(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 307 533 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
26.01.2005 Bulletin 2005/04

(21) Numéro de dépôt: **01947598.7**

(22) Date de dépôt: **22.06.2001**

(51) Int Cl.[7]: **C11B 9/02**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/001990

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2001/098443 (27.12.2001 Gazette 2001/52)

(54) **PROCEDE DE FRACTIONNEMENT D'HUILES ESSENTIELLES METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN SOLVANT FLUORE.**

VERFAHREN ZUR FRAKTIONIERUNG VON ÄTHERISCHEN ÖLEN MIT HILFE EINES FLUORIERTEN LÖSUNGSMITTELS

METHOD FOR FRACTIONATING ESSENTIAL OILS USING AT LEAST A FLUORINATED SOLVENT

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorité: **22.06.2000 FR 0008045**

(43) Date de publication de la demande:
07.05.2003 Bulletin 2003/19

(73) Titulaire: **Extractive**
56038 Vannes Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
- **LEMAIRE, Benoît**
  33420 MOULONS (FR)
- **MOMPON, Bernard**
  F-56000 Vannes (FR)
- **SURBLED, Isabelle**
  F-56250 Saint-Nolff (FR)
- **SURBLED, Michel**
  F-56250 Saint-Nolff (FR)

(74) Mandataire: **Vidon, Patrice et al**
Cabinet Vidon
16 B, rue Jouanet - B.P. 90333
35703 Rennes Cedex 7 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 616 821
FR-A- 1 211 820
FR-A- 1 311 766
FR-A- 2 771 408
US-A- 5 427 688

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 133 (C-0925), 6 avril 1992 (1992-04-06) & JP 03 296412 A (TOOKEMU PROD:KK), 27 décembre 1991 (1991-12-27) & JP 03 296412 A 27 décembre 1991 (1991-12-27)**
- **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 & DEUT. LEBENSM. -RUNDSCH., vol. 68, no. 10, 1972, pages 313-319,**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 307 533 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] L'invention concerne le domaine de l'obtention des huiles essentielles. Plus précisément, l'invention concerne l'extraction et du fractionnement des huiles essentielles d'origine végétales.

[0002] L'invention trouve notamment son application dans les domaines cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires.

[0003] 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.

[0004] 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 lynalyle, 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)

[0005] Il est souvent nécessaire de fractionner les huiles essentielles, c'est-à-dire de séparer les différentes fractions qui les constituent. FR-A-2 771 408 divulgue un procédé de production d'extraits ou d'huiles de fleurs. FR-A-1 311 766 A divulgue un procédé de fabrication de concentrés de parfumerie.

[0006] 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 aromathérapiques 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.

[0007] Les procédés les plus couramment employés pour le fractionnement des huiles essentielles sont la distillation, l'adsorption-désorption ou le traitement par CO_2 supercritique.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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 oeuvre 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.

[0011] Le traitement au CO_2 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Selon la matière première mise en oeuvre, 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.

[0015] 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 $1 \leq m \leq 6$

[0016] Les solvants perfluorés plus particulièrement concernés par la présente invention sont la perfluoro N-méthylmorpholine (également connu 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.

[0017] 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 cosmétiques (demandes de brevet WO 99/26594 et WO 99/26600) ;
- 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 oeuvre 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.

[0018] 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.

[0019] 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 ...).

[0020] 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.

[0021] 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 oeuvre du procédé dans un cadre industriel.

[0022] Dans le cas d'une mise en oeuvre 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 bas en haut 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.

[0023] Selon les nécessités, diverses améliorations peuvent être apportées au procédé. Il est possible, en particulier, d'inerter 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.

[0024] 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.

[0025] 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 oeuvre 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.

[0026] 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 préfèrera cependant utiliser un extractant constitué uniquement de solvants fluorés pour les avantages cités plus haut.

[0027] 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.

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

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Le tableau 1 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle (Vi HE)
- le volume initial de solvant fluoré (Vi SF)
- le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre (Veq HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre (Veq SF)

	PF5060	PF5080	PF5052
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

[0031] 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.

			K_{eq}(x 10^3)		
	famille chimique/fonctionnalisation	**Ci (% m/m)**	**PF5060**	**PF5080**	**PF5052**
eugénol	phénol (2 OH phénoliques dont 1 éthérifié)	79	5		6
βcaryophyllène	sesquiterpène	13	32	37	51
acétyleugénol	phénol (2 OH phénoliques bloqués)	5	ND	ND	ND
α-humulène	sesquiterpène	1	ND	ND	ND

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

TABLEAU 2

[0032] 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 entre hydrocarbures monoterpéniques et sesquiterpéniques.

Exemple 2 - Fractionnement d'huile essentielle de bergamote

[0033] 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 :

- 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 éthérifiées

[0034] 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.

[0035] Le tableau 3 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle (Vi HE)
- le volume initial de solvant fluoré (Vi SF)
- le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre (Veq HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre (Veq SF)

	PF5060	PF5080	PF5052
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

[0036] Le tableau 4 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.

			$K_{eq}(x10^3)$		
	famille chimique/fonctionnalisation	**Ci (% m/m)**	**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 lynalyle	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

[0037] Ces résultats indiquent que les solvants fluorés utilisés sont sélectifs et qu'ils solubilisent les espèces hydro-

carbonées 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 lynalyle 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 lynalyle reste significativement inférieur à ceux des hydrocarbures terpéniques.

Exemple 3 - Fractionnement d'huile essentielle d'origan

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] Le tableau 5 ci-dessous précise pour chaque solvant fluoré testé :

- le volume initial d'huile essentielle (Vi HE)
- le volume initial de solvant fluoré (Vi SF)
- le volume de l'huile essentielle surnageante à l'équilibre (Veq HE)
- le volume de la phase fluorée à l'équilibre (Veq SF)

	PF5060	PF5080	PF5052
Vi HE (ml)	106.4		
Vi SF (ml)	59.5	56.8	58.8
Veq HE (ml)	104.6	102.6	104.6
Veq SF (ml)	58.6	56.8	56.8

TABLEAU 5

[0041] 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.

	famille chimique/fonctionnalisation	Ci (% m/m)	K_{eq} (x 10^3) 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

[0042] 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.

[0043] 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.

Exemple 4 - Fractionnement d'huile essentielle d'origan en mode semi-continu

[0044] Le fractionnement de l'huile essentielle d'origan en mode semi-continu a été effectué avec le perfluorohexane (PF5060) dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est de 56°C.

[0045] L'extraction est effectuée dans un extracteur liquide/liquide fonctionnant en semi-continu. L'étage d'extraction contenant l'huile essentielle est équipé d'une jaquette alimentée par un fluide de thermostatisation. L'étage d'extraction est alimenté en PF5060 (perfluorohexane) provenant de l'étage de recyclage et distribué sous forme de gouttelettes dans la couche d'huile essentielle. La phase fluorée, chargée en extrait, est renvoyée au bouilleur de l'étage de recyclage par un système de trop-plein. Le débit de solvant fluoré recyclé est fixé en ajustant la puissance de chauffage du bouilleur.

[0046] 40.5 g d'huile essentielle d'origan ont été traités de cette façon, à 20°C et par un volume total de 7.2 litres (12.2 kg) de perfluorohexane. En fin d'extraction, le raffinat et l'extrait sont désolvantisés et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

[0047] Le tableau 7 ci-dessous indique la teneur massique en principaux traceurs de l'huile essentielle d'origan initiale, du raffinat en fin de traitement et de l'extrait obtenu.

TABLEAU 7

principaux traceurs	famille chimique	% dans l'huile initiale	% dans le raffinat	% dans l'extrait
α-thujène	monoterpène	1.1	0.3	4.2
α-terpinène		1.0	0.3	3.4
β-myrcène		2.3	0.7	7.8
γ-terpinène		4.1	1.0	14.8
p-cymène		13.0	4.0	42.8
β-caryophyllène	sesquiterpène	3.1	0.7	11.0
linalol	alcool monoterpénique	2.1	2.6	0.4
carvacrol	phénol à OH unique libre et stériquement encombré	67.1	86.0	5.3

[0048] Le bilan massique pour chaque famille de molécule et pour chacune des fractions récupérées est résumé dans le tableau 8 ci-dessous.

TABLEAU 8

famille chimique	masse dans l'huile initiale (g)	masse dans le raffinat (g)	masse dans l'extrait (g)
monoterpènes / sesquiterpènes	9.9	1.9	5.25
alcool monoterpénique	0.8	0.7	0.02
phénol à OH unique libre et stériquement encombré	27	24	0.33

[0049] Ces résultats indiquent que le traitement par le perfluorohexane extrait majoritairement des monoterpènes et des sesquiterpènes non fonctionnalisés, et augmente ainsi la teneur en composé aromatique dans le raffinat.
[0050] Le raffinat obtenu est donc enrichi à 86% en carvacrol contre 67% dans l'huile essentielle de départ par extraction de 80 % des hydrocarbures terpéniques.

Revendications

1. 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, et **en ce que** ledit solvant fluoré est choisi parmi :

   - les perfluoroalcanes aliphatiques de formule générale C_nF_{2n+2} avec $5 \leq n \leq 15$;
   - les perfluoroalcanes possédant un motif cyclique, de formule générale C_nF_{2n} avec $5 \leq n \leq 15$;
   - les perfluoroalcanes possédant deux motifs cycliques, de formule générale C_nF_{2n-2} avec $8 \leq n \leq 15$; ou est,
   - la perfluoro N-méthylmorpholine de formule C_5ONF_{11}.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit extractant comprend au moins un co-solvant organique.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 **caractérisé en ce qu'**il est mené dans au moins une enceinte chauffée et thermostatée à une température prédéterminée.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** ladite étape de séparation est effectuée par évaporation.

5. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** ladite évaporation est effectuée sous pression réduite.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 **caractérisée en ce qu'**il comprend une étape de recyclage dudit solvant fluoré.

7. Procédé selon les revendications 3 et 6 **caractérisé en ce** ledit solvant fluoré recyclé est amené à ladite température prédéterminée.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 **caractérisée en ce que** ladite phase liquide 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.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 8 **caractérisée en ce qu'**il comprend une étape de désolvantisation des fractions d'huiles essentielles obtenues.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 **caractérisé en ce qu'**il comprend une étape consistant à rendre inerte ledit solvant fluoré.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce qu'**il consiste à placer ladite huile essentielle dans une enceinte chauffée et thermostatée, à distribuer ledit extractant contenant ledit solvant fluoré sous forme de goutelettes dans l'huile essentielle, à collecter ladite phase fluorée dans la partie inférieure de ladite enceinte.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fraktionieren ätherischer Öle oder von Fraktionen ätherischer Öle,
dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt umfasst, bei dem die besagten ätherischen Öle mit einem Extraktionsmittel in Berührung gebracht werden, das mindestens ein fluoriertes Lösungsmittel enthält, um eine fluorierte Phase und eine nicht-fluorierte Phase zu erhalten, sowie einen Schritt zum Abtrennen der in der fluorierten und in der nicht-fluorierten Phase enthaltenen Fraktionen der ätherischen Öle,
und dass das fluorierte Lösungsmittel unter den folgenden Substanzen gewählt wird:

   - aliphatische Perfluoralkane mit der allgemeinen Formel C_nF_{2n+2} mit $5 \leq n \leq 15$;
   - Perfluoralkane mit einer zyklischen Einheit der allgemeinen Formel C_nF_{2n} mit $5 \leq n \leq 15$;
   - Perfluoralkane mit zwei zyklischen Einheiten der allgemeinen Formel C_nF_{2n-2} mit $8 \leq n \leq 15$, oder
   - Perfluoro-N-Methylmorpholin der Formel C_5ONF_{11}.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Extraktionsmittel mindestens ein organisches Co-Lösungsmittel enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in mindestens einem geheizten und thermostatisch bei einer vorgegebenen Temperatur gehaltenen Raum erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trennungsschritt durch Verdampfen erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erwähnte Verdampfen bei verringertem Druck erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt zum Rezyklieren des fluorierten Lösungsmittels umfasst.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das rezyklierte fluorierte Lösungsmittel auf die besagte vorgegebene Temperatur gebracht wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase und/oder die nicht-fluorierte Phase vor dem Abtrennen der enthaltenen Fraktion oder Fraktionen der ätherischen Öle gekühlt

wird bzw. werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt zum Entfernen der Lösungsmittel aus den erhaltenen Fraktionen der ätherischen Öle umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt zur Inertisierung des fluorierten Lösungsmittels umfasst.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das ätherische Öl in einen geheizten und thermostatisch überwachten Raum eingebracht wird, dass das Extraktionsmittel, welches das fluorierte Lösungsmittel enthält, in Form von Tröpfchen im ätherischen Öl verteilt und, dass die fluorierte Phase im unteren Teil des besagten Raumes gesammelt wird.

Claims

1. A method for fractionating essential oils or fractions of essential oils, **characterized in that** it comprises a step consisting of contacting said essential oils with an extracting agent containing at least one fluorinated solvent in order to obtain a fluorinated phase and a non-fluorinated phase and a step for separating the fractions of essential oils contained in said fluorinated phase and in said non-fluorinated phase, and **in that** said fluorinated solvent is selected from:

   - aliphatic perfluoroalkanes with general formula C_nF_{2n+2} with $5 \leq n \leq 15$;
   - perfluoroalkanes having a cyclic unit, with general formula C_nF_{2n} with $5 \leq n \leq 15$;
   - perfluoroalkanes having two cyclic units, with general formula C_nF_{2n-2} with $8 \leq n \leq 15$; or is
   - perfluoro-N-methylmorpholine with formula C_5ONF_{11}.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** said extracting agent comprises at least one organic co-solvent.

3. The method according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** it is conducted in at least one heated and thermostatized enclosure at a pre-determined temperature.

4. The method according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** said separation step is carried out by evaporation.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** said evaporation is carried under reduced pressure.

6. The method according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** it comprises a recycling step of said fluorinated solvent.

7. The method according to claims 3 and 6, **characterized in that** said recycled fluorinated solvent is brought to said predetermined temperature.

8. The method according to any of claims 3 to 7, **characterized in that** said liquid phase and/or said non-fluorinated phase are cooled before proceeding with the separation of the fraction(s) of essential oils which they contain.

9. The method according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it comprises a step for desolventizing the obtained fractions of essential oils.

10. The method according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** it comprises a step consisting of inertizing said fluorinated solvent.

11. The method according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** it consists of placing said essential oil in a heated and thermostatized enclosure, distributing said extracting agent containing said fluorinated solvent as droplets in the essential oil, collecting said fluorinated phase in the lower portion of said enclosure.