(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
28 juin 2012 (28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/085366 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C11B 9/02 (2006.01) *C11B 1/10* (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000674

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2011 (22.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/05098 23 décembre 2010 (23.12.2010) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CHARABOT** [FR/FR]; 10 avenue Yves-Emmanuel Baudoin, F-06131 Grasse (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **LAVOINE-HANNEGUELLE, Sophie** [FR/FR]; 31a traverse des Écureuils, F-06370 Mouans-Sartoux (FR).

(74) Mandataire : **MACQUET, Christophe**; Macquet & Associés, Arche des Dolines, 7 rue Soutrane, F-06560 Sophia-Antipolis (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

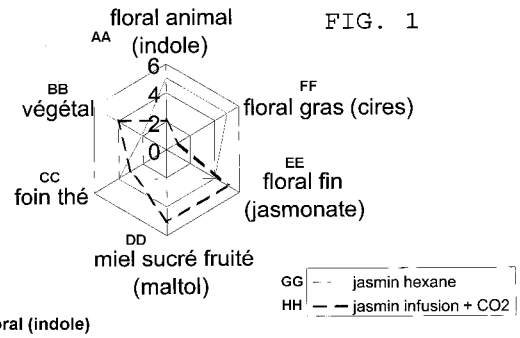
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR OBTAINING A SCENTED EXTRACT OF FRESH FLOWERS AND/OR LEAVES USING NATURAL SOLVENTS

(54) Titre : PROCEDE POUR L'OBTENTION D'UN EXTRAIT ODORANT DE FLEURS ET/OU FEUILLES FRAICHES PAR DES SOLVANTS NATURELS

FIG. 1



AA animal floral (indole)
BB plant
CC tea hay
DD fruity sweet honey (maltol)
EE end floral (jasmonate)
FF fatty floral (waxes)
GG hexane jasmine
HH infusion jasmine + CO_2

(57) Abstract : The invention relates to a process for obtaining a scented extract from fresh flowers, heads in bloom and/or leaves of a moist plant, comprising the following steps according to which a) the flowers, heads in bloom and/or leaves of the plant are picked; b) said freshly picked flowers, heads in bloom and/or leaves are infused in at least one bath comprising an alcoholic solvent, at a temperature below 50°C, in such a way as to obtain an alcoholic mixture; c) said alcoholic mixture is filtered in such a way as to recover an alcoholic floral infusion; and d) the alcoholic floral infusion is extracted with supercritical CO_2 in order to obtain said scented extract, this scented extract having an alcohol titre of at least 75%. The invention also relates to an extract prepared by means of the process according to the invention and to the use thereof as a fragrance, fragranced diluting alcohol, perfumery ingredient or food flavouring, or else in the composition of a cosmetic product.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2012/085366 A1

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

L'invention concerne un procédé pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraîches d'un végétal humide comprenant les étapes suivantes selon lesquelles a) on cueille les fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles du végétal; b) on infuse lesdites fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles fraîchement cueillies, dans au moins un bain comprenant un solvant alcoolique, à une température inférieure à 50°C, de manière à obtenir un mélange alcoolique; c) on filtre ledit mélange alcoolique de sorte à récupérer une infusion florale alcoolique; et d) on réalise une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale alcoolique pour obtenir ledit extrait odorant, cet extrait odorant étant titré à au moins 75 % en alcool. L'invention concerne également un extrait préparé par le procédé selon l'invention et son utilisation comme parfum, alcool parfumé de dilution, ingrédient de parfumerie, arôme alimentaire ou encore dans la composition d'un produit cosmétique.

PROCEDE POUR L'OBTENTION D'UN EXTRAIT ODORANT DE FLEURS ET/OU FEUILLES FRAICHES PAR DES SOLVANTS NATURELS

L'invention concerne un procédé pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraiches par une combinaison de solvants naturels, les extraits ainsi obtenus et leurs utilisations.

Les extraits de fleurs et/ou feuilles fraiches sont notamment utilisés en parfumerie, cosmétique et arômes, et plus particulièrement ceux de fleurs ou feuilles odoriférantes telles que par exemple le jasmin, le mimosa, la rose, l'oranger amer, ou encore le basilic.

Il est connu que la culture et le traitement de plantes telle le jasmin sont délicats en raison de la fragilité de leurs fleurs, la cueillette nécessite une main-d'œuvre abondante et précautionneuse, et l'obtention d'une concrète est très coûteuse dans la mesure où il faut un très grand nombre de fleurs ou de feuilles pour obtenir une petite quantité d'extrait utilisable en parfumerie. Par exemple, il ne faut pas moins de sept millions de fleurs de jasmin pour obtenir un kilogramme d'absolue.

Traditionnellement, on réalise principalement deux types de procédés d'obtention d'un extrait odorant.

D'une part, on réalise une extraction par des solvants volatils apolaires issus de la pétrochimie, comme l'hexane, le benzène ou l'éther de pétrole. L'eau des végétaux est alors décantée, et le solvant contenant le parfum est concentré sous vide pour livrer la concrète.

D'autre part, on réalise une extraction des substances odorantes d'une matière végétale par entraînement à la vapeur d'eau. Ce procédé ne convient toutefois pas pour certaines fleurs fragiles (jasmin, tubéreuse, mimosa), car il dénature certains des composants odorants, et les extraits obtenus ne sont pas exploitables en termes de qualité et/ou de rendement.

De même, l'extraction au CO_2 supercritique et l'appareillage industriel qu'il requiert est très complexe à mettre en œuvre pour de telles fleurs fraiches, qui ne se

conservent que très peu de temps après leur cueillette et se transportent difficilement. Les rendements susceptibles d'être obtenus par ce procédé sont également très faibles.

Ainsi, les produits floraux actuellement proposés sur le marché sont soit des huiles essentielles, soit des concrètes obtenues par des solvants apolaires pétroliers, soit plus communément des absolues issues du retraitement au CO_2 supercritique ou de lavages alcooliques de telles concrètes.

Toutefois, la composition des produits obtenus par de tels procédés est sensiblement différente de la matière première et leur odeur respective n'est pas comparable à celle de la fleur fraiche. Les solvants apolaires extraient notamment les matières grasses ce qui confère aux concrètes des notes grasses. Aussi, le fait d'avoir à requérir à un solvant pétrolier ne permet pas une adéquation à la charte Cosmebio.

On connaît également le document EP0309339 qui divulgue plus particulièrement un procédé de préparation d'une composition odorante de fleurs de jasmin obtenue par hydrolyse des composés isolés, et notamment des précurseurs, par extraction des fleurs par un solvant polaire aqueux ou hydro alcoolique.

Toutefois, de tels extraits révèlent la présence de linalol, géraniol, alcool benzylique, phényl-2-éthanol, méthyl-2-phénol, eugénol, isophytol, phytol et cis-jasmone en quantité non négligeable et dans des proportions variables et différentes de celles de l'absolue provenant des mêmes fleurs. Aussi, la note odorante de ces extraits est agréable mais plus piquante et plus épicée que celles des absolues correspondantes et l'odeur n'est pas comparable à celle de la fleur fraiche de jasmin.

D'une manière générale, il existe une réelle demande quant à obtenir un extrait odorant à partir de fleurs ou feuilles fraiches par des solvants naturels, qui présente un rendement au moins comparable à ceux pour l'obtention d'une huile essentielle ou d'une absolue de cette même fleur, l'extrait possédant un parfum sensiblement similaire à celui de la fleur

naturelle et pouvant être utilisable en tant que tel en parfumerie.

Considérant ce qui précède, un problème que se propose de résoudre l'invention est de mettre en œuvre un procédé pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs et/ou feuilles fraiches par une combinaison de solvants naturels, non issus de la pétrochimie, et qui respecte la charte Cosmébio qui définit les principes fondamentaux de la cosmétique écologique et biologique suivant un cahier des charges certifié par Ecocert. Un tel procédé est facile à mettre en œuvre, présente de bons rendements, et les extraits odorants ainsi obtenus possèdent une odeur sensiblement similaire à celle de la fleur fraiche, différent des standards de la parfumerie traditionnelle.

Le procédé selon l'invention offre notamment les avantages suivants par rapport à l'art antérieur :

- le procédé permet l'obtention d'un extrait odorant à partir de végétaux humides et fragiles telles que les fleurs fraiches, par exemple les fleurs fraiches de jasmin ;
- le procédé est simple à mettre en œuvre, en particulier au niveau de l'extraction primaire qui peut ainsi se pratiquer avec du matériel rudimentaire sur site ;
- le procédé est économique en termes de dépenses énergétiques et financières, les temps d'extraction étant brefs ;
- le procédé permet la conservation des plantes fraiches sur plusieurs semaines, voire plusieurs mois, sous la forme d'un extrait primaire, ce qui permet leur transport sur de longues distances et d'étaler leur traitement dans le temps ;
- le procédé utilise des solvants naturels, non issus de la pétrochimie ;
- le procédé donne des rendements en termes de concentré au moins similaires et comparables à ceux obtenus selon les procédés traditionnels ;
- le procédé donne un extrait sensiblement déciré, stable, et

- les extraits odorants obtenus possèdent une odeur sensiblement similaire à celle de la plante fraiche, et sont utilisables en parfumerie.

L'invention a donc pour premier objet un procédé pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles fraiches d'un végétal humide comprenant les étapes suivantes selon lesquelles a) on cueille les fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles du végétal ; b) on infuse lesdites fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles fraichement cueillies, dans au moins un bain comprenant un solvant alcoolique, à une température inférieure à 50°C, de manière à obtenir un mélange alcoolique ; c) on filtre ledit mélange alcoolique de sorte à récupérer une infusion florale alcoolique ; et d) on réalise une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale alcoolique pour obtenir ledit extrait odorant, cet extrait odorant étant titré à au moins 75% en alcool.

L'invention a également pour deuxième objet un extrait préparé par le procédé selon l'invention.

Enfin, l'invention a pour troisième objet, l'utilisation d'un extrait selon l'invention comme parfum, alcool parfumé de dilution, ingrédient de parfumerie, arôme alimentaire ou encore dans la composition d'un produit cosmétique.

L'invention et les avantages qui en découlent seront mieux compris à la lecture de la description et des modes de réalisation non limitatifs qui suivent, au regard des figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente un diagramme floral dans lequel on compare l'odeur d'un extrait hexanique de fleurs de jasmin avec celle d'un extrait obtenu selon le procédé selon l'invention ; et

- la figure 2 représente un diagramme floral dans lequel on compare l'odeur d'un extrait hexanique de fleurs de mimosa avec celle d'un extrait obtenu selon le procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles fraiches, particulièrement fragiles, d'un végétal humide.

Un végétal humide ou frais est un organisme vivant faisant partie du règne végétal qui comprend au moins 70% d'eau en poids de son poids total, classiquement environ 85% d'eau, avant ou après perte à la dessication liée à la cueillette notamment.

A titre d'exemple non limitatif de fleurs fraiches, sommités fleuries et/ou feuilles, fragiles selon l'invention, on peut citer le jasmin et notamment parmi plus de 200 espèces, *Jasminum grandiflorum, Jasminum officinale, Jasminum odoratissimum, Jasminum sambac, Jasminum auriculatum, Jasminum flexile,* le mimosa, la rose, la tubéreuse, le genet, l'oranger amer, l'œillet, la violette, la verveine, le tilleul, la camomille, la feuille de basilic, la feuille de coriandre, le frangipanier, le tiaré, le gardénia, la tagète, le souci, le narcisse, la jacinthe, la jonquille, le lys, le magnolia, le muguet, l'ylang-ylang, l'osmanthus, le lilas, le chèvrefeuille, ou encore le géranium.

Dans une première étape du procédé selon l'invention, on cueille les parties nobles du végétal à savoir les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles.

De telles fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraichement cueillies sont très fragiles et ne peuvent être conservées en l'état que peu de temps, au maximum quelques heures, par exemple 12 heures, et seront préférentiellement utilisées dans un délai de 3 heures après leur cueillette sous peine de se dégrader et de perdre une grande partie et parfois l'ensemble de leurs qualités odorantes, et principalement odoriférantes.

Par exemple, les fleurs de jasmin se dégradent 3 heures après leur cueillette, et les fleurs de mimosa ou de tubéreuse peuvent être conservées en l'état jusqu'à 12 heures.

Ensuite, selon le procédé selon l'invention, on infuse lesdites fleurs, sommités fleuries, et/ou feuilles fraichement cueillies dans au moins un bain comprenant un solvant alcoolique, à une température inférieure à 50°C, de manière à obtenir un mélange alcoolique.

A titre d'exemple de solvant alcoolique selon l'invention, on utilise un alcool naturel choisi parmi le méthanol, l'éthanol, propanol 1, 2-propanol, butanol, isobutanol, pentanol, alcool isoamylique, et préférentiellement l'éthanol qui possède un point d'ébullition plus bas (sauf pour le méthanol) et qui est beaucoup moins toxique que le méthanol notamment.

Selon l'invention, les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles sont préférentiellement infusées dans le solvant alcoolique à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 15 et 35°C.

La durée de l'étape d'infusion selon l'invention peut aller jusqu'à plusieurs heures, par exemple 12 heures et aura une influence sur le profil olfactif de l'extrait.

Avantageusement, la durée de l'infusion selon l'invention a été optimisée et est comprise entre une dizaine de minutes à environ deux heures, temps nécessaire et suffisant pour extraire les molécules odorantes recueillies dans l'extrait alcoolique primaire odorant selon l'invention.

Lors de l'infusion, les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles baignent dans le solvant alcoolique et peuvent être délicatement brassées.

Avantageusement, l'infusion est réalisée en circulation de solvant en circuit fermé, c'est-à-dire que l'on fait circuler le solvant sur les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles de manière à créer un mouvement dans l'extracteur, sans briser notamment les pétales, et éviter les zones de saturation du solvant en périphérie des pétales. Le brassage apporte ainsi du solvant moins saturé qui va extraire à son tour.

De façon alternative, on peut réaliser des infusions dans plusieurs bains concomitants ou successifs, suivant la quantité de fleurs et/ou feuilles à traiter.

On peut faire par exemple un seul bain puis un rinçage au solvant d'extraction neuf, plusieurs bains avec les mêmes fleurs et/ou feuilles, voire plusieurs passées de fleurs et/ou feuilles sur un même bain du fait de la faible saturation de l'éthanol, pour un ratio final en poids/poids fleurs-feuilles / solvant alcoolique de 1:1 à 1:10, préférentiellement de 1:1 à 1:3.

Par exemple, on réalise avantageusement plusieurs repasses de fleurs et/ou feuilles dans un même bain d'alcool pour saturer celui-ci, par exemple jusqu'à 5 repasses, ce qui permet de concentrer l'extrait primaire alcoolique. Ceci s'avère plus économique en termes de volumes à transporter et à traiter par la suite au CO_2 supercritique.

Ensuite, selon le procédé selon l'invention, les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles sont égouttées, sans être trop écrasées, et on filtre le mélange alcoolique ainsi obtenu de sorte à récupérer une infusion florale alcoolique apte à être conservée au frais à une température d'environ 4 à 10°C pendant un jour à plusieurs mois.

Une telle infusion florale alcoolique selon l'invention est un produit éventuellement coloré, particulièrement riche en eau et en sucres, titré à au moins 45% en alcool.

Cette étape d'infusion selon l'invention est essentielle car elle permet de pouvoir conserver pendant plusieurs semaines entre 4 et 10°C sous forme d'infusion florale alcoolique, un extrait de fleurs et/ou feuilles fraiches fragiles qui ne se conservent pas, et ceci sans altérer ces qualités odorantes. En effet, de telles fleurs et/ou feuilles fraiches doivent être utilisées rapidement après leur cueillette sous peine de sécher et de perdre toutes leurs qualités odorantes, principalement odoriférantes.

A cet effet, avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape selon laquelle on conserve

l'infusion florale alcoolique au frais à une température d'environ 4 à 10°C pendant une durée comprise entre 1 jour et plusieurs mois, par exemple 12 voire 24 mois.

Ainsi, le procédé selon l'invention est facile à mettre en œuvre et limite les contraintes de temps. De plus, le procédé selon l'invention permet de se prémunir contre la logistique complexe liée à l'encombrement des appareillages d'extraction et au fait que les usines les abritant ne sont souvent pas situées à proximité des lieux de récolte. Au contraire, l'infusion florale alcoolique obtenue selon l'invention peut être facilement acheminée sur les lieux où elle va subir le raffinage nécessaire à l'obtention d'un extrait odorant à odeur de fleurs et/ou feuilles fraiches selon l'invention.

A cet effet, selon le procédé selon l'invention, on réalise une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale alcoolique pour obtenir ledit extrait odorant.

Avantageusement, cet extrait odorant obtenu selon l'invention est titré à au moins 75% en alcool.

Le procédé d'extraction par CO_2 supercritique est connu. A l'état supercritique, à savoir plus de 74 bars et de 31°C, le CO_2 possède des propriétés très particulières et peut être utilisé comme solvant d'extraction naturel. Le fluide obtenu est caractérisé par une grande diffusivité (de l'ordre de celle des gaz), ce qui lui confère une bonne aptitude à la diffusion, et une densité élevée qui le dote d'une capacité de transport et d'extraction importante.

L'étape d'extraction au CO_2 supercritique selon l'invention peut être réalisée en mode statique ou en mode dynamique.

Selon l'invention, le CO_2 est préférentiellement utilisé à une pression comprise entre 130 et 200 bars et à une température comprise entre 35 et 55°C, encore plus préférentiellement à 150 bars et 45°C, à contre courant et convient particulièrement bien pour l'obtention d'un extrait odorant de fleurs et/ou feuilles fraiches, clair, limpide et

stable, débarrassé en grande partie des sucres, des matières colorantes, de l'eau et titré à au moins 75% en alcool.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape suivant laquelle l'extrait odorant obtenu après extraction au CO_2 supercritique est concentré en l'état, sous vide par chauffage doux inférieur à 60°C, ou sur un support comme une huile naturelle, du beurre de karité, de la glycérine naturelle, ou une molécule parfumante naturelle telle que l'acétate de benzyle naturel.

Aussi, le procédé selon l'invention donne des rendements au moins similaires à ceux obtenus avec les procédés traditionnels pour l'obtention d'une huile essentielle ou d'une absolue à partir de ces mêmes fleurs, et supérieurs à ceux obtenus par une extraction directement sur les fleurs au CO_2 supercritique.

A titre d'exemple, selon le procédé selon l'invention, on obtient des rendements massiques équivalents à 2kg de fleurs par kg d'extrait.

De plus, quand on concentre un tel extrait obtenu selon le procédé selon l'invention, on obtient des rendements ramené à la fleur de l'ordre de 0,1% à 0,2% soit 0,5 à 1 tonne de fleurs par kg d'extrait, équivalent à ceux obtenus pour l'absolue.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous met en évidence, par des mesures réalisées en chromatographie en phase gazeuse par la Demanderesse, la composition d'un extrait obtenu selon le procédé selon l'invention à partir de 750kg de fleurs *Jasminum grandiflorum* cueillies dans les Alpes Maritimes, d'aout à octobre 2010. 2 heures après leur récolte, ces fleurs ont été infusées, délicatement brassées, dans de l'éthanol naturel à 25°C pendant 20 minutes, le ratio fleur/éthanol étant de 1:1 en poids. Ensuite, les fleurs ont été égouttées, sans être trop écrasées et rincées. L'infusion florale alcoolique a ensuite été filtrée et conditionnée de 2 à 3 mois en attente d'extraction au CO_2 supercritique. Enfin, une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale

alcoolique obtenue a été réalisée à 45°C et 150 bars pendant 20 minutes. L'extrait odorant ainsi obtenu selon l'invention a ensuite été concentré partiellement sous vide à basse température (35°C). A cet effet, on compare dans le tableau ci-dessous la composition de l'extrait odorant selon l'invention ainsi obtenu avec celle d'une absolue traditionnelle obtenue par extraction à l'hexane issue de la même récolte de fleurs et diluée à 10% dans l'alcool.

Molécules identifées	Absolue hexanique de Jasmin	Concentré d'un Extrait de Jasmin obtenu selon l'invention
cis-3-hexenol	0,06	-
trans-2-hexenol	0,05	-
diethyl oxalate	-	0,16
phenylacetaldehyde	-	0,25
Alcool Benzylique	1,8	3,17
benzoate methyle	0,25	-
Maltol	0,22	1,19
p-Crésol + linalol	3,16	4,45
alcool phenylethyl	0,21	-
Acétate Benzyle	11,48	11,12
benzoate ethyle	-	0,11
salicylate de methyle	0,05	-
α terpineol	0,07	-
acide benzoique	0,39	0,37
acetate phenylethyl	0,06	-
geraniol	0,07	-
Indole	0,38	-
Anthranilate Méthyle	-	0,17
Eugénol	2,12	0,51
vanilline + cis jasmone	1,95	2,16
isoeugenol + geranyl acetone	0,13	0,15
Jasmin lactone	0,85	0,23
alcane c15	0,17	-
c,t α Farnésène	0,08	-
t,t α Farnésène	1,87	2,53
benzoate c-3-hexenyle + lactone δ	1,23	1,97
Acétylanthranilate méthyle	0,57	0,48
methoxy-6-eugenol	0,14	0,2
t Jasmonate méthyle	0,69	0,47
c Jasmonate méthyle	0,22	0,75
aldehyde coniferyle	0,16	-
alcool coniferyle	-	0,43
Benzoate benzyle	10,12	9,35
Triméthylpentadécanone-2	1,82	1,6

salicylate benzyle	0,62	0,32
palmitate methyle	0,87	0,9
Isophytol	9,81	10,8
palmitate ethyle + acide C16	0,87	0,42
Géranyllinalol	3,71	5,63
linolenate methyle	1,95	1,8
Phytol	13,58	15,31
linolenate ethyle + acetate isophytyle	2,02	0,58
Acétate phytyle	4,68	3,59
alcane c23	0,27	-
linolenate phenylethyl	0,72	-
squalene	1,82	1,52
epoxydihydrosqualene	3,41	-

Ce tableau met en évidence, à partir des résultats obtenus, des différences de composition entre un extrait de fleurs de jasmin obtenu selon le procédé selon l'invention et une absolue hexanique de ces mêmes fleurs.

Plus particulièrement, l'extrait de fleurs de jasmin obtenu selon le procédé selon l'invention comprend notamment, en quantité significative, plus de jasmonate de méthyle et de maltol que l'absolue hexanique, et comprend du phénylacétaldéhyde alors que l'absolue hexanique n'en comprend pas.

Aussi, l'extrait de fleurs de jasmin obtenu selon le procédé selon l'invention comprend, en quantité significative, moins d'eugénol que l'absolue hexanique, et ne comprend pas de géraniol ni d'indole sur cette production.

De plus, si l'on compare avec les composés identifiés dans l'extrait divulgué dans le document EP0309339, l'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention ne comprend par exemple pas de géraniol ou encore de phényl-2-éthanol.

Ainsi, de telles différences de composition entre les extraits se caractérisent par des odeurs sensiblement différentes.

En effet, tel qu'illustré par la figure 1, la Demanderesse a réalisé un test d'odeur auprès de 8 professionnels afin de comparer les odeurs des 2 extraits de fleurs de jasmin mentionnés dans le tableau ci-dessus.

Ce diagramme floral met en évidence, à partir des résultats obtenus, des différences d'odeur entre les 2 extraits caractérisées par les différences de composition mentionnées dans le tableau ci-dessus.

L'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention offre des senteurs florales fines dues en particulier aux jasmonates ainsi qu'une senteur miel sucrée fruitée due en particulier au maltol. Aussi, on observe des notes très végétale, de foin thé, caractéristiques de l'odeur de terroir, des buissons et fleurs de jasmin avec l'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention ce qui n'est pas le cas avec l'extrait hexanique. En revanche, l'absence d'indole et de cires dans cet extrait selon l'invention permet de limiter la puissante odeur florale animale et grasse caractéristiques de ces composés que l'on retrouve uniquement dans l'extrait hexanique.

A titre d'exemple, l'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention à partir de fleurs de jasmin se présente sous forme d'un liquide mobile limpide, de couleur jaune très pale à jaune, transparent et offre une odeur native des fleurs fraiches. Après concentration, on obtient un concentré qui se présente sous forme d'une pâte ou d'un liquide brun-vert très puissant à note jasminée, végétale, fruitée, miellée.

De même, le tableau ci-dessous met en évidence, par des mesures réalisées en chromatographie en phase gazeuse par la Demanderesse, la composition d'un extrait obtenu selon le procédé selon l'invention à partir de 2kg de rameaux fleuris de mimosa cueillis dans le massif du Tanneron en mars 2010. 4 heures après leur récolte, ces rameaux fleuris de mimosa ont été infusés, dans 6kg d'éthanol naturel en circulation à 25°C pendant 2 heures, le ratio rameaux fleuris de mimosa/éthanol étant de 1:3 en poids. L'infusion florale alcoolique a ensuite été filtrée et conditionnée en attente d'extraction au CO_2 supercritique pendant 3 semaines. Enfin, une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale alcoolique obtenue a été réalisée à 45°C et 150 bars pendant 20 minutes. L'extrait

odorant ainsi obtenu selon l'invention a ensuite été concentré sous vide, glacé et filtré, pour un rendement en concentré soluble ramené à la fleur de 0,40% sur cet essai. A cet effet, on compare dans le tableau ci-dessous la composition de l'extrait odorant selon l'invention ainsi obtenu avec celle d'une absolue traditionnelle obtenue par extraction à l'hexane issue de la même récolte de rameaux fleuris de mimosa et diluée à 10% dans l'alcool.

Molécules identifiées analyse GC / apolaire	Indice de Kovats	Absolue hexanique de rameaux de Mimosa	Concentré d'un Extrait de Rameaux de Mimosa obtenu selon l'invention
taux volatils[a] / lourds[b]		0,12	0,68
cis-3-hexenol	839	0,03	-
diethyloxalate	940	-	0,08
benzyl alcool	1010	0,09	0,29
heptanoate ethyle	1080	0,05	nd
phenylethyl alcool	1096	0,17	0,1
2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methylpyran-4-one [28564-83-2]	1115	-	0,06
benzoate ethyle	1146	0,04	nd
benzoic acid	1152	0,04	0,47
octanoic acid	1170	-	0,18
5-Hydroxymethyl furfural	1176	-	0,09
2,3-dihydrobenzofuran	1194	-	0,16
anisaldehyde	1224	0,02	0,09
anisic alcool	1267	0,03	0,13
methyl anisate	1327	0,03	0,08
DEA ald C9	1371	0,04	0,05
Ethyl anisate	1424	0,07	-
alcane C15	1500	0,05	0,28
alcene C16	1585	0,03	0,17
alcane C16	1600	-	0,14
heptadecadiène		0,04	0,63
heptadec-8-ene	1684	2,05	12,6
alcane C17	1700	0,38	2,2
benzoate benzyle	1726	0,04	0,04
alcane C18	1800	0,07	0,24
6,10,14 trimethylpentadecan-2-one	1830	0,08	0,23
alcene C19	1894	0,05	0,11
heptadecenal	-	-	0,2
alcane C19	1900	1,79	6,91
heptadecanal	1897	-	0,41
palmitate ethyle	1976	0,96	0,96

alcane C20	2000	0,72	0,16
alpha-kaurene	2006	-	0,09
alcane C21	2100	0,51	1,82
linolenate ethyle	2153	0,72	0,35
alcane C23	2300	0,24	2,83
alcane C24	2400	-	0,21
alcane C25	2500	0,02	0,69
Lupenone		52,08	29,35
Lupeol		7,03	3,95

a = composés volatils dont l'indice de kovats est inferieur à 2500

b = composés de fonds à partir de l'indice de kovats égal à 2500

Ce tableau met en évidence, à partir des résultats obtenus, une variation notable de l'équilibre chimique entre les composés les plus volatiles (les plus odorants) et les composés les plus lourds au profit de l'extrait de rameaux fleuris de mimosa (0,68) obtenu selon le procédé selon l'invention par rapport à l'extrait classique (hexane puis éthanol) (0,12). On observe ainsi des différences de composition entre cet extrait obtenu selon le procédé selon l'invention et l'absolue, et notamment l'extrait de rameaux fleuris de mimosa obtenu selon le procédé selon l'invention comprend, en quantité significative, plus de heptadec-8-ène que l'absolue hexanique, et comprend deux fois moins de lupenone et lupeol sur cette production.

Ainsi, de telles différences de composition entre les extraits se caractérisent par des odeurs sensiblement différentes.

En effet, tel qu'illustré par la figure 2, la Demanderesse a réalisé un test d'odeur auprès de 8 professionnels afin de comparer les odeurs des 2 extraits de rameaux fleuris de mimosa mentionnés dans le tableau ci-dessus.

Ce diagramme floral met en évidence, à partir des résultats obtenus, des différences d'odeur entre les 2 extraits caractérisées par les différences de composition mentionnées dans le tableau ci-dessus.

L'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention offre des senteurs florales fines caractéristiques du méthyl anisate, très végétale, poudrée et fidèle à l'odeur du mimosa. Au contraire, l'absolue hexanique donne une puissante note verte, florale grasse (cis-3-hexenol), puissante en tête et présentant une note de fond plus faible et moins persistante.

A titre d'exemple, l'extrait obtenu selon le procédé selon l'invention à partir de rameaux fleuris de mimosa se présente sous forme d'un liquide mobile alcoolique titrant plus de 85% en poids d'éthanol, jaune transparent et offre une odeur très légère, douce miellée, caractéristique des fleurs de mimosa fraîches. Après concentration, on obtient avantageusement un concentré qui peut être glacé et filtré, et devient alors pâteux, plus foncé, vert olive, son odeur s'intensifiant en notes florales, miellées, végétales.

Le procédé selon l'invention permet ainsi l'obtention d'un extrait odorant de fleurs et/ou feuilles fraîches par des solvants naturels, non issus de la pétrochimie, et qui respecte la charte Cosmebio qui définit les principes fondamentaux de la cosmétique écologique et biologique suivant un cahier des charges certifié par Ecocert. Le procédé selon l'invention permet l'obtention d'extraits odorants fidèles à l'odeur des fleurs fraiches naturelles, et qui sont différents des standards de la parfumerie traditionnelle.

Aussi, selon un autre aspect, l'invention concerne un extrait préparé par le procédé selon l'invention.

De tels extraits sont très difficilement caractérisables en tant que tels car ils varient, pour une même espèce, suivant différents facteurs tels que les fleurs utilisées, le lieu de récolte, ou encore l'année de récolte.

Selon un troisième aspect de l'invention, les extraits ainsi obtenus selon le procédé selon l'invention sont utilisables en l'état comme parfum, ou alcool parfumé de

dilution ou encore ingrédient de parfumerie. De tels extraits peuvent remplacer avantageusement l'alcool neutre de dilution d'une eau de toilette ou d'un parfum. Ils peuvent également être utilisés sous forme concentrée.

En effet, l'extrait obtenu après extraction au CO2 supercritique est un alcool naturel délicatement parfumé par la matière végétale comme la fleur de jasmin, liquide limpide qui peut être utilisé en l'état. L'extrait n'a subi aucune dénaturation par chauffage, et l'odeur est très fidèle à celle de la plante. De plus, l'extrait selon l'invention est stable au stockage tandis que l'absolue, par exemple l'absolue de jasmin, dépose des cires dans le temps (sédiments), ce qui influe sur l'aspect voire sur l'odeur.

L'extrait selon l'invention peut également être utilisé comme arôme alimentaire ou encore dans la composition d'un produit cosmétique.

A titre d'exemple de composition cosmétique, on peut citer des compositions destinées à une application topique notamment sur la peau tel qu'un gel, une crème, un lait, une lotion, une huile, un shampoing, un savon.

Bien entendu, l'invention ne se limite pas aux modes de réalisation et aux exemples présentés ci-dessus et l'homme du métier, grâce à des opérations de routine, pourra être amené à réaliser d'autres modes de réalisation non décrits explicitement, qui entrent dans le cadre large de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention d'un extrait odorant à partir de fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraiches d'un végétal humide comprenant les étapes suivantes selon lesquelles :

a) on cueille les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles du végétal ;

b) on infuse lesdites fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraichement cueillies dans au moins un bain comprenant un solvant alcoolique, à une température inférieure à 50°C, de manière à obtenir un mélange alcoolique ;

c) on filtre ledit mélange alcoolique de sorte à récupérer une infusion florale alcoolique ; et

d) on réalise une extraction au CO_2 supercritique de l'infusion florale alcoolique pour obtenir ledit extrait odorant, cet extrait odorant étant titré à au moins 75% en alcool.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdites fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles sont choisies parmi le jasmin, et notamment parmi plus de 200 espèces, *Jasminum grandiflorum, Jasminum officinale, Jasminum odoratissimum, Jasminum sambac, Jasminum auriculatum, Jasminum flexile,* le mimosa, la rose, la tubéreuse, le genet, l'oranger amer, l'œillet, la violette, la verveine, le tilleul, la camomille, la feuille de basilic, la feuille de coriandre, le frangipanier, le tiaré, le gardénia, la tagète, le souci, le narcisse, la jacinthe, la jonquille, le lys, le magnolia, le muguet, l'ylang-ylang, l'osmanthus, le lilas, le chèvrefeuille, ou encore le géranium.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles sont infusées dans un délai de 3 heures après la cueillette.

4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans lequel le solvant alcoolique est un solvant alcoolique naturel choisi parmi le méthanol, éthanol, propanol 1, 2-propanol, butanol, isobutanol, pentanol, alcool isoamylique.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'infusion est réalisée en circulation de solvant, avec ajout de fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles fraichement cueillies en une ou plusieurs fois pour un ratio final en poids/poids fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles / solvant alcoolique de 1:1 à 1:10.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le ratio final fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles / solvant alcoolique est de l'ordre de 1:1 à 1:3.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on infuse lesdites fleurs et/ou sommités fleuries à une température comprise entre 15 et 35°C pendant une dizaine de minutes à environ deux heures.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une étape selon laquelle on conserve l'infusion florale alcoolique au frais à une température d'environ 4 à 10°C pendant une durée comprise entre 1 jour et plusieurs mois.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'extraction au CO_2 supercritique est réalisée à une pression comprise entre 130 et 200 bars et à une température comprise entre 35 et 55°C.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une étape selon laquelle l'extrait odorant est concentré en l'état, sous vide par chauffage à une température inférieure à 60°C, ou sur une huile naturelle, du

beurre de karité, de la glycérine naturelle, l'acétate de benzyle naturel.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'extrait odorant et/ou l'extrait odorant concentré présentent une odeur sensiblement similaire à l'odeur des fleurs, sommités fleuries et/ou feuilles cueillies.

12. Extrait préparé selon l'une des revendications précédentes.

13. Utilisation d'un extrait selon la revendication 12 pour la préparation d'un parfum, d'un alcool parfumé de dilution, comme ingrédient de parfumerie, comme arôme alimentaire ou encore dans la composition d'un produit cosmétique.

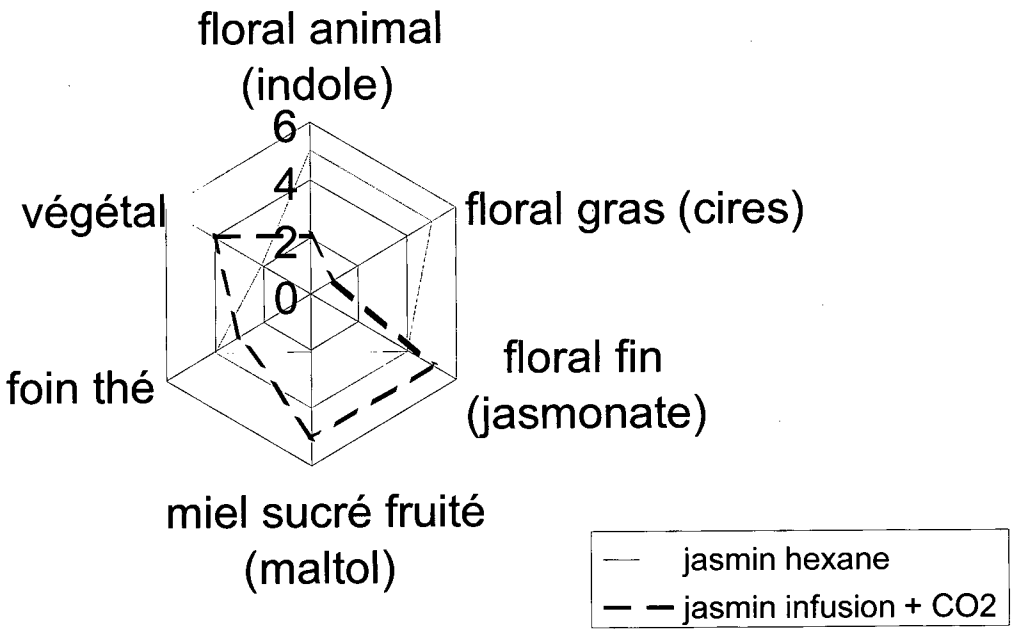

floral animal
(indole)
6
4
2
0
végétal
floral gras (cires)
foin thé
floral fin
(jasmonate)
miel sucré fruité
(maltol)
jasmin hexane
jasmin infusion + CO2

FIG. 1

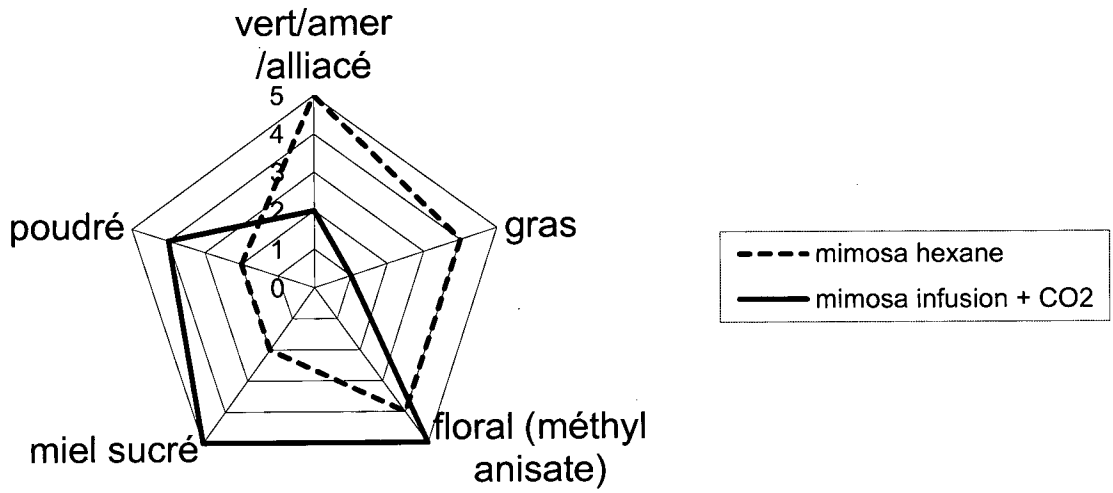

vert/amer
/alliacé
5
4
3
2
1
0
gras
floral (méthyl
anisate)
miel sucré
poudré
mimosa hexane
mimosa infusion + CO2

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11B9/02 B01D11/04 C11B1/10
ADD.

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)
C11B B01D

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 practical, 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	WO 2007/091901 A1 (INDUSTRIAL RESEARCH LTD) 16 August 2007 (2007-08-16) claims; example 4	1-13
A	WO 2008/153426 A1 (SEALORD GROUP LTD) 18 December 2008 (2008-12-18) paragraph [0049]	1-13
A	US 2003/206980 A1 (BUTTERS DESLEY ETHEL ET AL) 6 November 2003 (2003-11-06) paragraphs [0086], [0087]; claims	1-13

☐ 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 document 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
20 April 2012	03/05/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/000674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007091901 A1	16-08-2007	AU 2007212831 A1	16-08-2007
		EP 1986756 A1	05-11-2008
		JP 2009525863 A	16-07-2009
		NZ 545146 A	31-03-2009
		US 2010151098 A1	17-06-2010
		WO 2007091901 A1	16-08-2007
WO 2008153426 A1	18-12-2008	NONE	
US 2003206980 A1	06-11-2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000674

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C11B9/02 B01D11/04 C11B1/10
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)
C11B B01D

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	WO 2007/091901 A1 (INDUSTRIAL RESEARCH LTD) 16 août 2007 (2007-08-16) revendications; exemple 4	1-13
A	WO 2008/153426 A1 (SEALORD GROUP LTD) 18 décembre 2008 (2008-12-18) alinéa [0049]	1-13
A	US 2003/206980 A1 (BUTTERS DESLEY ETHEL ET AL) 6 novembre 2003 (2003-11-06) alinéas [0086], [0087]; revendications	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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
20 avril 2012	03/05/2012

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	Hillebrecht, Dieter

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000674

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007091901 A1	16-08-2007	AU 2007212831 A1	16-08-2007
		EP 1986756 A1	05-11-2008
		JP 2009525863 A	16-07-2009
		NZ 545146 A	31-03-2009
		US 2010151098 A1	17-06-2010
		WO 2007091901 A1	16-08-2007
WO 2008153426 A1	18-12-2008	AUCUN	
US 2003206980 A1	06-11-2003	AUCUN	