(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
08 août 2019 (08.08.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/149701 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 8/31 (2006.01) *A61K 8/9789* (2017.01)
A61Q 13/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/052132

(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2019 (29.01.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1850753 30 janvier 2018 (30.01.2018) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITÉ NICE SOPHIA ANTIPOLIS** [FR/FR] ; Grand Château 28, Avenue Valrose, BP2135, 06103 CEDEX 2 NICE (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : **BOUVILLE, Anne-Sophie** ; Hameau des collines, 15 Chemin St Marc, Villa N°3, 06130 GRASSE (FR). **DIEFFOLDO, Cyrielle** ; 79 Vieux chemin de crémat, raccourci numéro 3, 06200 NICE (FR). **FERNANDEZ, Xavier** ; 57 vieux chemin de Gairaut, Le village de Gairaut, No28, 06100 NICE (FR). **PIQUART, Stéphane** ; 5 Place du Cens, 44700 ORVAULT (FR).

(74) Mandataire : **OSHA LIANG** ; 2, rue de la Paix, 75002 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2019/149701 A1

(54) **Title:** HEPTANE FROM A PLANT SOURCE, FOR THE EXTRACTION OF NATURAL PRODUCTS

(54) **Titre :** HEPTANE DE SOURCE VEGETALE POUR L'EXTRACTION DE PRODUITS NATURELS

(57) **Abstract:** The present invention relates to heptane obtained from a plant source, in which the plant source comprises *Commiphora wildii*. The invention also relates to the uses of such a heptane in perfumery, cosmetics and food flavouring.

(57) **Abrégé :** La présente description porte sur de l'heptane obtenu d'une source végétale, dans lequel la source végétale comprend la *Commiphora wildii*. Des utilisations d'un tel heptane en parfumerie, en cosmétique et en aromatique alimentaire sont également décrites.

HEPTANE DE SOURCE VEGETALE POUR L'EXTRACTION DE PRODUITS NATURELS

DOMAINE TECHNIQUE

La présente description porte sur de l'heptane obtenu d'une source végétale, notamment par un procédé d'extraction impliquant une résine de source végétale. La présente description porte également sur des utilisations d'un tel heptane en parfumerie, en cosmétique et en aromatique alimentaire.

ETAT DE L'ART

Dans les milieux de la parfumerie, de la cosmétique et des arômes alimentaires actuels, deux grandes familles d'extraits naturels peuvent être distinguées : les extraits naturels obtenus par hydrodistillation, entraînement à la vapeur ou expression, nommés huiles essentielles, et les extraits naturels obtenus par extraction à l'aide d'au moins un solvant volatil, nommés par exemple concrètes, absolues, oléorésines ou résinoïdes.

La concrète ou essence concrète est le produit brut obtenu par extraction de végétaux frais avec un solvant organique (*i.e.* hexane, heptane, éther de pétrole, acétate d'éthyle, éthanol). Pour un végétal sec comme des graines ou des gommes-résines, on parle de résinoïde. Après évaporation du solvant organique, on obtient une pâte, plus ou moins solide, contenant des constituants volatils et non volatils, dont certains sont insolubles dans l'alcool à forte concentration. L'absolue ou essence absolue est un extrait préparé à partir de la concrète par dissolution à chaud dans de l'éthanol, dans une étape communément dite de lavage. Les composés insolubles, également connus par le terme de cires, sont précipités dans une étape de solidification à froid autrement dite de glaçage, puis éliminés par filtration et le solvant est alors évaporé pour obtenir l'absolue, utilisée le plus souvent diluée dans des compositions parfumantes.

L'extraction au solvant volatil est une méthode largement employée pour l'extraction de produits naturels. L'utilisation d'un solvant ou d'un mélange de solvants de polarité adaptée permet d'extraire des composés odorants par extraction solide-liquide. Les composés odorants extraits étant de nature peu polaire, il est fréquent d'utiliser des solvants d'extraction peu polaires comme les hydrocarbures, et notamment de l'hexane, de l'éther de pétrole, ou encore de l'heptane. Or ces solvants, actuellement issus principalement de sources fossiles et donc

non renouvelables, sont au cœur de nombreuses questions environnementales. Afin de s'inscrire dans un contexte de responsabilité environnementale et de développement durable inspiré des douze principes de la chimie verte, de nouvelles méthodes dites d' « éco-extraction » sont en plein essor.

Par ailleurs, des changements en termes de composition d'un solvant issu de source végétale en comparaison du solvant correspondant d'origine fossile, même mineurs, peuvent avoir un impact sensoriel important, notamment en parfumerie, en cosmétique et en aromatique alimentaire. Tout solvant issu de source végétale et renouvelable peut donc constituer une alternative à la problématique des solvants issus de ressources non renouvelables, et dans le même temps, ouvrir l'horizon des notes olfactives applicables en parfumerie, cosmétique, et dans le domaine des arômes.

En conséquence, il existe un besoin de solvants issus de sources végétales destinés à remplacer les solvants issus de ressources non renouvelables.

Commiphora est un genre botanique de la famille des *Burseraceae*. Ce genre est composé d'environ 185 espèces d'arbres ou arbustes souvent épineux, originaires des bords de la mer Rouge, de l'Inde, du Madagascar et du Sénégal. L'espèce *Commiphora myrrha* est la plus connue et la plus utilisée dans le domaine de la parfumerie. L'espèce *Commiphora myrrha* est principalement utilisée de nos jours sous la forme d'huile essentielle et de résinoïde. L'huile essentielle de cette espèce est obtenue par hydrodistillation, et a une odeur à la fois ambrée, vanillée, aromatique et boisée, qui rappelle également l'odeur des champignons et de la réglisse. Le rôle de l'huile essentielle est double : améliorer la tenue et la fixation d'un parfum, tout en apportant rondeur et chaleur olfactive.

Parmi le genre botanique *Commiphora*, on trouve aussi l'espèce *Commiphora wildii*, également appelée Omumbiri, une plante native de Namibie, où les femmes Himba récoltent la résine qui exsude naturellement de son écorce, et l'utilisent depuis des siècles pour son pouvoir odorant, en tant que parfum corporel et capillaire.

Certains composants d'une résine de *Commiphora wildii* ont été caractérisés dans une étude comparative très récente de Jemmali et al. *"Development of a gas chromatography-mass spectrometry method to monitor in a single run, mono- to triterpenoid compounds distribution in resinous plant materials"*, J. Chromatogr. A, 2016, 1443, 241-253. Notamment, l'alpha-pinène (2,34%), le beta-pinène (0,40%), le béta-phellandrène (0,53%), le p-cymène (0,71%), le gamma-terpinène (0,24%), le verbénone (1,67%), le verbénol (3,23%, *via* son produit

dérivé verbénol-TMS), et l'acide moronique (40,37%, via son produit dérivé l'acide moronique-TMS), ont été identifiés. Cependant, cette étude visait simplement au développement d'une méthode chromatographique générale pour la mesure de composés terpéniques compris dans des résines végétales, parmi lesquelles la résine de *Commiphora wildii*.

RESUME

La présente description a pour objet de fournir des solvants issus de sources végétales, notamment capables d'être utilisés comme solvants volatils en vue d'obtenir un produit, tel qu'une concrète puis une absolue, ayant des caractéristiques olfactives adaptées au milieu de la parfumerie, de la cosmétique et/ou des arômes alimentaires.

Selon un premier aspect, l'objet précité, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par de l'heptane obtenu par une source végétale comprenant de la *Commiphora wildii*.

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'une telle matière première est particulièrement adaptée pour fournir un heptane déjà valorisable et prêt à être utilisé en parfumerie, en cosmétique et/ou en aromatique alimentaire, par exemple comme solvant volatil capable d'extraire des produits qui, en fonction de la source végétale à extraire sélectionnée, se prêtent à être utilisés dans ces domaines.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la source végétale consiste dans la *Commiphora wildii*.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'heptane est obtenu par un procédé d'extraction comprenant :

une étape d'hydrodistillation ou d'entraînement à la vapeur d'une résine comprenant de la résine de *Commiphora wildii* pour obtenir une huile essentielle; et

une étape optionnelle de purification physique de ladite huile essentielle.

Un tel heptane est également particulièrement adapté à être utilisé comme solvant volatil capable d'extraire des produits qui, en fonction de la source végétale à extraire sélectionnée - qui peut être une des espèces mentionnées ci-dessus -, se prêtent à être utilisés en parfumerie, en cosmétique et/ou en aromatique alimentaire.

Lorsque l'heptane est obtenu exclusivement d'une résine de l'espèce *Commiphora wildii*, le rendement en heptane obtenu lors dudit procédé est sensiblement plus élevé que les rendements obtenus à partir de n'importe quelle autre espèce végétale.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'étape d'hydrodistillation ou d'entraînement à la vapeur peut être effectuée dans un appareil de type alambic. L'hydrodistillation peut par exemple comprendre l'addition d'eau sur de la résine de *Commiphora wildii*, qui peut être en poudre, grossièrement pulvérisée, ou découpée, à l'état frais ou flétris, dans un alambic. La résine peut être introduite dans un ballon ou réacteur de l'appareil et immergée dans un bain d'eau. La suspension ainsi obtenue peut être chauffée à une température d'ébullition de sorte à produire de la vapeur. Après l'arrêt du chauffage, les vapeurs d'eau et d'huile essentielle peuvent être condensées dans un réfrigérant pour séparer l'huile essentielle volatile de la couche supérieure organique du distillat, de manière à récupérer l'huile essentielle.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le procédé d'extraction de l'heptane selon la présente invention comprend en outre une étape de purification physique de l'huile essentielle. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'étape de purification physique comprend la distillation fractionnée ou la distillation moléculaire.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, ledit heptane tel qu'obtenu selon le premier aspect comprend substantiellement l'isomère linéaire, c'est-à-dire le n-heptane. Par exemple, au moins 99,0 % dudit heptane, est sous la forme de n-heptane. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, au moins 99,5 % dudit heptane, par exemple entre 99,5 et 99,9% dudit heptane, par exemple entre 99,6 et 99,9% dudit heptane, est sous la forme de n-heptane.

Lorsque ledit heptane contient au moins 99,0% de n-heptane, les 1,0% restants peuvent comprendre par exemple un ou plusieurs composants obtenus de la même source végétale que ledit n-heptane, tels que des isomères branchés quelconques de l'heptane.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'heptane est obtenu à partir de résine de *Commiphora wildii* de type culture ou de type sauvage. Par exemple, la résine peut être collectée sur une plante de type culture.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le rendement en huile essentielle de l'espèce *Commiphora wildii* obtenue lors du procédé est d'environ 5,5 % sur la base du poids frais de résine.

Dans chacune de ces formes de réalisation, le procédé peut comprendre la collecte de résine sur des plantes de type culture ou de type sauvage.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le procédé comprend en outre la collecte de résine sur la plante entière.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la présente description met à disposition une composition comprenant ledit heptane selon une ou plusieurs formes de réalisation indiquées ci-dessus, ainsi que de l'alpha-pinène et optionnellement du béta-pinène. Une telle composition peut s'avérer particulièrement adaptée à être utilisée comme solvant volatil capable d'extraire des produits qui, en fonction de la source végétale à extraire sélectionnée, se prêtent à être utilisés en parfumerie, en cosmétique et/ou en aromatique alimentaire.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la composition est issue de l'espèce *Commiphora wildii*. Les caractéristiques odorantes d'une composition issue de l'espèce *Commiphora wildii* se sont révélées intéressantes notamment, mais pas exclusivement, pour la parfumerie, grâce à des notes citronnées, boisées, camphrées et mentholées.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la composition peut comprendre au moins 99,5 % d'heptane, et de 0,1% à 0,5% d'alpha-pinène. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la composition peut comprendre au moins 99,5 % d'heptane, de 0,2% à 0,5% d'alpha-pinène et de 0,0% à 0,3% d'alpha-pinène.

Selon un autre aspect, la description concerne l'utilisation de l'heptane tel que défini par une ou plusieurs des formes de réalisation indiquées ci-dessus en tant que solvant d'extraction de produits naturels.

De façon surprenante, ledit heptane s'est révélé particulièrement adapté pour l'extraction de produits naturels. Par exemple, le produit naturel peut comprendre la rose de type *Rosa centifolia*, le lys (*Lilium spp*), le jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.), la violette (Viola Odoranta L.), ou encore le tubéreuse (*Polyanthes tuberosa* L.). Cependant, ledit heptane est adapté pour l'extraction de toute autre plante valorisable en parfumerie, en cosmétique et en aromatique alimentaire.

Selon un autre aspect, la description concerne l'utilisation de l'heptane tel que défini par une ou plusieurs des formes de réalisation indiquées ci-dessus pour conférer un arôme et/ou un parfum à un produit ou modifier un arôme et/ou un parfum d'un produit.

Les formes de réalisation décrites ci-dessus ne sont pas exhaustives. Notamment, il est entendu que des formes de réalisation supplémentaires peuvent être envisagées sur la base de différentes combinaisons des formes de réalisation explicitement décrites. Sauf spécification contraire dans la présente description, il sera apparent pour l'homme du métier que toutes les formes de réalisation décrites ci-dessus peuvent être combinées entre elles. Par exemple, sauf spécification contraire, toutes les caractéristiques des formes de réalisation décrites ci-dessus, qu'elles se réfèrent à l'heptane ou aux utilisations de celui-ci, peuvent être combinées avec ou remplacées par d'autres caractéristiques d'autres formes de réalisation.

Des formes de réalisation selon les aspects référencés ci-dessus ainsi que des avantages supplémentaires apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante et des revendications annexées.

DESCRIPTION DETAILLEE

Dans la description détaillée suivante des formes de réalisation de la présente invention, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie de la présente description. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que la présente description peut être mise en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

Dans ce qui suit, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure », « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non décrits ou représentés. En outre, dans la présente description, le terme « substantiellement » est synonyme de (signifie la même chose que) une marge inférieure et/ou supérieure de 0.05% de la valeur respective. La description qui suit donne deux exemples de procédés d'extraction de l'heptane tel que défini par une ou plusieurs des formes de réalisation indiquées ci-dessus, ainsi que des exemples d'utilisation dudit heptane, telle que l'utilisation pour l'extraction de produits naturels.

Exemple 1 de procédé d'extraction d'heptane

Le procédé de fabrication selon l'Exemple 1 comprend l'hydrodistillation de la résine de *Commiphora wildii* pour obtenir une huile essentielle et la distillation fractionnée de cette huile essentielle.

La résine de *Commiphora wildii* est un exsudât naturel d'arbre. L'écorce de cet arbre étant très fine et les canaux sécréteurs de résine se trouvant juste en dessous, il est possible de récupérer cette résine par incision sur la partie inférieure du tronc. Lorsque de la résine s'écoule, celle-ci est de couleur blanc laiteux et devient rouge en séchant. La récolte de l'exsudat utilisé dans l'exemple de procédé de fabrication détaillé ci-dessous a été faite après quelques semaines, de sorte à ce que la résine soit sèche.

La résine extraite de *Commiphora wildii* est dure et cassante, mais devient ductile et malléable à la chaleur. La technique d'extraction utilisée permet d'obtenir un extrait volatil à partir de cette résine.

Selon une forme de réalisation, l'hydrodistillation comprend les étapes suivantes : l'addition d'eau sur la résine de *Commiphora wildii* en forme de poudre ou petit morceaux/particules dans un récipient à fond rond fixé à un appareil de type Clevenger, le chauffage de la suspension ainsi obtenue à une température d'ébullition et la condensation des vapeurs pour récupérer le mélange huile essentielle/eau. Pour séparer l'huile essentielle de l'eau, il suffit de faire décanter le mélange. L'appareil de type « Clevenger » permet notamment de réinjecter l'hydrolat, à savoir la phase aqueuse du distillat, dans le ballon afin de ne pas appauvrir le mélange initial en eau. Cette technique est appelée hydrodistillation avec cohobage. Le même type de procédé peut être réalisé avec un alambic classique.

Dans le cadre de l'Exemple 1, la manipulation est réalisée avec un ballon de 20 L contenant 2,00 kg de résine de *Commiphora wildii* immergés dans cinq fois son volume en eau, soit 10 L.

Une cinétique a été réalisée dans ces conditions, afin de déterminer la durée d'hydrodistillation nécessaire pour mieux contrôler le rendement en huile essentielle et le taux d'heptane. Le Tableau 1 présente les rendements en huile essentielle obtenus en fonction de la durée de l'hydrodistillation. Des résultats similaires sont obtenus à l'aide d'un alambic.

Tableau 1

Durée d'hydrodistillation (h)	Rendement en huile essentielle (%)
4	5,68
6	6,99
12	7,77
18	8,22

La composition (en % relatifs obtenus par intégration du profil chromatographique) de l'huile essentielle obtenue après 4h d'hydrodistillation a été analysée par GC/MS. L'huile essentielle comprend notamment : 43.4% d'alpha-pinène, 29.5% d'heptane, 11.0% de béta-pinène, 3.7% d'alpha-thujène, et 2.3% d'ortho-cymène. Cette nouvelle huile essentielle, isolée par les inventeurs, se distingue, parmi d'autres facteurs, notamment par sa teneur importante en heptane.

Le procédé de fabrication de l'Exemple 1 comprend en outre la distillation par fractionnement de l'huile essentielle obtenue après 4h d'hydrodistillation. A partir de cette huile essentielle, il est possible de séparer une fraction à 37,8% en poids, contenant majoritairement de l'heptane, pur à au moins 99,3%. Elle contient non seulement de l'heptane, mais également de l'alpha-pinène et du béta-pinène en moindre quantité, respectivement 0,3% et 0,1%.

Exemple 2 de procédé d'extraction d'heptane

Le procédé de fabrication selon l'Exemple 2 comprend l'hydrodistillation de la résine de *Commiphora wildii* pour obtenir une huile essentielle et la distillation fractionnée de cette huile essentielle.

L'huile essentielle obtenue après 24h d'hydrodistillation comprend notamment de l'alpha-pinène, de l'heptane, du béta-pinène, du para-cymène, et du terpinèn-4-ol.

Le procédé de fabrication de l'Exemple 2 comprend en outre la distillation par fractionnement de l'huile essentielle obtenue après 24h d'hydrodistillation. A partir de cette huile essentielle, il est possible de séparer une fraction contenant majoritairement de l'heptane, pur à au moins 90,0%. Elle contient non seulement de l'heptane, mais également de l'alpha-pinène et du béta-pinène.

Exemples d'utilisation dudit heptane pour l'extraction de produits naturels

L'heptane produit comme indiqué ci-dessus dans les Exemples 1 et 2 a été utilisé en tant que solvant d'extraction de produits naturels, notamment de fleurs de jasmin, lys, rose, violette, mimosa, et tubéreuse en vue d'obtenir une concrète puis une absolue, valorisable dans le milieu de la parfumerie, de la cosmétique ou des arômes alimentaires.

Ces extractions ont été menées dans les mêmes conditions d'une plante à l'autre. Les extraits obtenus ont été comparés aux extraits obtenus à partir d'heptane fossile, issu de source pétrochimique.

Les concrètes obtenues avec l'heptane issu de l'espèce *Commiphora wildii* en tant que solvant permettent de conclure à un résultat olfactif différent de celui obtenu avec l'heptane fossile. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, cela peut s'expliquer par la qualité de l'heptane extrait et optionnellement par la présence d'autres composés odorants en faibles quantités dans l'heptane extrait selon une ou plusieurs formes de réalisation de la présente description.

Une comparaison des résultats sensoriels obtenus pour l'extraction au solvant volatil de trois produits naturels, à l'heptane fossile versus l'heptane issu de *Commiphora wildii* produit comme indiqué dans l'Exemple 1, est présentée dans le Tableau 2. Le tableau montre en particulier, selon le type d'heptane utilisé (heptane produit selon une forme de réalisation de la présente description ou heptane fossile) et pour chaque produit naturel extrait, le rendement en concrète et la description olfactive de l'absolue obtenue à partir de la concrète.

Tableau 2

	Heptane produit selon l'Exemple 1		Heptane fossile	
	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue
Rose (*Rosa centifolia* L.)	0,47%	Facettes fruitées (banane), florale, rosée, miellée.	0,22%	Odeur verte, florale, collante et tenace.
Lys (*Lilium spp*)	0,41%	Odeur florale, étouffante, miellée, moins grasse.	0,36%	Odeur forte de lys, grasse, verte, aqueuse et iodée.
Jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.)	2,60%	Odeur grasse, fleurie, jasminée et mentholée.	0,67%	Odeur fleurie, collante, grasse, animale et capiteuse.

Une autre comparaison des résultats sensoriels obtenus pour l'extraction au solvant volatil de quatre produits naturels, à l'heptane fossile versus l'heptane issu de *Commiphora wildii* produit comme indiqué dans l'Exemple 2, est présentée dans le Tableau 3. Le tableau montre en particulier, selon le type d'heptane utilisé (heptane produit selon une forme de réalisation de la présente description ou heptane fossile) et pour chaque produit naturel extrait, le rendement en concrète et la description olfactive de l'absolue obtenue à partir de la concrète.

Tableau 3

	Heptane produit selon l'Exemple 2		Heptane fossile	
	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue
Violette	1,93 %	Infusion aromatique d'herbes, thé vert, verveine. Légère note camphrée, terreuse.	0,18%	Absolue de feuille de violette plus foin qu'à l'accoutumée.
Mimosa	3,32%	Vert, note concombre classique dans les absolues de mimosa.	1,16%	Moins vert, notes singulières balsamiques, foin, herbes sèches. Ne dénature pas la note absolue de mimosa.
Tubéreuse	1,80%	Très différent d'une absolue de tubéreuse classique, il existe une note dominante fruitée mais on retrouve également une note fleurie et ambrée. La tubéreuse est peu retrouvée mais l'odeur rappelle l'hydrolat de camomille romaine.	0,23%	Absolue de tubéreuse classique. Très épicé avec un côté gras floral. Note papyrus, jasmin, fleurs capiteuses.

Rose de Mai	2,61%	La rose est reconnaissable au début puis commence un côté aromatique, camphre, encens. Présence d'une note cassis.	0,29%	Odeur très proche de la fleur fraîche avec un côté gras. C'est une belle fleur fruitée, aldéhydée avec une légère note verte apportant de la fraîcheur.

Les analyses chimiques (GC/MS) des concrètes extraites par l'heptane selon les deux formes de réalisation de la description décrites dans les Exemples 1 et 2 et des concrètes extraites par l'heptane fossile montrent des compositions chimiques proches. Les analyses permettent de mettre en évidence une plus grande quantité d'hydrocarbures présents dans les concrètes extraites aux solvants fossiles. *A contrario*, les concrètes extraites par l'heptane selon une forme de réalisation de la description présentent un plus grand nombre de composés organiques volatils à odeur caractéristique, contribuant ainsi à l'apport de nouvelles facettes olfactives pour les concrètes des produits naturels extraits.

En outre, l'heptane produit comme indiqué dans l'Exemple 2, et utilisé pour la production des concrètes et absolues de première qualité, dont les rendements et résultats olfactifs, respectivement, sont rassemblés dans le Tableau 3, a été recyclé pour une seconde extraction, de même que l'heptane fossile, afin de produire, pour les mêmes quatre produits naturels cités dans le Tableau 3, une concrète et une absolue de deuxième qualité. Pour chaque produit naturel extrait et selon l'heptane utilisé, le rendement en concrète et la description olfactive de l'absolue de seconde qualité obtenue à partir de la concrète sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4

	Heptane produit selon l'Exemple 2 recyclé		Heptane fossile recyclé	
	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue	Rendement en concrète	Description olfactive de l'absolue
Violette	0,17 %	Aromatique, fruité, la feuille de violette est peu retrouvée.	0,13%	Vert, gazon tondu sous la pluie.
Mimosa	3,99%	Très différent de l'absolue de première	1,18%	Semble être une version diluée de

		qualité. Aldéhydes, gras.		l'absolue de première qualité.
Tubéreuse	0,47%	Floral, miellé, cuiré, animal, comme un voyage au souk avec des notes de gras de mouton. Nouvelle matière intéressante comme note de fond ou de cœur.	0,37%	Floral, un peu sucré de type grenadine.
Rose de Mai	0,48%	D'abord un côté frais, camphré, cassis puis on arrive à une légère note rosée.	0,49%	Rosé mais perte du côté fruité.

Conditions d'analyse :

Dans les parties décrites *vide supra*, les huiles essentielles obtenues à partir de *Commiphora wildii* ou les concrètes de produits naturels extraits à l'heptane sont identifiées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Les conditions d'analyse sont les suivantes : Colonne apolaire (Réf : Supelco SLB - 5MS - 380°C max) - 30 m x 0,25 mm x 0,30 mm - df = 0,25 mm - Gradient de température : 2° C/min de 40°C à 220°C puis 20°C/min jusqu'à 270°C - Durée d'analyse : 112,5 min - Gaz : He - Split 1 :100 - Débit : 1 mL/min - Quantité injectée : 0,1 µL.

Ainsi, l'utilisation de l'heptane selon une ou plusieurs formes de réalisation de la présente description, en tant que solvant d'extraction de produits naturels, constitue une alternative novatrice susceptible d'être valorisée par plusieurs applications, notamment dans les domaines de la parfumerie, de la cosmétique ou encore des arômes alimentaires.

L'heptane selon une ou plusieurs formes de réalisation de la présente description permet d'apporter une plus grande palette de matière première au parfumeur, élargissant ainsi les horizons de la parfumerie moderne, ainsi que des cosmétiques et des arômes.

REVENDICATIONS

1. Heptane obtenu d'une source végétale, dans lequel la source végétale comprend la *Commiphora wildii*.

2. Heptane selon la revendication 1, dans lequel l'heptane est obtenu par un procédé d'extraction comprenant :

une étape d'hydrodistillation ou d'entraînement à la vapeur d'une résine de *Commiphora wildii* pour obtenir une huile essentielle.

3. Heptane selon la revendication 2, dans lequel le procédé comprend en outre une étape de purification physique de ladite huile essentielle.

4. Heptane selon la revendication 3, dans lequel l'étape de purification physique comprend la distillation fractionnée ou la distillation moléculaire.

5. Heptane selon l'une quelconque des revendications 1-4, dans lequel la teneur en isomère linéaire n-heptane est supérieure à 99,0 %.

6. Heptane selon l'une quelconque des revendications 2-5, dans lequel l'huile essentielle est obtenue dans une quantité d'environ 5,5% sur la base du poids frais de résine.

7. Heptane selon l'une quelconque des revendications 2-6, dans lequel le procédé comprend en outre la collecte de résine sur des plantes de type culture ou de type sauvage.

8. Heptane selon l'une quelconque des revendications 2-7, dans lequel le procédé comprend en outre la collecte de résine sur la plante entière.

9. Utilisation de l'heptane selon l'une quelconque des revendications 1-8 en tant que solvant d'extraction de produits naturels.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le produit naturel comprend la rose, le jasmin, le lys, la violette, le mimosa, la tubéreuse ou toute autre plante valorisable en parfumerie, en cosmétique et en aromatique alimentaire.

11. Utilisation de l'heptane selon l'une quelconque des revendications 1-8, pour conférer un arôme et/ou un parfum à un produit ou modifier un arôme et/ou un parfum d'un produit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/052132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/31(2006.01)i; ***A61Q 13/00***(2006.01)i; ***A61K 8/9789***(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K; A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JEMMALI ZAINEB ET AL. "Development of a gas chromatography-mass spectrometry method to monitor in a single run, mono- to triterpenoid compounds distribution in resinous plant materials" *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,* Vol. 1443, 18 March 2016 (2016-03-18), pages 241-253 DOI: 10.1016/J.CHROMA.2016.03.031 ISSN: 0021-9673, XP029491273 the whole document	1-9
A	EP 2295026 A1 (OREAL [FR]) 16 March 2011 (2011-03-16) the whole document	1-9
A	WO 2012136908 A1 (CHARABOT [FR]; LAVOINE-HANNEGUELLE SOPHIE [FR]) 11 October 2012 (2012-10-11) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 March 2019	**09 April 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Yon, Jean-Michel**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/052132

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 2295026 A1	16 March 2011	EP 2295026 A1	16 March 2011
		FR 2949343 A1	04 March 2011
WO 2012136908 A1	11 October 2012	EP 2694179 A1	12 February 2014
		FR 2973716 A1	12 October 2012
		JP 6052556 B2	27 December 2016
		JP 2014515700 A	03 July 2014
		US 2014094527 A1	03 April 2014
		WO 2012136908 A1	11 October 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/052132

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. A61K8/31 A61Q13/00 A61K8/9789
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
A61K A61Q

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JEMMALI ZAINEB ET AL: "Development of a gas chromatography-mass spectrometry method to monitor in a single run, mono- to triterpenoid compounds distribution in resinous plant materials", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 1443, 18 mars 2016 (2016-03-18), pages 241-253, XP029491273, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2016.03.031 le document en entier	1-9
A	EP 2 295 026 A1 (OREAL [FR]) 16 mars 2011 (2011-03-16) le document en entier	1-9

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
29 mars 2019	09/04/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Yon, Jean-Michel

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/052132

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2012/136908 A1 (CHARABOT [FR]; LAVOINE-HANNEGUELLE SOPHIE [FR]) 11 octobre 2012 (2012-10-11) le document en entier	1-9

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2019/052132

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2295026 A1	16-03-2011	EP 2295026 A1	16-03-2011
		FR 2949343 A1	04-03-2011
WO 2012136908 A1	11-10-2012	EP 2694179 A1	12-02-2014
		FR 2973716 A1	12-10-2012
		JP 6052556 B2	27-12-2016
		JP 2014515700 A	03-07-2014
		US 2014094527 A1	03-04-2014
		WO 2012136908 A1	11-10-2012