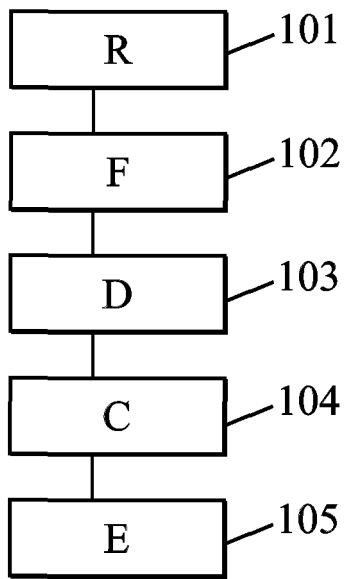
- 5 10. Installation comprenant une unité de fourniture de liège, et une station d'électrochimie où on soumet le liège à une déhalogénéation électrochimique par électrolyse, l'installation comprenant en outre une station de formage de bouchons,
- 10 l'installation comprenant en outre optionnellement une station de bouchage où on bouche une bouteille de vin avec un bouchon.

**15 Patentansprüche**

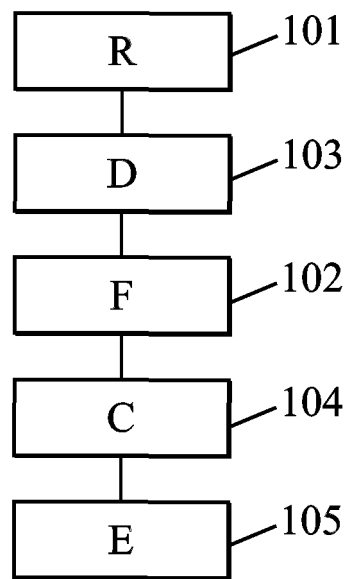
1. Verfahren zur Behandlung von Korkstopfen, bei dem der Kork einer elektrochemischen Dehalogenierung durch Elektrolyse unterzogen wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem eine Lösung (3) bereitgestellt wird, die ein Elektrolyt enthält, das in Kontakt mit dem Kork ist, in der sich Elektroden (6,7) befinden, die in Kontakt mit dieser Lösung sind und ein Generator (8) auf die Anwendung einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden eingestellt ist.
- 25 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem die Lösung und die Oberfläche der in der Lösung befindlichen Elektroden als biokompatible Materialien vorgesehen sind.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, das mindestens eines der folgenden Merkmale aufweist:
  - eine Elektrode ist eine Kathode und ein Material der Kathodenoberfläche ist Blei,
  - eine Elektrode ist eine Anode und ein Material der Anodenoberfläche ist inert, vorzugsweise Graphit,
  - ein Lösungsmittel ist ein Alkohol, vorzugsweise Ethanol,
  - ein Elektrolyt ist ein Salz, das in einem Wein enthalten ist, vorzugsweise ein Natriumsalz, das vorzugsweise aus der Liste der Natriumacetate und Natriumtartrate ausgewählt wird,
  - der Kork hat die Form eines Stopfens.
- 35 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem man ein Gefäß (2) bereitstellt, das eine Lösung enthält und bei dem man die Elektroden und den Kork (4) in die Lösung eintaucht.
- 40 6. Verfahren, bei dem ein beliebiger Anspruch der Ansprüche 1 bis 5 mindestens eines der folgenden Merkmale aufweist:
- 45
- 50
- 55

- der Kork bleibt vollständig in der Lösung eingetaucht;
  - im Rahmen der Dehalogenierung entzieht man ein Molekül, das in den Gruppen der Haloanisole und Halophenole enthalten ist, vorzugsweise 2,4,6-Trichloranisol.
7. Verfahren gemäß einem beliebigen Anspruch der Ansprüche 1 bis 6, bei dem man eine Konzentration von Halogen misst und in dem man die Dehalogenierung entsprechend dieser Konzentration kontrolliert
8. Verfahren gemäß einem beliebigen Anspruch der Ansprüche 1 bis 7, mit dem Korkstopfen geformt werden.
9. Verfahren zur Abfüllung, bei dem man ein Verfahren zur Behandlung von Kork gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 8 anwendet und bei dem man eine Flasche mit einem der besagten Stopfen verschließt.
10. Eine Anlage, die eine Einheit zur Bereitstellung von Kork sowie eine elektrochemische Station umfasst, in welcher der Kork einer elektrochemischen Dehalogenierung durch Elektrolyse unterzogen wird. Die Anlage umfasst außerdem eine Station zur Formgebung von Stopfen. Zudem kann die Anlage optional eine Verschließstation umfassen, mit welcher eine Weinflasche mit einem Stopfen verschlossen wird.
- Claims**
1. Method for treating cork stoppers, wherein the cork is subjected to an electrochemical dehalogenation by electrolysis.
2. Method according to claim 1, wherein a solution (3) is provided comprising an electrolyte in contact with the cork, electrodes (6, 7) in contact with said solution, and a generator (8) suitable for applying a difference in potential between the electrodes.
3. Method according to claim 2, wherein the solution and the surface of the electrodes in contact with the solution are provided in biocompatible materials.
4. Method according to claim 2 or 3, having at least one of the following characteristics:
- one electrode is a cathode, and a cathode surface material is lead,
  - one electrode is an anode, and an anode surface material is inert, preferably graphite,
  - a solvent is an alcohol, preferably ethanol,
  - an electrolyte is a salt present in wine, preferably a sodium salt, preferably selected from the list of sodium acetate and sodium tartrate,
  - the cork is in the form of stoppers.
5. Method according to one of claims 2 to 4, wherein a tank (2) containing the solution is provided, and wherein the electrodes and the cork (4) are immersed in the solution.
6. Method according to any one of claims 1 to 5, comprising at least one of the following characteristics:
- the cork is kept completely immersed in the solution;
  - during the dehalogenation, a molecule contained in the haloanisole and halophenol groups is removed, preferably 2,4,6-trichloroanisole.
7. Method according to any one of claims 1 to 6, wherein a halogen concentration is measured, and wherein the dehalogenation is controlled according to said concentration.
8. Method according to any one of claims 1 to 7, wherein cork stoppers are formed.
9. Bottling method wherein a method for treating cork according to any one of claims 1 to 8 is used, and wherein a bottle is sealed with one of said stoppers.
10. Facility comprising a cork supply unit, and an electrochemical station where the cork is subjected to an electrochemical dehalogenation by electrolysis, the facility further comprising a stopper shaping station, the facility optionally further comprising a sealing station where a wine bottle is sealed with a stopper.





**FIG. 3**



**FIG. 4**

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- US 2008245132 A [0005]