



(11) **EP 2 033 751 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
01.02.2012 Bulletin 2012/05

(51) Int Cl.:
B27K 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07116628.4**

(22) Date de dépôt: **18.09.2007**

(54) **Procédé de traitement de liège ou d'un matériau à base de liège avec un gaz inerte sous une pression strictement inférieure à 1 MPa.**

Verfahren zur Behandlung von Kork oder eines Materials auf Korkbasis mit einem Inertgas unter einem Druck, der strikt unter 1 MPa liegt

Method of treating cork or a cork-based material using an inert gas under a pressure strictly lower than 1 MPa.

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **23.08.2007 FR 0757143**

(43) Date de publication de la demande:
11.03.2009 Bulletin 2009/11

(73) Titulaire: **DIAM BOUCHAGE**
66400 Ceret (FR)

(72) Inventeurs:
• **Zobel, Rudolf**
97348 Willanzheim (DE)
• **Bakali, Moad**
06110 Villanueva de Fresno, Badajoz (ES)

(74) Mandataire: **Dossmann, Gérard**
Casalonga & Partners
Bayerstrasse 71-73
80335 München (DE)

(56) Documents cités:
WO-A-03/041927 FR-A- 2 597 778
US-A1- 2003 118 745

EP 2 033 751 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 à un procédé de traitement du liège ou d'un matériau à base de liège, comprenant la mise en contact du liège ou du matériau à base de liège avec un gaz inerte à une température de traitement de 20 à 140 °C et sous une pression strictement inférieure à 1 MPa (10 bars), à un procédé de fabrication de bouchons et aux bouchons susceptibles d'être obtenus selon ce procédé.

[0002] Le liège est un matériau naturel, imperméable et léger, qui provient de l'écorce de certaines espèces de chênes, telles que les chênes-lièges, qui se trouvent typiquement dans les pays du pourtour méditerranéen, en Europe et en Afrique du Nord.

[0003] Le liège trouve notamment son utilisation dans la fabrication de bouchons, qui servent à boucher des récipients tels que des bouteilles contenant des liquides destinés à l'alimentation, en particulier, du vin.

[0004] Le liège est un matériau élastique, résilient, comprimable et imperméable aux liquides, ayant en même temps une perméabilité aux gaz suffisante pour permettre un échange nécessaire à la maturation du produit en bouteille, et présentant un fort coefficient de friction.

[0005] En raison de son origine naturelle, il présente des propriétés mécaniques et une perméabilité très variables selon les origines du liège et contient des composants organiques parfois indésirables, leurs teneurs variant aussi selon les origines du liège.

[0006] Les substances contenues naturellement dans le liège peuvent passer dans les boissons et développer un goût désagréable, par exemple, de "pourri", rendant ces boissons inbuables.

[0007] Ces substances peuvent être des composés organiques comme le méthyl-isobornéol, la géosmine, la méthylthio-éthylpyrazine, les alcools et cétones insaturés en C8 ; des composés chlorés tels que le lindane, les phénols chlorés ou non, les anisoles chlorés ou non, et plus particulièrement, le pentachlorophénol (PCP), le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (TeCA) et le pentachloroanisole, et des composés bromés tels que le tribromoanisole, responsables du goût de bouchon ou de moisi; ou encore le p-crésol, le guaiacol et l'acide octanoïque responsables du goût de phénol-cuir-synthétique ; ou bien le 1-octen-3-ol associé au goût de champignon. Ces substances sont donc des contaminants ou polluants devant être éliminés pour permettre l'utilisation du liège ou d'un matériau à base de liège pour la fabrication de bouchons.

[0008] Afin de notamment les éliminer autant que possible, le liège ou le matériau à base de liège est généralement soumis à des traitements connus dans la technique, mettant notamment en oeuvre du dioxyde de carbone à l'état supercritique.

[0009] Un exemple de traitement est décrit par Ana M. Miranda et al "High Pressure Extraction of Cork with CO₂ and 1,4-dioxane", Process. Technol. Proc. (1996), 12, High Pressure Chemical Engineering, p. 417 à 422. Il

s'agit d'un procédé de traitement du liège avec du CO₂ et du dioxane dans des conditions de pression élevée de 170 bars et à des températures de 160 à 180°C. Il se produit alors une élimination de la subérine, un composant des parois cellulaires du liège sous forme de lignine modifiée. Toutefois, ce procédé ne convient pas pour traiter le liège qui doit être utilisé ensuite comme liège pour bouteilles.

[0010] Il est également connu de la demande de brevet internationale WO 01/23155, un procédé de traitement et d'extraction de composés organiques du liège ou d'un matériau à base de liège, à l'aide d'un fluide dense sous pression, à une température de 10 à 120°C et sous une pression de 10 à 600 bars.

[0011] Cependant, les procédés de l'art antérieur ne permettent pas d'obtenir un liège ou un matériau à base de liège présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et organoleptiques.

[0012] En effet, le liège, de par ses différentes origines, présente des propriétés mécaniques et organoleptiques différentes, c'est-à-dire comprend des composés organiques responsables desdites propriétés en des teneurs différentes. Par exemple, la subérine et les cires responsables des propriétés mécaniques ne sont pas contenues dans les mêmes proportions dans les lièges de différentes origines. Il en va de même pour les composés responsables des propriétés organoleptiques tels que les arômes naturels.

[0013] Par ailleurs, la différence de propriétés mécaniques et de perméabilité rend aléatoire la bonne conservation des boissons dans le temps et ne permet donc pas un parfait vieillissement de celle-ci, et notamment du vin.

[0014] Il existe donc un besoin de produire du liège ou un matériau à base de liège présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et organoleptiques.

[0015] Le document WO03041927 décrit l'extraction de composés avec de la vapeur d'eau en présence d'air et un solvant organique.

[0016] L'invention vise à satisfaire ce besoin en proposant un procédé de traitement du liège ou d'un matériau à base de liège, permettant à la fois d'éliminer les composés organiques volatiles, notamment ceux responsables du goût de bouchon, tout en conservant les propriétés mécaniques dudit liège ou matériau à base de liège, par exemple l'hydrophobie.

[0017] Ce procédé peut être en outre mis en oeuvre plus facilement que les procédés de traitement du liège ou matériau à base de liège connus dans la technique.

[0018] Un premier objet de la présente invention est donc un procédé pour extraire les composés organiques volatiles du liège ou d'un matériau à base de liège, comprenant la mise en contact avec un gaz inerte à une température de traitement de 20 à 140 °C sous une pression strictement inférieure à 1 MPa (10 bars).

[0019] Un autre objet concerne un procédé de fabrication de bouchons mettant en oeuvre un tel procédé de traitement du liège ou d'un matériau à base de liège.

[0020] Selon l'invention, le procédé de traitement du liège ou d'un matériau à base de liège, comprend la mise en contact du liège ou du matériau à base de liège avec un gaz inerte à une température de traitement de 20 à 140 °C, de préférence de 80 à 120 °C, et sous une pression strictement inférieure à 1 MPa (10 bars), de préférence allant de 0,1 à 0,4 MPa (1 à 4 bars), mieux encore égale à la pression atmosphérique.

[0021] Le liège ou le matériau à base de liège pouvant être utilisé dans le procédé de l'invention se trouve notamment sous la forme de granulés présentant de préférence une granulométrie de 0,1 mm jusqu'à 7 mm, de plaques, de planches, de rondelles de liège issues du tubage de plaques de liège, de bouchons naturels issus de tubage de plaques de liège, ou de bouchons techniques à base de liège tel que le « 1+1 », les bouchons agglomérés ou microagglomérés à base de colle et d'agents éventuels d'expansion.

[0022] La granulométrie peut être mesurée par exemple par la méthode des tamis, à température ambiante (20-25 °C).

[0023] Le tubage est une méthode de fabrication de bouchons utilisant un emporte-pièce. On prélève un morceau de liège dont l'épaisseur correspond à la longueur du bouchon.

[0024] Par « 1+1 », on entend un bouchon dont le corps est constitué de granulés de liège aggloméré avec une colle, tandis que les deux extrémités sont composées chacune d'une rondelle en liège naturel, lesdites rondelles étant obtenues par tubage d'un morceau de liège dont l'épaisseur correspond à celle des rondelles.

[0025] Le gaz inerte utilisable dans le procédé selon l'invention est notamment choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, un gaz rare tel que l'argon, et leurs mélanges, de préférence parmi le dioxyde de carbone, l'azote et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement le gaz inerte est le dioxyde de carbone.

[0026] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le gaz inerte peut être mélangé avec un ou plusieurs composés dits co-solvants. Ce(s) co-solvant(s) est ou sont de préférence choisi(s) parmi l'eau et les alcools en C₁₋₄ comme l'éthanol.

[0027] Ledit co-solvant ou un de leurs mélanges est ajouté de préférence à raison de 0 jusqu'à la saturation du gaz en co-solvant à la température de traitement, qui se situe dans la gamme allant de 20°C à 140 °C, mieux de 0,001 % en poids par rapport au poids du mélange gaz inerte+co-solvant(s) jusqu'à la saturation du gaz en co-solvant(s) à la température de traitement, et encore plus préférentiellement de 0,001 % en poids à 10 % en poids par rapport du mélange gaz inerte+co-solvant(s).

[0028] Selon un autre mode de réalisation, le liège ou le matériau à base de liège peut être humidifié par pulvérisation d'eau avant d'être traité avec le courant de gaz inerte, dans des proportions variant de 5% à 40%, mieux encore de 15% à 25% en poids par rapport au poids total du liège.

[0029] La durée du traitement varie généralement de

1 à 10 heures, mieux encore de 2 à 4 heures.

[0030] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue, dans un réacteur à lit fixe ou fluidisé.

5 **[0031]** Le procédé selon l'invention mis en oeuvre de manière continue peut comprendre en outre une étape de recyclage du gaz inerte, éventuellement mélangé à au moins un co-solvant, comprenant les composés organiques extraits du liège ou matériau à base de liège, dans le réacteur après avoir été soumis une étape de purification, par exemple à l'aide de charbon actif ou
10 d'une substance absorbante telle que la bentonite, afin d'éliminer les produits organiques volatils séparés du liège ou du matériau à base de liège, ainsi que le(s) co-solvant(s) du gaz inerte.

15 **[0032]** Afin d'améliorer l'efficacité de l'absorption des produits organiques dans l'étape de purification, on peut utiliser au moins un échangeur afin de réduire la température à une valeur inférieure à 40°C, de préférence entre 20
20 15 et 25 °C. Une séparation entre le gaz éventuellement mélangé à au moins un co-solvant, et les produits organiques extraits peut également être réalisée par l'adjonction d'un ou plusieurs séparateurs de type cyclône.

25 **[0033]** Un autre objet de l'invention est l'utilisation du procédé selon l'invention pour extraire les composés organiques volatils.

[0034] Par composés organiques volatils, on entend des hydrocarbures (composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène), à l'exclusion du méthane, dans
30 lesquels un ou plusieurs des atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des atomes d'halogène comme le chlore ou le fluor, des groupes oxygénés, azotés, soufrés ou phosphorés, présentant une pression de vapeur supérieure ou égale à 133 Pa à une température de
35 293,15 K. Les composés organiques volatils se trouvent généralement à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. Leur constante de Henry (Kh) est de préférence supérieure ou égale à 100 Pa.m³/mol.

40 **[0035]** Les composés organiques volatils extraits avec le procédé de l'invention sont notamment des (poly)chlorophénols comme le pentachlorophénol (PCP), et des (poly)haloanisoles comme les (poly)chloroanisoles, par exemple le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (TeCA) et le pentachloroanisole, et le tribromoanisole, responsables du goût de bouchon ou de
45 moisi ; ou le p-crésol, le guaiacol et l'acide octanoïque, responsables du goût de phénol-cuir-synthétique ; ou encore le 1-octen-3-ol associé au goût de champignon.

50 **[0036]** Un mode de réalisation préféré de l'utilisation du procédé consiste à extraire les (poly)chlorophénols comme le pentachlorophénol (PCP), et les (poly)haloanisoles comme les (poly)chloroanisoles, par exemple le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (TeCA) et le pentachloroanisole, et le tribromoanisole.

55 **[0037]** L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de bouchons en liège ou en un matériau à base de liège, comprenant le procédé de traitement du

liège ou du matériau à base de liège tel que décrit ci-dessus.

[0038] On décrira à présent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de mise en oeuvre préférentielles de l'invention, en se référant aux exemples et aux dessins annexés, dans lesquels :

- la Figure 1 est une vue schématique d'un dispositif mettant en oeuvre un procédé de traitement selon l'invention, et
- la Figure 2 est une vue schématique d'une variante du dispositif de la Figure 1.

[0039] Sur la Figure 1, le réacteur (1) du dispositif est rempli de granulés de liège (2) présentant une granulométrie pouvant varier de 0,1 mm à 7 mm et une masse volumique pouvant varier 45 à 80 g/l. Le réacteur (1) présente à au moins l'une de ses extrémités, au moins un moyen de filtrage tel qu'une plaque filtrante métallique, et de préférence à ses deux extrémités inférieure et supérieure (3') et (3").

[0040] Le réacteur (1) calorifugé est chauffé avec un moyen de chauffage électrique ou unité de commande de la température (UCT) et maintenu à une température constante de 20 à 140 °C, de préférence de 80 à 120 °C. Le chauffage peut être réalisé à l'aide d'une résistance électrique ou d'un fluide caloporteur. La pression régnant dans le réacteur (1) est strictement inférieure à 1 MPa (10 bars), de préférence allant de 0,1 à 0,4 MPa (1 à 4 bars), mieux encore égale à la pression atmosphérique. Cette pression est généralement régulée par un événement situé sur la partie supérieure du réacteur (1) et par la régulation du débit du gaz inerte éventuellement mélangé à au moins un co-solvant

[0041] Le gaz inerte, par exemple du dioxyde de carbone ou de l'azote ou leurs mélanges, en provenance d'un réservoir de stockage (4) est introduit par l'intermédiaire d'une vanne d'ouverture (5), d'une vanne de régulation du débit (6) et d'un débitmètre (7). Le débit du gaz inerte varie de préférence de 50 à 150 litres/minute, mieux de 65 à 85 litres/minute.

[0042] Le gaz inerte est utilisé pour éviter tout phénomène d'oxydation dans le liège, phénomène se produisant généralement lorsque l'on utilise de l'air ou tout autre mélange contenant de l'oxygène et générant des réactions de Maillard produisant des goûts de grillé ou brûlé au liège.

[0043] Le gaz inerte est ensuite chauffé avec un moyen de chauffage électrique (8) jusqu'à la température de traitement allant de 20 à 140 °C, de préférence de 80 à 120 °C, et mis éventuellement sous pression jusqu'à atteindre une pression inférieure à 1 MPa (10 bars), de préférence allant de 0,1 à 0,4 MPa (1 à 4 bars). De préférence, le gaz inerte est laissé à la pression atmosphérique.

[0044] Le gaz inerte est mélangé, par exemple par barbotage, avant d'arriver dans le réacteur (1), avec un co-solvant (9) tel que de l'eau, un alcool en C₁₋₄, par exemple

de l'éthanol, ou un de leurs mélanges. L'ajout d'un co-solvant (9) tel que l'eau, peut permettre, par exemple, d'éviter un dessèchement des granulés de liège (2) pendant l'extraction des composés organiques volatils, tout en améliorant le taux d'extraction.

[0045] Le mélange gaz inerte + co-solvant passe encore dans un moyen de chauffage électrique (10), ce qui permet d'améliorer la solubilité du co-solvant dans le gaz, pour atteindre une température constante comprise dans l'intervalle allant de 20 à 140 °C, de préférence de 80 à 120 °C. La pression du mélange gaz inerte+co-solvant est réglée via l'événement (12) du réacteur pour atteindre une pression inférieure à 1 MPa (10 bars), de préférence allant de 0,1 à 0,4 MPa (1 à 4 bars). De préférence, ledit mélange est laissé à la pression atmosphérique.

[0046] Le dispositif de la Fig. 1 comprend en outre une unité de commande électronique (11) qui gère le fonctionnement des éléments (5), (6), (7), (8), (10) et (12).

[0047] Lorsque le gaz inerte est utilisé seul, à savoir sans co-solvant, le dispositif de la Fig. 1 ne comprend pas les éléments (9) et (10).

[0048] Le procédé selon l'invention, faisant passer un courant de gaz inerte mélangé éventuellement à un co-solvant, à travers les granulés de liège (2) dans le réacteur (1) dure plusieurs heures, de préférence de 1 à 10 heures, mieux encore de 2 à 4 heures. Le gaz inerte, éventuellement mélangé à un co-solvant, traverse les granulés de liège (2) en lit fixe ou en lit fluidisé.

[0049] Le gaz inerte, éventuellement mélangé à un co-solvant, permet d'extraire les composés organiques volatils indésirables, tels que les (poly)chlorophénols comme le pentachlorophénol (PCP) ; les (poly)haloanisoles comme les (poly)chloroanisoles, par exemple le 2,4,6-trichloroanisole (TCA), le 2,3,4,6-tétrachloroanisole (TeCA) et le pentachloroanisole, et le tribromoanisole ; le p-crésol, le guaiacol, l'acide octanoïque et le 1-octen-3-ol, hors des granulés de liège et entraîne ces composés organiques volatils hors du réacteur (1).

[0050] Un événement (12) placé en sortie du réacteur (1) permet de réguler la pression du gaz dans ledit réacteur (1).

[0051] Dans le dispositif de la Figure 1, le gaz inerte mélangé au co-solvant, et contenant les composés organiques volatils extraits des granulés, n'est pas recyclé mais rejeté dans l'atmosphère.

[0052] Selon un autre mode de réalisation de l'invention représenté sur la Figure 2, le dispositif comprend les mêmes éléments (1) à (12) que le dispositif de la Fig. 1. Cependant, à la sortie du réacteur (1), le gaz inerte mélangé à un co-solvant, chargé en composés organiques volatils extraits des granulés de liège, est recyclé après être passé dans un système de refroidissement (13), un séparateur (14) et un dispositif d'épuration (16) constitué, par exemple, par une colonne à charbon actif ou à bentonite.

[0053] L'unité de commande électronique (11) de la Fig. 2 gère également le fonctionnement des éléments (13) et (15), en plus de celui des éléments (5), (6), (7),

(8), (10) et (12).

[0054] A la sortie du réacteur (1) et avant de passer dans le dispositif d'épuration (16), il est important que la température du mélange gaz inerte+co-solvant chargé en composés organiques volatils extraits soit diminuée à une valeur inférieure à 40°C, de préférence entre 15°C et 25°C, notamment à l'aide du système de refroidissement (13). Après cette étape de refroidissement, le mélange gaz inerte+co-solvant chargé en composés organiques volatils traverse un dispositif séparateur de type cyclone (14) qui réalise une première séparation entre le gaz inerte, le co-solvant et les composés organiques volatils. La vanne (15) permet de soutirer une quantité majoritaire voire totale des composés organiques volatils, et une partie du co-solvant.

[0055] Le dispositif d'épuration (16) achève la purification du gaz inerte en absorbant d'éventuels composés organiques volatils résiduels et le co-solvant résiduel.

[0056] L'association des éléments (14) et (16) permet d'obtenir un très bon taux d'extraction, par exemple de l'ordre de 100 %, des composés organiques volatils, et de purifier complètement le gaz inerte, avant de le réintroduire dans le circuit d'extraction.

[0057] D'autres dispositifs séparateurs, par exemple de type cyclone, peuvent être encore introduits dans le dispositif de la Fig. 2.

[0058] Le dispositif de la Fig. 2 comprend aussi un ventilateur de recirculation (17) qui permet de recycler le gaz inerte dans le circuit d'extraction.

EXEMPLES

[0059] Différents échantillons de granulés de liège ont été soumis au procédé de traitement de l'invention.

[0060] On a mesuré la teneur en 2,4,6-trichloroanisole contenue dans les granulés de liège avant et après traitement avec le procédé selon l'invention. Elle a été mesurée par la méthode définie dans la norme AFNOR ISO 20752:2007 (F), édition du 1^{er} février 2007, dénommée Bouchons en liège - dosage du 2,4,6 - trichloroanisole (TCA) relargable.

[0061] Les limites de détection et de quantification sont respectivement de 0,2 et 0,5 ng/l.

Exemple 1

[0062] On a utilisé un réacteur en lit fluidisé, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0063] On a rempli le réacteur (1) du dispositif de la Fig. 1 qui ne comprend pas les éléments (9) et (10), avec 104 g. de granulés de liège (granulométrie moyenne d'environ 1 mm), représentant 18 % du volume du le réacteur (1), et on l'a fermé à l'aide de filtres plats (3') et (3'').

[0064] On a traité les granulés de liège avec un courant de gaz de dioxyde de carbone sec sans co-solvant, circulant avec un débit de 75 l./min., à une température de 95,5 °C pendant 5 heures, sous pression atmosphérique.

[0065] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés se refroidir toujours en présence du dioxyde de carbone, pendant 45 minutes, puis on les a remis en contact avec l'air.

5 **[0066]** Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	3,0
Après traitement	0,9

15 **[0067]** On observe une réduction de 70 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Exemple 2

20 **[0068]** On a utilisé un réacteur en lit fluidisé, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0069] On a rempli le réacteur (1) du dispositif de la Fig. 1 avec 100 g. de granulés de liège et on l'a fermé à l'aide de filtres plats (3') et (3'').

25 **[0070]** On a traité les granulés de liège avec un courant de gaz de dioxyde de carbone circulant avec un débit de 75 l./min., et mélangé avec 0,8 litre d'eau, à une température de 100 °C pendant 5 heures, sous pression atmosphérique.

[0071] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés revenir à la température ambiante comme dans l'exemple 1, pendant 45 minutes, puis on les a remis en contact avec l'air.

35 **[0072]** Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	6,1
Après traitement	0,5

45 **[0073]** On observe une réduction de 92 % de la teneur en 2,4,26-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Exemple 3

50 **[0074]** On a utilisé un réacteur en lit fixe, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0075] On a rempli le réacteur (1) du dispositif de la Fig. 1 avec 600 g. de granulés de liège et on l'a fermé à l'aide de filtres plats (3') et (3'').

55 **[0076]** On a traité les granulés avec un courant de gaz de dioxyde de carbone circulant avec un débit de 75 l./min., et mélangé avec 1,2 litres d'eau, à une tempéra-

ture de 98,5 °C pendant 6 heures, sous pression atmosphérique, le dioxyde de carbone ayant été en contact avec de l'eau déminéralisée avant le traitement des granulés de liège.

[0077] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés revenir à la température ambiante comme dans l'exemple 1, pendant 45 minutes, puis on les a remis en contact avec l'air.

[0078] Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	5,9
Après traitement	0,4

[0079] On observe donc une réduction de 90 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole dans les granulés de liège traités.

Exemple 4

[0080] On a utilisé un réacteur en lit fluidisé, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0081] On a traité 100 g. de granulés de liège avec environ 20 g. d'eau. On a ensuite rempli le réacteur (1) du dispositif de la Fig. 1, qui ne comprend pas les éléments (9) et (10), avec ces 100 g. de granulés de liège mouillés.

[0082] On a traité les granulés avec un courant de gaz de dioxyde de carbone sec sans co-solvant, circulant avec un débit de 75 l./min., à une température de 97,5 °C pendant 4 heures, sous pression atmosphérique.

[0083] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés revenir à la température ambiante comme dans l'exemple 1, pendant 45 minutes, puis on les a remis en contact avec l'air.

[0084] Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	5,9
Après traitement	0,8

[0085] On observe une réduction de 86 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Exemple 5

[0086] On a utilisé un réacteur en lit fluidisé, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0087] On a rempli le réacteur (1) du dispositif de la

Fig. 1 avec 100 g. de granulés de liège et on l'a fermé à l'aide de filtres plats (3') et (3").

[0088] On a traité les granulés de liège avec un courant de gaz de dioxyde de carbone circulant avec un débit de 75 l./min., et mélangé avec 0,8 litre d'un mélange 50/50 en poids d'eau déminéralisée et d'éthanol, à une température de 98,5 °C pendant 4 heures, sous pression atmosphérique.

[0089] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés revenir à la température ambiante comme dans l'exemple 1, pendant 45 minutes, puis on les a remis en contact avec l'air.

[0090] Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	5,9
Après traitement	Non-détectable

[0091] On observe une réduction de 100 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Exemple 6

[0092] On a utilisé un réacteur en lit fluidisé, présentant un volume d'environ 8 litres.

[0093] On a rempli le réacteur (1) du dispositif de la Fig. 1 avec 100 g. de granulés de liège et on l'a fermé à l'aide de filtres plats (3') et (3").

[0094] On a traité les granulés avec un courant d'azote circulant avec un débit de 75 l./min., et mélangé avec 0,8 litre d'eau, à une température de 100 °C pendant 4 heures, sous pression atmosphérique.

[0095] A la fin de ce traitement, on a laissé les granulés revenir à la température ambiante en présence d'azote.

[0096] Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	5,9
Après traitement	0,4

[0097] On observe une réduction de 93 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Exemple 7

[0098] On a opéré de la même manière que dans l'exemple 2, à l'exception près que la durée de traitement a été de 4 heures au lieu de 5 heures.

[0099] Les résultats concernant les teneurs en TCA sont regroupés dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7

	Teneur en TCA (ng/l)
Avant traitement	5,9
Après traitement	0,4

[0100] On observe une réduction de 93 % de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présente dans les granulés de liège traités.

Revendications

1. Procédé pour extraire les composés organiques volatiles du liège ou d'un matériau à base de liège, comprenant la mise en contact du liège ou du matériau à base de liège avec un gaz inerte à une température de traitement de 20 à 140 °C et sous une pression strictement inférieure à 1 MPa (10 bars).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz inerte est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, un gaz rare inerte tel que l'argon, et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce** la température de traitement va de 80 à 120 °C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 0,4 MPa (1 à 4 bars).
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce** la pression est égale à la pression atmosphérique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le gaz inerte est mélangé avec un ou plusieurs co-solvants.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le(s) co-solvant(s) est ou sont choisi(s) parmi l'eau et les alcools en C₁₋₄ tel que l'éthanol.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** le(s) co-solvant(s) est ou sont présent(s) en une teneur allant de 0,001 % en poids par rapport au poids total du mélange gaz inerte + co-solvant(s) jusqu'à la saturation du gaz en co-solvant(s) à la température de traitement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liège ou le

matériau à base de liège se trouve sous la forme de granulés, de plaques, de planches, de rondelles ou de bouchons naturels ou techniques.

- 5 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les granulés présentent une granulométrie allant de 0,1 à 7 mm.
- 10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les composés organiques volatiles sont choisis parmi les (poly)chlorophénols, les (poly)haloanisoles, le p-crésol, le guaïacol et l'acide octanoïque et le 1-octen-3-ol.
- 15 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** les composés organiques volatiles sont choisis parmi le pentachlorophénol, le 2,4,6-trichloroanisole, le 2,3,4,6-tétrachloroanisole, le pentachloroanisole et le tribromoanisole.
- 20 13. Procédé de fabrication de bouchons en liège ou en un matériau à base de liège, comprenant le procédé pour extraire les composés volatiles du liège ou du matériau à base de liège selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 25

Claims

- 30 1. Process for extracting volatile organic compounds from cork or a cork-based material, comprising contacting the cork or cork-based material with an inert gas at a treatment temperature from 20 to 140°C and under a pressure strictly less than 1 MPa (10 bar).
- 35 2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the inert gas is chosen from carbon dioxide, nitrogen, an inert noble gas such as argon, and mixtures thereof.
- 40 3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the treatment temperature ranges from 80 to 120°C.
- 45 4. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the pressure lies in the interval ranging from 0.1 to 0.4 MPa (1 to 4 bar).
- 50 5. Process according to Claim 4, **characterized in that** the pressure is equal to atmospheric pressure.
- 55 6. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the inert gas is mixed with one or more cosolvents.
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the cosolvent(s) is or are chosen from water and C₁₋₄ alcohols such as ethanol.

8. Process according to Claim 6 or 7, **characterized in that** the cosolvent(s) is or are present in a content ranging from 0.001% by weight relative to the total weight of the inert gas + cosolvent(s) mixture up to saturation of the gas with cosolvent(s) at the treatment temperature.
9. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the cork or the cork-based material is in the form of granules, slabs, boards, washers or natural or technical stoppers.
10. Process according to Claim 9, **characterized in that** the granules have a particle size ranging from 0.1 to 7 mm.
11. Process according to any one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the volatile organic compounds are chosen from (poly)chlorophenols, (poly)haloanisoles, p-cresol, guaiacol and octanoic acid and 1-octen-3-ol.
12. Process according to Claim 11, **characterized in that** the volatile organic compounds are chosen from pentachlorophenol, 2,4,6-trichloroanisole, 2,3,4,6-tetrachloroanisole, pentachloroanisole and tribromoanisole.
13. Process for manufacturing stoppers made of cork or made of a cork-based material, comprising the process for extracting volatile compounds from cork or a cork-based material according to any one of Claims 1 to 12.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Extrahieren von flüchtigen organischen Verbindungen aus Kork oder einem auf Kork basierenden Material, bei dem man den Kork bzw. das auf Kork basierende Material bei einer Behandlungstemperatur von 20 bis 140°C und unter einem streng unter 1 MPa (10 bar) liegenden Druck mit einem inerten Gas in Berührung bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das inerte Gas unter Kohlendioxid, Stickstoff, einem inerten Edelgas wie Argon und Mischungen davon auswählt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungstemperatur im Bereich von 80 bis 120°C liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck im Intervall von 0,1 bis 0,4 MPa (1 bis 4 bar) liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck gleich dem Atmosphärendruck ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das inerte Gas mit einem oder mehreren Cosolventien mischt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Cosolvens bzw. die Cosolventien unter Wasser und C₁₋₄-Alkoholen wie Ethanol auswählt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Cosolvens bzw. die Cosolventien in einem Gehalt von 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von inertem Gas und Cosolvens bzw. Cosolventien, bis zur Sättigung des Gases mit dem Cosolvens bzw. den Cosolventien bei der Behandlungstemperatur vorliegt bzw. vorliegen.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kork bzw. das auf Kork basierende Material in Form von Granulat, Platten, Planken, Scheiben oder natürlichen oder technischen Korken vorliegt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulat eine Teilchengröße von 0,1 bis 7 mm aufweist.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die flüchtigen organischen Verbindungen unter (Poly)chlorophenolen, (Poly)halogenanisolen, p-Kresol, Guajakol und Octansäure und 1-Octen-3-ol auswählt.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die flüchtigen organischen Verbindungen unter Pentachlorophenol, 2,4,6-Trichloroanisol, 2,3,4,6-Tetrachloroanisol, Pentachloroanisol und Tribromoanisol auswählt.
- 45 13. Verfahren zur Herstellung von Korken aus Kork oder einem auf Kork basierenden Material, umfassend das Verfahren zum Extrahieren von flüchtigen organischen Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 50
- 55

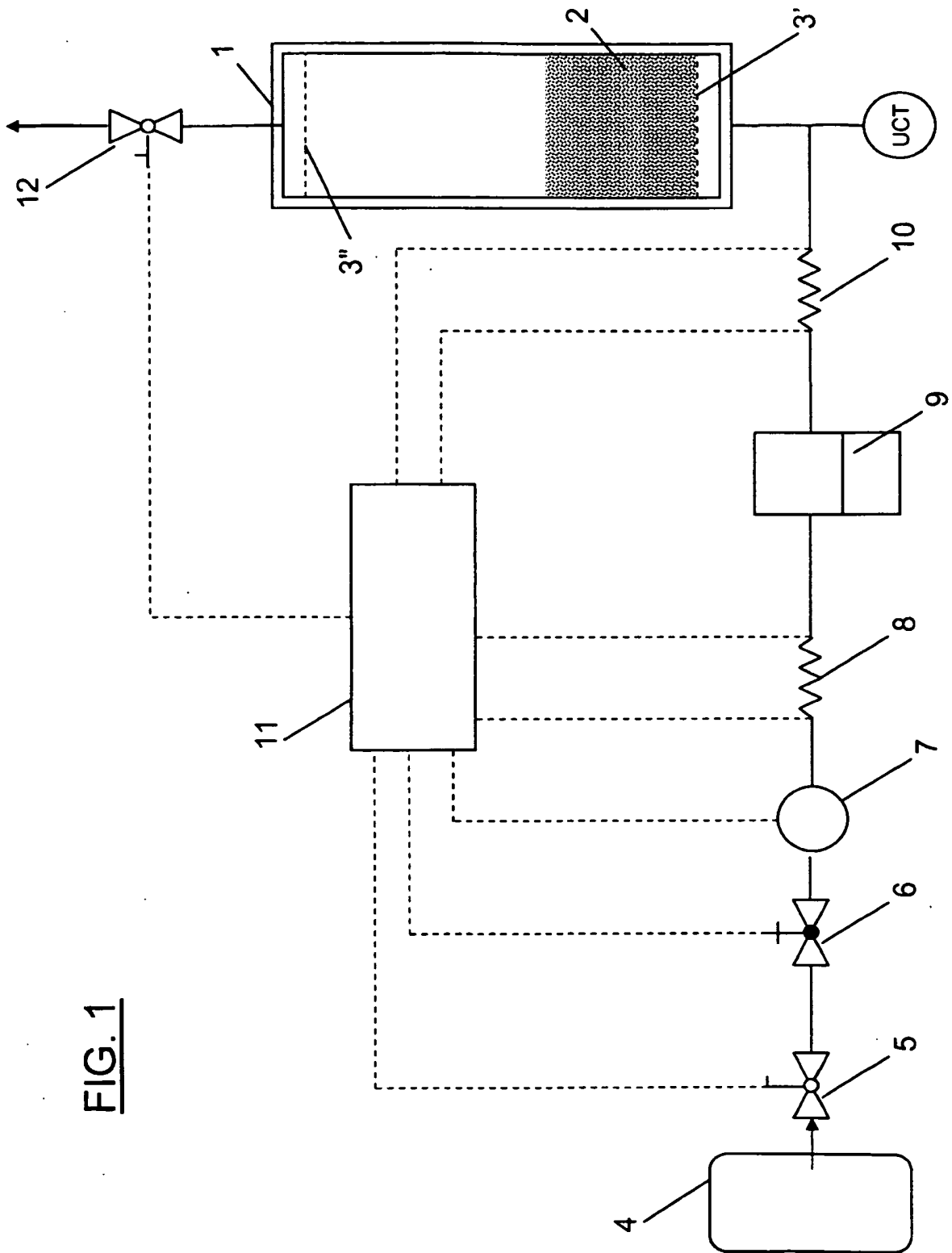


FIG. 1

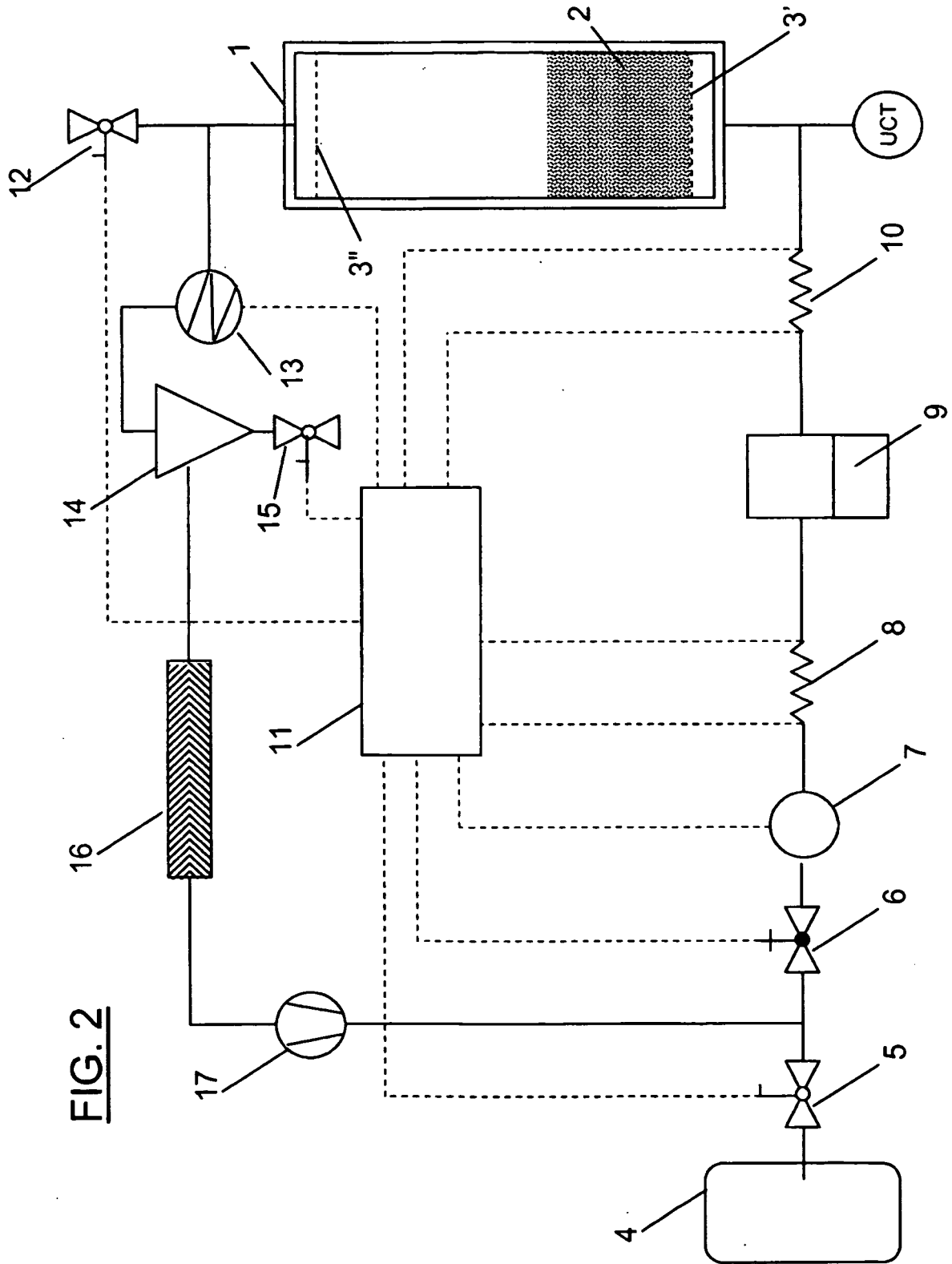


FIG. 2

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

- WO 0123155 A [0010]
- WO 03041927 A [0015]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **ANA M. MIRANDA et al.** High Pressure Extraction of Cork with CO₂ and 1,4-dioxane”, Process. Technol. Proc. *High Pressure Chemical Engineering*, 1996, vol. 12, 417-422 [0009]