

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :

**2 810 672**

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

⑫ N° d'enregistrement national :

**00 08045**

⑮ Int Cl<sup>7</sup> : C 11 B 9/02

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑳ Date de dépôt : 22.06.00.

㉑ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.12.01 Bulletin 01/52.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *EXTRACTIVE Société anonyme —  
FR.*

⑦② Inventeur(s) : LEMAIRE BENOIT, MOMPON  
BERNARD, SURBLED ISABELLE et SURBLED  
MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PATRICE VIDON.

⑤④ PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT D'HUILES ESSENTIELLES METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN  
SOLVANT FLUORE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fractionnement  
d'huiles essentielles ou de fractions d'huiles essentielles ca-  
ractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape consis-  
tant à mettre en contact lesdites huiles essentielles avec un  
extractant contenant au moins un solvant fluoré, de façon à  
obtenir une phase fluorée et une phase non fluorée, au  
moins et une étape de séparation des fractions d'huiles es-  
sentielles contenues dans ladite phase fluorée et dans ladi-  
te phase non fluorée.

**FR 2 810 672 - A1**



**Procédé de fractionnement d'huiles essentielles mettant en œuvre au moins un solvant fluoré.**

L'invention concerne le domaine de l'obtention des huiles essentielles. Plus précisément, l'invention concerne l'extraction et le fractionnement des huiles essentielles principalement d'origine végétale.

L'invention trouve notamment son application dans les domaines cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires.

Les huiles essentielles sont, de façon classique, produites par entraînement à la vapeur, par hydrodistillation ou par toute autre méthode, variante des précédentes. Les huiles essentielles d'agrumes constituent une exception puisqu'elles peuvent également être produites par pressage des écorces des fruits.

Les constituants des huiles essentielles peuvent être classés en fonction de leur degré de fonctionnalisation et en fonction de la nature des fonctions chimiques qu'ils portent. On distingue ainsi les hydrocarbures non fonctionnalisés qui sont le plus souvent des hydrocarbures monoterpéniques et des hydrocarbures sesquiterpéniques. Les fonctions chimiques les plus courantes, substituant les squelettes hydrocarbonés des constituants des huiles essentielles sont :

- la fonction aldéhyde (ex : citral, benzaldéhyde)
- la fonction cétone (ex : pulégone, carvone)
- la fonction ester ou lactone (ex : acétate de linalyle, tridécanolide)
- la fonction éther (ex : eucalyptol, anéthol)
- la fonction hydroxyle (ex : citronellol, menthol), qualifiée de phénolique lorsqu'elle substitue un motif hydrocarboné aromatique (ex : thymol, eugénol)

Il est souvent nécessaire de fractionner les huiles essentielles, c'est-à-dire de séparer les différentes fractions qui les constituent.

Ainsi, certaines applications exigent des qualités particulières d'huiles essentielles. Il peut s'agir, par exemple, d'augmenter l'intensité aromatique de l'huile essentielle. Dans ce cas, l'huile essentielle est soumise à une opération de déterpénation consistant à séparer les hydrocarbures terpéniques et les composés

fonctionnalisés dont les notes aromatiques sont plus intéressantes. Il peut également s'agir d'éliminer divers constituants nocifs ou toxiques. La thujone, par exemple est une substance neurotoxique présente dans diverses huiles essentielles utilisées à des fins alimentaires ou aromathérapeutiques par exemple. Les psoralènes sont des composés photosensibilisants présents dans les huiles essentielles de la plupart des agrumes et plus particulièrement dans l'huile essentielle de bergamote. Ces composés doivent être absolument éliminés avant incorporation de l'huile essentielle dans des compositions cosmétiques.

Les procédés les plus couramment employés pour le fractionnement des huiles essentielles sont la distillation, l'adsorption-désorption ou le traitement par CO<sub>2</sub> supercritique.

L'un des inconvénients de la distillation est qu'elle soumet les constituants les plus labiles à des températures suffisamment élevées pour conduire à des réactions de dégradation. Dans le cas de l'adsorption-désorption, ce sont l'utilisation des solvants organiques, la faible productivité et le coût du procédé qui constituent les principaux inconvénients.

Les solvants organiques sont en outre concernés par diverses réglementations. A titre d'exemple, on retiendra l'existence de listes positives de solvants concernant des applications alimentaires. On retiendra également la réglementation relative à l'émission de composés organiques volatils (COV), qui risque d'induire, à brève échéance, des contraintes importantes pour les industriels.

Ces contraintes réglementaires proviennent du caractère soit nocif soit toxique des solvants organiques utilisés. Cette nocivité et cette toxicité se manifestent à des teneurs généralement faibles en solvants résiduels dans les extraits obtenus. Afin de supprimer les risques sanitaires, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédés de désolvantisation qui présentent plusieurs inconvénients. En effet, outre le surcoût qu'ils induisent, ces procédés de désolvantisation peuvent avoir, selon les conditions opératoires appliquées, une incidence négative sur la qualité des extraits produits.

Le traitement au CO<sub>2</sub> supercritique offre le double avantage d'être une méthode de fractionnement sans solvant organique et de soumettre la charge à des

températures inférieures à celles imposées par la distillation. En revanche, il requiert des équipements spécifiques représentant des investissements lourds.

L'objectif principal de la présente invention est de proposer un procédé de fractionnement d'huiles essentielles ne présentant pas les inconvénients des procédés de l'état de la technique.

Cet objectif est atteint grâce à l'invention qui concerne un procédé de fractionnement d'huiles essentielles ou de fractions d'huiles essentielles caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à mettre en contact lesdites huiles essentielles avec un extractant contenant au moins un solvant fluoré de façon à obtenir une phase fluorée et une phase non fluorée et une étape de séparation des fractions d'huiles essentielles contenues dans ladite phase fluorée et dans ladite phase non fluorée.

Selon la matière première mise en œuvre, les conditions opératoires appliquées et les solvants fluorés utilisés, le procédé décrit permet de satisfaire aux exigences techniques de divers traitements appliqués aux huiles essentielles ou fractions d'huiles essentielles, tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle de la production industrielle. Parmi les applications du procédé proposé, on trouve notamment la déterpénation d'huiles essentielles ou l'élimination de certains composés nocifs ou toxiques.

Selon l'invention, ces solvants fluorés peuvent être préférentiellement :

- des perfluoroalcanes aliphatiques caractérisés par la formule générale  $C_nF_{2n+2}$  ( $5 \leq n \leq 15$ )
- des perfluoroalcanes possédant un motif cyclique et caractérisés par la formule générale  $C_nF_{2n}$  ( $5 \leq n \leq 15$ )
- des perfluoroalcanes possédant deux motifs cycliques et caractérisés par la formule générale  $C_nF_{2n-2}$  ( $8 \leq n \leq 15$ )
- la perfluoro N-méthylmorpholine de formule générale  $C_5ONF_{11}$
- des hydrofluoroéthers (HFE) caractérisés par la formule générale  $C_nF_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$  où  $3 \leq n \leq 8$  et  $1 \leq m \leq 6$

Les solvants perfluorés plus particulièrement concernés par la présente invention sont la perfluoro N-méthylmorpholine (également connue dans le

commerce sous la dénomination PF5052), les n-perfluoropentane (PF5050) , n-perfluorohexane (PF5060), n-perfluoroheptane (PF5070) et n-perfluorooctane (PF5080) ainsi que leurs isomères. Les hydrofluoroéthers plus particulièrement concernés par la présente invention sont le méthoxynonafluorobutane ( $C_4F_9-O-CH_3$ ), également appelé HFE7100, et l'éthoxynonafluorobutane ( $C_4F_9-O-C_2H_5$ ), également appelé HFE7200, ainsi que leurs isomères.

Par rapport aux solvants traditionnels d'extraction, les solvants fluorés précités bénéficient de nombreux avantages :

- ils sont ininflammables et n'imposent pas, de ce fait, l'utilisation d'équipements particuliers de production et de protection. Cette caractéristique est particulièrement intéressante dans des perspectives de production à l'échelle industrielle puisqu'elle a une incidence directe sur le coût des produits finis ;
- ils ne présentent pas de risque pour l'écosystème et sont en conformité avec les réglementations environnementales les plus strictes. Ils ne sont pas inscrits à la liste des composés organiques volatils (COV), leur potentiel de destruction de la couche d'ozone est nul et leur contribution à l'effet de serre est très faible ;
- ils sont chimiquement inertes, inodores, incolores et sans saveur. Ils n'ont donc aucune incidence négative sur les propriétés des extraits ou des formulations qui les contiennent ou qu'ils ont servi à préparer ;
- même à fortes doses, ils sont atoxiques par inhalation, adsorption ou contact répétés. Cette absence de toxicité a d'ailleurs été mise à profit pour incorporer les HFE dans des formules ;
- ils ont une capacité calorifique et une chaleur latente de vaporisation faibles comparativement à celles des solvants organiques couramment utilisés en extraction. Les coûts énergétiques de mise en œuvre et de retraitement sont donc notablement allégés ;
- ils ont des tensions de vapeurs élevées qui facilitent la désolvantisation des extraits .

Un autre avantage réside dans leur sélectivité exceptionnelle, particulièrement dans le cas des solvants perfluorés. Le Demandeur a en effet constaté qu'ils solubilisent les hydrocarbures préférentiellement aux dérivés fonctionnalisés. Parmi les dérivés

fonctionnalisés, il a également été observé que les dérivés à fonctions non protiques (éther, ester, cétone, aldéhyde...) sont, de façon générale, solubilisés préférentiellement aux dérivés à fonctions protiques (alcools, phénols) et que parmi les dérivés à fonctions hydroxyles libres, les alcools sont solubilisés préférentiellement aux phénols. Il a encore été observé que parmi les hydrocarbures, les monoterpènes sont solubilisés préférentiellement aux sesquiterpènes.

Selon l'invention, en mettant en contact une huile essentielle et un extractant contenant au moins un solvant fluoré, il est ainsi possible d'obtenir deux phases dont les compositions dépendront notamment de l'huile essentielle traitée, des solvants fluorés utilisés et de la température de traitement.

En règle générale, la phase contenant le solvant fluoré est enrichie principalement en hydrocarbures monoterpéniques et, dans une moindre mesure, en hydrocarbures sesquiterpéniques. Egalement en règle générale, la phase non solubilisée par les solvants fluorés (phase non fluorée) est principalement enrichie en constituants fonctionnalisés à fonctions protiques (alcools, phénols) et dans une moindre mesure en composés fonctionnalisés à fonctions non protiques (esters, éthers, aldéhydes, cétones ...).

Les constituants de la phase fluorée peuvent être récupérés par évaporation de l'extractant, de préférence sous pression réduite afin de réduire la température de traitement. La phase non fluorée, qui ne contient qu'une faible quantité d'extractant, peut être traitée de la même façon. La phase non fluorée peut, le cas échéant, être refroidie afin de provoquer une démixtion ou une précipitation des constituants les moins solubles. Ces derniers peuvent alors être facilement récupérés et désolvantisés. Le cas échéant, la phase fluorée peut également être traitée par refroidissement comme indiqué ci-dessus.

On notera que le fractionnement peut être effectué en mode discontinu, en mode semi-continu ou en mode continu. Si la solubilité des hydrocarbures dans un solvant fluoré donné est jugée trop faible, le mode semi-continu sera préféré. Il aura l'avantage, par exemple, de satisfaire aux exigences de productivité lors d'une mise en œuvre du procédé dans un cadre industriel.

Dans le cas d'une mise en œuvre en mode semi-continu, l'huile essentielle est maintenue dans une enceinte dont la température est fixée à une valeur considérée comme optimale pour l'extraction. Le solvant fluoré, distribué sous forme de gouttelettes, traverse la couche d'huile essentielle de haut en bas sous l'effet de la différence de densité des deux phases liquides. La phase fluorée, chargée en extrait, est collectée en bas de l'étage d'extraction et dirigée ensuite vers un étage de séparation de l'extractant et des constituants extraits, par distillation. L'extractant ainsi régénéré est recyclé en direction de l'étage d'extraction.

Selon les nécessités, diverses améliorations peuvent être apportées au procédé. Il est possible, en particulier, d'inertiser au préalable l'extractant en le soumettant à tout procédé de dégazage (barbotage par un gaz inerte, ébullition à reflux, sonication, dégazage sur membrane...). Cette opération d'inertage réduit la teneur en oxygène dissous, ordinairement élevée dans les solvants fluorés et limite ainsi les risques de dégradation des composés les plus oxydables, tels que les aldéhydes. On peut également, durant l'opération de fractionnement, maintenir une atmosphère inerte, statique ou dynamique, dans l'enceinte d'extraction.

Si la température d'extraction doit être maintenue à une valeur optimale précise, la température de l'extractant provenant de l'étage de recyclage peut alors être amenée à cette même valeur, par passage de l'extractant dans un échangeur thermique avant sa distribution dans la charge à traiter.

Afin d'augmenter les débits d'extractant ou de réduire la température d'ébullition de l'extrait dans l'étage de recyclage, il est possible de mettre en œuvre le procédé à une pression inférieure à la pression atmosphérique. Il est alors nécessaire d'équiper le condenseur de l'étage de recyclage d'un système de réfrigération ayant une puissance suffisante pour limiter les pertes en extractant.

Afin d'ajuster la sélectivité requise pour le fractionnement à effectuer, il est possible d'ajouter à l'extractant fluoré un co-solvant constitué d'au moins un solvant organique. On préférera cependant utiliser un extractant constitué uniquement de solvants fluorés pour les avantages cités plus haut.

Les exemples décrits ci-dessous illustrent quelques possibilités d'applications de la présente invention. Ils concernent les huiles essentielles de clou de girofle, de

bergamote et d'origan. Ces exemples ne sont pas limitatifs. En effet, le fractionnement d'huiles essentielles par solvants fluorés peut être appliqué à de nombreuses autres huiles essentielles, pour des utilisations à des fins notamment cosmétiques, pharmaceutiques ou alimentaires.

5                    Exemple 1 - Fractionnement d'huile essentielle de clou de girofle

Cet exemple est destiné à quantifier le coefficient de partage des principaux traceurs de l'huile essentielle de clou de girofle entre un solvant fluoré et l'huile essentielle elle-même. Les solvants fluorés testés sont le perfluorohexane (PF5060), le perfluorooctane (PF5080) et la perfluoro N-méthylmorpholine (PF5052). L'huile essentielle de clou de girofle a été choisie en raison de sa richesse en eugénol, composé comprenant un hydroxyle phénolique libre et un hydroxyle phénolique engagé dans une liaison éther.

10                    Le fractionnement de 100 g d'huile essentielle est effectué avec 100 g de solvant fluoré. Le mélange est agité pendant 20 minutes à 25°C. Après décantation, les deux phases liquides sont volumées et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 1 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle ( $V_i$  HE)
- le volume initial de solvant fluoré ( $V_i$  SF)
- 20                    • le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre ( $V_{eq}$  HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre ( $V_{eq}$  SF)

	<b>PF5060</b>	<b>PF5080</b>	<b>PF5052</b>
Vi HE (ml)	93.5		
Vi SF (ml)	59.5	56.8	58.8
Veq HE (ml)	94.0	93.2	94.0
Veq SF (ml)	58.0	57.8	56.6

TABLEAU 1

25                    Le tableau 2 ci-dessous précise, pour chaque solvant fluoré testé, le coefficient de partage ( $K_{eq}$ ), entre les deux phases à l'équilibre, des principaux traceurs de l'huile

essentielle ; K est défini comme le rapport des concentrations de chaque traceur dans la phase fluorée et dans l'huile essentielle surnageante lorsque le système biphasique est à l'équilibre. Le tableau précise en outre, pour chaque traceur, sa teneur initiale dans l'huile essentielle ( $C_i$ ) ainsi que sa famille chimique d'appartenance ou sa fonctionnalisation.

5

	famille chimique/fonctionnalisation	$C_i$ (% m/m)	$K_{eq}(x 10^3)$		
			PF5060	PF5080	PF5052
eugénol	phénol (2 OH phénoliques dont 1 étherifié)	79	5	6	6
$\beta$ caryophyllène	sesquiterpène	13	32	37	51
acétyleugénol	phénol (2 OH phénoliques bloqués)	5	ND	ND	ND
$\alpha$ -humulène	sesquiterpène	1	ND	ND	ND

ND : non détecté dans la phase fluorée par chromatographie en phase gazeuse

TABLEAU 2

10

Ces résultats indiquent que les solvants fluorés utilisés sont sélectifs et qu'ils solubilisent les espèces hydrocarbonées préférentiellement aux phénols à fonctions hydroxyles libres ou bloquées. Le fait que l'humulène ne soit pas détecté dans la phase fluorée et dû, d'une part, à sa faible teneur initiale dans l'huile essentielle et, d'autre part, à un autre aspect de la sélectivité des solvants fluorés qui se manifeste

15

Exemple 2 - Fractionnement d'huile essentielle de bergamote

Cet exemple est destiné à quantifier le coefficient de partage des principaux traceurs de l'huile essentielle de bergamote entre un solvant fluoré et l'huile essentielle elle-même. Les solvants fluorés testés sont le perfluorohexane (PF5060), le perfluorooctane (PF5080) et la perfluoro N-méthylmorpholine (PF5052). L'huile essentielle de bergamote a été choisie pour les raisons suivantes :

20

- sa richesse en linalol, composé comprenant un hydroxyle non phénolique

- sa teneur élevée en psoralènes (composés photosensibilisants de la famille des coumarines)
- la présence de flavonoïdes due au mode de production par pressage de l'huile essentielle ; ces flavonoïdes sont fortement fonctionnalisés et portent des fonctions phénoliques dont certaines peuvent être glycosylées, estérifiées ou étherifiées

Le fractionnement de 100 g d'huile essentielle est effectué avec 100 g de solvant fluoré. Le mélange est agité pendant 20 minutes à 25°C. Après décantation, les deux phases liquides sont volumées et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 3 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle ( $V_i$  HE)
- le volume initial de solvant fluoré ( $V_i$  SF)
- le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre ( $V_{eq}$  HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre ( $V_{eq}$  SF)

	<b>PF5060</b>	<b>PF5080</b>	<b>PF5052</b>
Vi HE (ml)	112.4		
Vi SF (ml)	59.5	56.8	58.8
Veq HE (ml)	108.6	110.0	113.2
Veq SF (ml)	58.0	56.6	56.8

TABLEAU 3

Le tableau 4 ci-dessous précise, pour chaque solvant fluoré testé, le coefficient de partage ( $K_{cq}$ ), entre les deux phases à l'équilibre, des principaux traceurs de l'huile essentielle ; K est défini comme le rapport des concentrations de chaque traceur dans la phase fluorée et dans l'huile essentielle surnageante lorsque le système biphasique est à l'équilibre. Le tableau précise en outre, pour chaque traceur, sa teneur initiale dans l'huile essentielle ( $C_i$ ) ainsi que sa famille chimique d'appartenance ou sa fonctionnalisation.

	famille chimique/fonctionnalisation	Ci (% m/m)	K <sub>cg</sub> (x10 <sup>3</sup> )		
			PF50600	PF5080	PF5052
α-pinène	monoterpène	1	80	79	107
p-cymène		1	43	42	58
β-pinène		5	63	62	89
γ-terpinène		5	41	40	58
limonène		30	46	45	65
acétate de linalyle	alcool monoterpénique à fonction OH estérifiée	30	22	20	32
linalol	alcool monoterpénique	14	ND	ND	ND

ND : non détecté dans la phase fluorée par chromatographie en phase gazeuse

TABLEAU 4

Ces résultats indiquent que les solvants fluorés utilisés sont sélectifs et qu'ils solubilisent les espèces hydrocarbonées préférentiellement aux espèces à fonctions hydroxyles libres non phénoliques. On notera en particulier que le linalol n'est pas détecté en dépit d'une teneur pourtant non négligeable dans l'huile essentielle (14%). La sélectivité vis-à-vis de l'acétate de linalyle est en revanche moins marquée que dans le cas du linalol et traduit le caractère moins polaire des esters. On notera cependant que le coefficient de partage de l'acétate de linalyle reste significativement inférieur à ceux des hydrocarbures terpéniques.

Exemple 3 - Fractionnement d'huile essentielle d'origan

Cet exemple est destiné à quantifier le coefficient de partage des principaux traceurs de l'huile essentielle d'origan entre un solvant fluoré et l'huile essentielle elle-même. Les solvants fluorés testés sont le perfluorohexane (PF5060) , le perfluorooctane (PF5080) et la perfluoro N-méthylmorpholine (PF5052). L'huile essentielle d'origan a été choisie pour sa teneur élevée en carvacrol, composé comprenant un hydroxyle phénolique libre.

Le fractionnement de 100 g d'huile essentielle est effectué avec 100 g de solvant fluoré. Le mélange est agité pendant 20 minutes à 25°C. Après décantation, les deux phases liquides sont volumées et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

5 Le tableau 5 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle ( $V_i$  HE)
- le volume initial de solvant fluoré ( $V_i$  SF)
- le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre ( $V_{eq}$  HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre ( $V_{eq}$  SF)

10

	PF5060	PF5080	PF5052
Vi HE (ml)	106.4		
Vi SF (ml)	59.5	56.8	58.8
Ve <sub>q</sub> HE (ml)	104.6	102.6	104.6
Ve <sub>q</sub> SF (ml)	58.6	56.8	56.8

TABLEAU 5

Le tableau 6 ci-dessous précise, pour chaque solvant fluoré testé, le coefficient de partage ( $K_{eq}$ ), entre les deux phases à l'équilibre, des principaux traceurs de l'huile essentielle ;  $K$  est défini comme le rapport des concentrations de chaque traceur dans la phase fluorée et dans l'huile essentielle surnageante lorsque le système biphasique est à l'équilibre. Le tableau précise en outre, pour chaque traceur, sa teneur initiale dans l'huile essentielle ( $C_i$ ) ainsi que sa famille chimique d'appartenance ou sa fonctionnalisation.

15

20

25

	famille chimique/fonctionnalisation	Ci (% m/m)	K <sub>c q</sub> (x 10 <sup>3</sup> )		
			PF5060	PF5080	PF5052
α-thujène	monoterpène	1	91	112	137
α-terpinène		1	46	54	73
β-myrcène		2	61	71	97
γ-terpinène		4	47	45	67
p-cymène		12	38	47	62
β-caryophyllène	sesquiterpène	3	ND	ND	39
linalol	alcool monoterpénique	2	ND	ND	104
carvacrol	phénol à OH unique libre et stériquement encombré	70	2	2	12

ND : non détecté dans la phase fluorée par chromatographie en phase gazeuse

TABLEAU 6

Ces résultats indiquent que les solvants fluorés utilisés sont sélectifs et que, de façon générale, ils solubilisent les espèces hydrocarbonées terpéniques préférentiellement aux espèces à fonctions hydroxyles libres. On notera en particulier que le carvacrol n'est que très faiblement représenté dans la phase fluorée alors qu'il est le constituant largement majoritaire (70%) de l'huile essentielle.

Dans le cas du traitement par le PF5052, le linalol constitue une exception avec une distribution dans la phase fluorée plus élevée que celles de la grande majorité des hydrocarbures.

## Revendications

- 5 1. Procédé de fractionnement d'huiles essentielles ou de fractions d'huiles essentielles caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape consistant à mettre en contact lesdites huiles essentielles avec un extractant contenant au moins un solvant fluoré, de façon à obtenir une phase fluorée, et au moins une phase non fluorée et une étape de séparation des fractions d'huiles essentielles contenues dans ladite phase fluorée et dans ladite phase non fluorée.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant fluoré est choisi parmi les perfluoroalcanes aliphatiques de formule générale  $C_nF_{2n+2}$  avec  $5 \leq n \leq 15$ .
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant fluoré est choisi parmi les perfluoroalcanes possédant un motif cyclique, de formule générale  $C_nF_{2n}$  avec  $5 \leq n \leq 15$ .
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant fluoré est choisi parmi les perfluoroalcanes possédant deux motifs cycliques, de formule générale  $C_nF_{2n-2}$  avec  $8 \leq n \leq 15$ .
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant fluoré est la perfluoro N-méthylmorpholine de formule  $C_5ONF_{11}$ .
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant fluoré est choisi parmi les hydrofluoroéthers de formule générale  $C_nF_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$  avec  $3 \leq n \leq 8$  et  $1 \leq m \leq 6$ .
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit extractant comprend au moins un co-solvant organique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il est mené dans au moins une enceinte chauffée et thermostatée à une température prédéterminée.
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que ladite étape de séparation est effectuée par évaporation.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que ladite évaporation est effectuée sous pression réduite.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'il comprend une étape de recyclage dudit solvant fluoré.

5 12. Procédé selon les revendications 8 et 11 caractérisé en ce ledit solvant fluoré recyclé est amené à ladite température prédéterminée.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 caractérisé en ce que ladite phase fluorée et/ou ladite phase non fluorée sont refroidies avant de procéder à la séparation de la ou des fractions d'huiles essentielles qu'elles contiennent.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 13 caractérisée en ce qu'il comprend une étape de désolvantisation des fractions d'huiles essentielles obtenues.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable consistant à rendre inerte ledit solvant fluoré.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à placer ladite huile essentielle dans une enceinte chauffée et thermostatée, à distribuer ledit extractant contenant ledit solvant fluoré sous forme de gouttelettes dans l'huile essentielle, à collecter ladite phase fluorée dans la partie inférieure de ladite enceinte.

20





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

2810672

N° d'enregistrement  
national

FA 588426  
FR 0008045

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 9, 5 mars 1973 (1973-03-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 56561, K. FIGGE & H. PIATER: "Migration of additives used in plastic processing from films into liquids and solid state fats simultaneously" XP002162126 * abrégé * & DEUT. LEBENSM. -RUNDSCH., vol. 68, no. 10, 1972, pages 313-319, -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		5 mars 2001	Dauksch, H
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C:14)