



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0715061-0 A2



(22) Data de Depósito: 25/07/2007
(43) Data da Publicação: 28/05/2013
(RPI 2212)

(51) Int.Cl.:
A23L 1/226
C07C 67/03
C07C 69/675

(54) Título: COMPOSTOS ORGÂNICOS E MÉTODOS

(30) Prioridade Unionista: 11/08/2006 GB 06158984,
28/07/2006 SG 2006050983

(73) Titular(es): Givaudan SA

(72) Inventor(es): Willi Grab

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT CH2007000367 de
25/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/011744de
31/01/2008

(57) Resumo: COMPOSTOS ORGÂNICOS E MÉTODOS. A presente invenção refere-se a um método de uso de compostos orgânicos e obtenção de flavorizante de liberação lenta em ou para produtos alimentícios, onde os precursores de flavorizante são adicionados às composições flavorizantes e/ou produtos alimentícios e novos compostos precursores de flavorizante. Os precursores de flavorizantes podem ser preparados de mono e/ou diglicerídeos e compostos flavorizantes de lactona.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTOS ORGÂNICOS E MÉTODOS**".

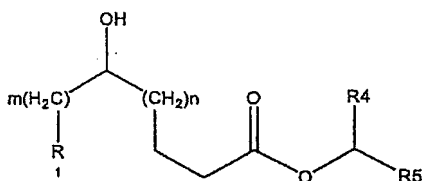
A presente invenção refere-se aos precursores de flavorizante que podem ser adicionados ao alimento para liberar lentamente o sabor quando do aquecimento e consumo.

Os produtos alimentícios se tornam mais palatáveis e mais atraentes aos consumidores quando da adição de vários flavorizantes aos mesmos. Contudo, quando os produtos alimentícios são processados ou armazenados por um período de tempo mais longo, muitos sabores se perdem pelo menos parcialmente e mais especificamente os sabores voláteis. Por essa razão, muitas tentativas de encapsulamento dos sabores (por ligação a matrizes ou revestimento para impedir liberação prematura) foram realizadas de modo a retardar a liberação do flavorizante e prolongar a vida útil em prateleira. Contudo, as mesmas tiveram sucesso apenas parcial e ainda permanece a necessidade de um método ou produto flavorizante que mantenha a parte principal dos flavorizantes voláteis dentro do produto alimentício, de modo a ser lentamente liberada quando do consumo do alimento pelo consumidor.

Os depositantes verificaram agora que o uso de precursores de flavorizante, de acordo com a fórmula I a seguir nas composições flavorizantes e produtos alimentícios obtém um meio de retardar a liberação prematura de flavorizantes voláteis fornecendo liberação lenta dos mesmos quando do consumo. Dessa forma, uma liberação de sabor precoce indesejada, por exemplo, durante o armazenamento ou processamento é minimizada, a vida útil em prateleira do produto alimentício flavorizado é prolongada e o sabor do produto alimentício é aperfeiçoado.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto é obtido um método para fornecimento de um produto alimentício flavorizado, onde pelo menos um precursor de flavorizante da fórmula I:



onde R1 é selecionado do grupo consistindo em C1 a C9 alquila de cadeia linear onde m e n são selecionados de 0 e 1, e se m for 0, então n será 1, e se m for 1 então n será 0.

5 onde R4 é selecionado de H, CH₂(OH), CH₂(OCOR₂),
 onde R5 é selecionado de CH₂(OCOR₃), CH(OH)CH₂OCOR₂,
 CH(OCOR₃)CH₂OCOR₂, CH(OCOR₂)CH₂OH,

 onde quando R4 for selecionado de H, então R5 será seleciona-
 do de CH(OH)CH₂OCOR₂, CH(OCOR₃)CH₂OCOR₂ e CH(OCOR₂)CH₂OH,

10 onde quando R5 for CH₂(OCOR₃), então R4 será selecionado
 de CH₂(OH) e CH₂(OCOR₂).

 onde R2 e R3 são independentemente selecionados de:

 C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de ca-
 deia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoal-
 15 quenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma
 C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramifi-
 cada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, uma C7 a C17 alcatrienila de
 cadeia ramificada, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia linear, uma C9 a
 C17 alcatetraenila de cadeia ramificada, uma C11 a C17 alcapentaenila de
 20 cadeia linear, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia ramificada,

 é misturado a um produto alimentício em uma concentração su-
 ficiente para liberar um sabor de flavorizante significativo quando do consu-
 mo e/ou aquecimento do produto alimentício.

 Em outro aspecto, é obtida uma composição flavorizante com-
 25 prendendo pelo menos um precursor de flavorizante conforme definida aqui
 e aditivos alimentícios.

 Em outro aspecto, é obtido um produto alimentício compreen-
 dendo pelo menos um precursor de flavorizante conforme definido aqui.

 Em outro aspecto, é obtido um precursor de flavorizante da fór-

mula I conforme definido aqui.

Em outro aspecto, é obtido um processo para formação do precursor de flavorizante conforme definido aqui por reação de pelo menos um composto flavorizante de lactona com pelo menos um mono e/ou diglicerídeo em uma reação catalisada com ácido.

Descrição Detalhada da Invenção

Em uma concretização, é obtida uma composição flavorizante compreendendo uma mistura de precursores de flavorizante conforme definida aqui, formada por reação de pelo menos um composto flavorizante compreendendo um grupo lactona com pelo menos um mono ou diglicerídeo, em uma reação catalisada com ácido e aditivos alimentícios.

Em outra concretização, é obtido um produto alimentício compreendendo uma mistura de precursores de flavorizante conforme definida aqui formada por reação de pelo menos um composto flavorizante de lactona, com pelo menos um mono ou diglicerídeo em uma reação catalisada com ácido.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui onde:

R1 é selecionado do grupo consistindo em C1 a C9 alquila de cadeia linear e uma C2 a C9 alquenila de cadeia linear e onde R2 e R3 são independentemente selecionados de:

C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de cadeia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoalquenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramificada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, uma C7 a C17 alcatrienila de cadeia ramificada, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia linear, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia ramificada, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia linear, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia ramificada.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante, conforme definido aqui acima, onde R1 é uma C1 a C9 alquila de cadeia linear, selecionada do grupo consistindo em metila, etila, propila, butila, penti-

la, hexila, heptila, octila e nonila.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde R2 e R3 são independentemente selecionados do grupo consistindo em C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C15 e C17 alquila.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde R2 e R3 são independentemente selecionados do grupo consistindo em C6, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C15 e C17 alquenila, uma C17-8en (resíduo de ácido oléico) alquenila, uma C17-8.11 alca-dienila (resíduo de ácido linoléico) e C17-8,11,14-trienila (resíduo de ácido linolênico).

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde R2 e R3 são resíduos de cadeia linear.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde R2 e R3 são selecionados de C4 a C17 resíduos.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde R2 e R3 são selecionados do grupo consistindo em:

C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de cadeia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoalquenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramificada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, uma C7 a C17 alcatrienila de cadeia ramificada.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde n é 0 e m é 1.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde n é 1 e m é 0.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde o resíduo do flavorizante de lactona R1- $(CH_2)_m-COH-(CH_2)_n-CH_2-CH_2-CO$ é selecionado do grupo consistindo em

um resíduo de gama hexalactona, gama heptalactona, gama octalactona, gama nonalactona, gama decalactona, gama decenolactona, gama undecalactona, gama dodecalactona, gama tridecalactona e gama tetradecalactona.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde o resíduo do flavorizante de lactona R1-
 5 $(CH_2)_m-COH-(CH_2)_n-CH_2-CH_2-OC$ é selecionado do grupo consistindo em um resíduo de delta hexalactona, delta heptalactona, delta octalactona, delta nonalactona, delta decalactona, delta decenolactona, delta undecalactona, delta dodecalactona, delta tridecalactona e delta tetradecalactona.

Em outra concretização, é obtido um precursor de flavorizante conforme definido aqui, acima, onde o precursor de flavorizante liberará uma gama lactona e o precursor de flavorizante é selecionado do grupo consistindo em um precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OH)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = CH_2(OCOR_2)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = CH_2(OH)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$ e precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OH$.
 10
 15

Em outra concretização, é obtido um método conforme definido aqui acima, onde o precursor de flavorizante liberará uma delta lactona e o precursor de flavorizante é selecionado do grupo consistindo em um precursor de flavorizante onde $m=0$, $n = 1$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = CH_2(OCOR_2)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$, precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = CH_2(OH)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$ e precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OH$.
 20
 25

Em outra concretização, é obtido um processo para formação do precursor de flavorizante conforme definido aqui, por reação de uma mistura de glicerídeos selecionados de mono e/ou diglicerídeos derivados de fontes naturais apropriadas que é preparada por agitação de uma quantidade suficiente de gordura ou óleo de uma fonte natural com uma quantidade suficiente de glicerina, catalisada por uma quantidade suficiente de catalisador em
 30

um recipiente de reação a uma temperatura apropriada por um tempo suficiente com pelo menos um composto flavorizante de lactona.

Em outra concretização é obtido um processo conforme definido aqui onde a fonte natural é selecionada de uma fonte animal incluindo gordura de manteiga, gordura de frango, sebo de carne e óleo de peixe.

Em outra concretização, é obtido um processo conforme definido aqui, onde a fonte natural é selecionada de uma fonte vegetal incluindo manteiga de cacau, óleo de avelã, óleo de amendoim e gordura de coco.

Os precursores de flavorizante da fórmula I são hidroxiésteres de gama ou delta lactonas com mono ou diglicerídeos que formam éster hidroxi-diglicerídeo ou precursores de éster hidroxi-triglicerídeo. Eles distribuem lentamente os flavorizantes voláteis (aroma) e dessa forma protegem o flavorizante quimicamente ligado de uma liberação excessiva e indesejável do composto flavorizante volátil, por exemplo, durante o processamento e armazenamento de um produto alimentício. O flavorizante é liberado lentamente na presença de água e enzimas que estão presentes naturalmente na boca durante o consumo.

Os precursores de flavorizante de lactona ((1- e 2- (4 ou 5-hidróxi)-ésteres de glicerídeo) que podem distribuir lactonas para uso na presente invenção podem ser formados como se segue. Compostos flavorizantes de lactona reagem com mono ou diglicerídeos (1-acilglicerídeos, 2-acilglicerídeos, 1,2-diacilglicerídeos e 1,3-diacilglicerídeos) em uma reação catalisada com ácido, conforme mostrado no esquema de reação a seguir.

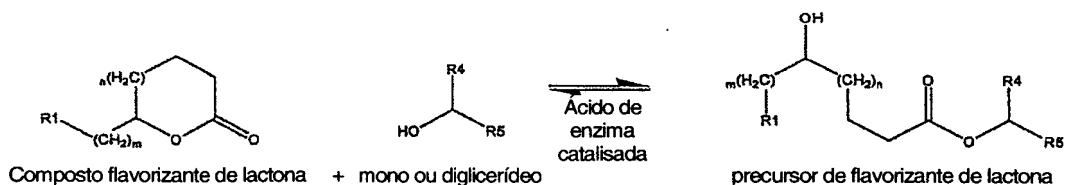


Figura 1 - Formação de precursores de flavorizante de lactona de FI e liberação dos compostos de flavorizante de lactona na reação reversível dos flavorizantes de lactona com mono e/ou diglicerídeos.

A formação (e liberação) dos precursores de flavorizante ocorre na presença de H^+ , conforme mostrado na figura 1 (para a formação: dire-

ção da esquerda para direita do esquema de reação).

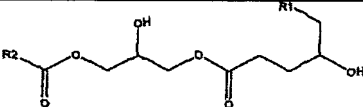
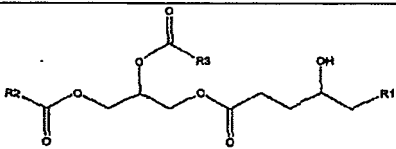
Os precursores de flavorizante não possuem aroma. Esses precursores de flavorizante então distribuirão lentamente o flavorizante de lactona em uma reação revertida quando expostos às condições ácidas aquosas conforme mostrado na figura 1 (direção da direita para esquerda do esquema de reação), por exemplo, mediante aquecimento na presença de água (por exemplo, quando do cozido ou assado) e especificamente quando do consumo, uma vez que a boca contém enzimas que aumentam a velocidade de liberação do sabor.

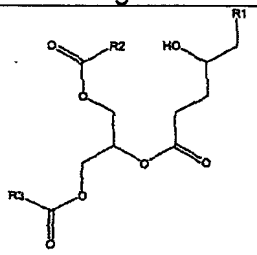
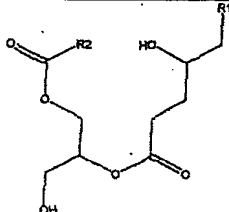
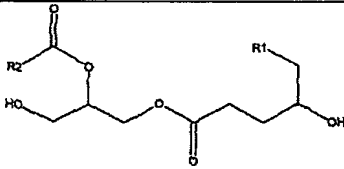
Os flavorizantes que formam um precursor quando reagidos com mono e/ou diglicerídeos e são mais tarde liberados pelos precursores formados nos métodos de acordo com a invenção consistem em gama e delta lactonas.

Por exemplo, sem limitação, um precursor da fórmula I, onde R1 = propila e m = 1 e n = 0 liberará gama octalactona, um precursor da fórmula I onde R1 = butila e m = 0 e n = 1 liberará delta nonalactona.

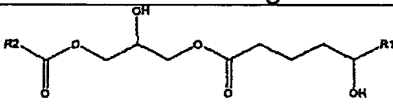
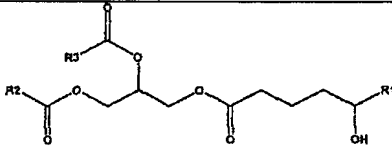
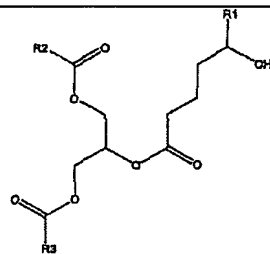
Alguns exemplos de grupos de compostos precursores são apresentados a seguir.

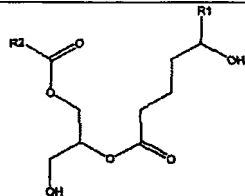
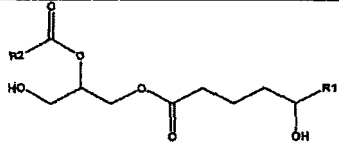
Os precursores de flavorizante que se seguem são compostos éster gama lactonas glicerídeo e distribuirão gama lactonas:

Nº	Fórmula estrutural dos compostos precursores de flavorizante do éster gama lactona glicerídeo
1	 $m=1, n=0, R_4=H, R_5=CH(OH)CH_2OCOR_2$
2	 $m=1, n=0, R_4=H, R_5=CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$

Nº	Fórmula estrutural dos compostos precursores de flavorizante do éster gama lactona glicerídeo
3	 $m=1, n=0, R_4=CH_2(OCOR_2), R_5=CH_2(OCOR_3)$
4	 $m=1, n=0, R_4=CH_2(OH), R_5=CH_2(OCOR_3)$
5	 $m=1, n=0, R_4=H, R_5=CH(OCOR_2)CH_2OH$

Os compostos precursores de flavorizante do éster delta lactona glicerídeo que se seguem distribuirão as delta lactonas:

Nº	Fórmula estrutural dos compostos precursores de flavorizante do éster delta lactona glicerídeo
1	 $m=0, n=1, R_4=H, R_5=CH(OH)CH_2OCOR_2$
2	 $m=0, n=1, R_4=H, R_5=CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$
3	 $m=0, n=1, R_4=CH_2(OCOR_2), R_5=CH_2(OCOR_3)$

Nº	Fórmula estrutural dos compostos precursores de flavorizante do éster delta lactona glicerídeo
4	 $m=0, n=1, R4=CH_2(OH), R5=CH_2(OCOR3)$
5	 $m=0, n=1, R4=H, R5=CH(OCOR2)CH_2OH$

Mono e diglicerídeos empregados para preparar os precursores de flavorizante da invenção podem ser sintetizados por processos químicos conhecidos conforme descrito, por exemplo, na JP2001181271. Alternativamente, eles podem ser preparados de fontes naturais incluindo fontes vegetais e animais, por hidrólise enzimática ou química, como é bem-conhecido na técnica. Alguns mono e diglicerídeos estão disponíveis comercialmente como uma mistura ou na forma pura (tanto extraída ou sintetizada). Por exemplo, sem limitação, as fontes vegetais de mono e diglicerídeos incluem óleo de palma, sementes oleaginosas, sementes de girassol, nozes, favas de cacau, coco, avelã, amendoim e muitas mais. Por exemplo, sem limitação, fontes animais de mono e diglicerídeos incluem leite, manteiga, carne, frango, carne de boi, porco, carneiro, peixe e muitos mais.

Por exemplo, uma mistura de mono e/ou diglicerídeos derivados de fontes naturais (por exemplo, manteiga de cacau) pode ser preparada por agitação de uma quantidade suficiente de gordura naturalmente derivada com uma quantidade suficiente de glicerina, catalisada por uma quantidade suficiente de catalisador (por exemplo, ácido, enzima, Lipase) em um recipiente de reação a uma temperatura apropriada por um tempo suficiente. Tais processos são bem-conhecidos e ficarão claros aos versados na técnica.

Uma mistura típica de mono e diglicerídeos derivados de fontes naturais inclui mono e diglicerídeos ligados aos ácidos graxos saturados incluindo laurilmonoglicerídeo (C12 - forma FI com $R1 = C11$), miristilmonoglicerídeo (C14 - forma FI com $R1 = C13$), palmitilmonoglicerídeo (C16 - forma

FI com R1 = C15) e estearoilmonoglicerídeo (C18 - forma FI com R1 = C17). Monoglicerídeos compreendendo ácidos graxos insaturados incluem oleilmonoglicerídeo, linolilmonoglicerídeo e alfa-linolenilmonoglicerídeo.

5 Uma mistura típica de monoglicerídeos derivados de manteiga de cacau inclui palmitilmonoglicerídeo (C16), oleilmonoglicerídeo (C18-1, com uma ligação dupla) e estearoilmonoglicerídeo (C18).

Uma mistura típica de derivados de monoglicerídeos de migliol, um óleo geralmente usado de fontes vegetais) inclui, C8, C10 e C12 monoglicerídeos.

10 Uma mistura típica de monoglicerídeos derivados de manteiga inclui principalmente monoglicerídeos saturados de C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18.

15 Mono e diglicerídeos podem também ser formados de ácidos graxos de cadeia curta como acetato, propionato ou butirato (acetina, diacetina, monopropionina, dipropionina, monobutirina, dibutirina, dibutirato de glicerina).

Quando usados em alimentos, mono e diglicerídeos e parte de seus resíduos (R2, R3) podem degradar parcialmente com o tempo e liberar os ácidos graxos livres (R2-COOH para resíduos precursores derivados de monoglicerídeo, R2-COOH e R3-COOH para resíduos precursores derivados de diglicerídeo) que podem tornar um produto rançoso. Quando se escolhe um precursor específico para um produto alimentício particular, R2 e R3 do precursor de flavorizante da fórmula 1 serão escolhidos, de modo que, a degradação de R2/R3 em potencial e composto ácido sem nota indesejável, por exemplo, ácido caprílico, será liberada. Tal composto ácido contribui para a nota de sabor desejada ao invés, por exemplo, do ácido láurico, que resultará em uma nota de sabão indesejável no produto alimentício escolhido. Se uma nota de sabor específica for considerada uma nota desagradável, isso dependerá do produto alimentício ao qual o sabor é adicionado e da nota de sabor desejada, conforme ficará claro a um versado na técnica e a escolha específica de R2 e R3 apropriado está bem dentro do conhecimento dos versados na técnica.

20

25

30

Mono e diglicerídeos comerciais são misturas principalmente de 1-acilglicerídeos ou 1,3-diacilglicerídeos com quantidades variáveis de 2-acilglicerídeos e outros glicerídeos.

Os 1-acilglicerídeos quando reagidos com compostos flavorizantes de lactona, conforme descritos aqui, formarão precursores de flavorizante da fórmula I onde R4 é H e R5 é CH(OH)CH₂OCOR2 e precursores de flavorizante da fórmula I onde R4 é CH₂(OH) e R5 é CH₂OCOR2.

Os 2-acilglicerídeos quando reagidos com compostos flavorizantes de lactona conforme descritos aqui formarão precursores de flavorizante da fórmula I onde R4 é H e R5 é CH(OCOR2)CH₂OH.

Os 1,3-diglicerídeos quando reagidos com compostos flavorizantes de lactona, conforme descritos aqui formarão precursores de flavorizante da fórmula I onde R4 é CH₂(OCOR2) e R5 é CH₂(OCOR3).

Os flavorizantes são compostos que podem ser detectados pelo sistema olfatório humano. De modo a prover propriedades sensoriais, um flavorizante possui as seguintes propriedades moleculares: alguma solubilidade em água, uma pressão de vapor suficientemente alta, baixa polaridade e alguma capacidade de dissolução em gordura (lipofilicidade). Os compostos flavorizantes possuem um peso molecular de até 294 (nenhum composto maior é conhecido como desencadeando o sistema olfatório humano).

Flavorizantes de lactona úteis para os métodos descritos aqui são compostos gama ou delta lactona que podem ser reagidos com os mono e diglicerídeos conforme descritos aqui. Esses flavorizantes incluem, porém não estão limitados a gama hexalactona, gama heptalactona, gama octalactona, gama nonalactona, gama decalactona, gama decenolactona, gama undecalactona, gama dodecalactona, gama tridecalactona, gama tetradecalactona, delta hexalactona, delta heptalactona, delta octalactona, delta nonalactona, delta decalactona, delta decenolactona, delta undecalactona, delta dodecalactona, delta tridecalactona e delta tetradecalactona.

Flavorizantes de lactona úteis incluem flavorizantes naturais e artificiais e extratos de fontes naturais que contêm uma mistura de compostos flavorizantes incluindo flavorizantes de lactona e compostos flavorizantes

de lactona como tal. Vários flavorizantes apropriados podem ser encontrados, por exemplo, na base de dados BACIS (Boelens Aroma Chemical Information Service), que inclui a base de dados Flavor-Base 2004 (Leffingwell & Associates, Canton, Georgia, USA), na listagem de substâncias químicas
5 flavorizantes da FDA (Food & Drug Administration, USA) & listas FEMA GRAS (FEMA - Flavor and Extracts Manufacturers Association, GRAS – Geralmente Reconhecida como Segura (Generally Recognised As Safe), e na lista de registro da European Community (EC).

Os precursores de flavorizante da lactona podem ser adiciona-
10 dos diretamente a um produto alimentício ou podem ser providos como uma composição flavorizante compreendendo, adicionalmente, aditivos alimentícios a serem adicionados aos produtos alimentícios.

O termo "produto alimentício" conforme usado aqui inclui qualquer produto alimentício, por exemplo, sem limitação, produtos de cereais,
15 produtos de arroz, produtos de tapioca, produtos de sagu, produtos de padeiros, produtos de biscoito, produtos de pastelaria, produtos de padaria, produtos de confeitaria, produtos de sobremesa, gomas, gomas de mascar, chocolates, sorvetes, produtos de mel, produtos de melaço, produtos de levedura, pós para padaria, produtos de sal e especiarias, produtos picantes,
20 produtos de mostarda, produtos de vinagre, molhos (condimentos), produtos de tabaco, charutos, cigarros, alimentos processados, produtos de frutas e vegetais cozidos, carne e produtos de carne, geléias, doces em pasta, molhos de frutas, produtos de ovos, produtos de leite e laticínios, produtos de queijo, manteiga e produtos que substituem a manteiga, produtos que substituem o leite,
25 produtos de soja, produtos de óleos comestíveis e gorduras, medicamentos, bebidas, bebidas alcoólicas, cervejas, refrigerantes, água mineral e gaseificada e outras bebidas não-alcoólicas, bebidas de frutas, sucos de fruta, café, café artificial, chá, cacau, incluindo formas que requerem reconstituição, extratos de alimentos, extratos de plantas, extratos de
30 carne, condimentos, adoçantes, nutracêuticos, gelatinas, gomas farmacêuticas e não farmacêuticas, pastilhas, drops, emulsões, elixires, xaropes e outras preparações para fabricação de bebidas.

Uma composição flavorizante de acordo com a invenção é uma composição que compreende um precursor de flavorizante de lactona, um aditivo alimentício e opcionalmente flavorizantes adicionais. Os aditivos alimentícios são bem-conhecidos e podem ser selecionados, por exemplo e sem limitação, de solventes, ligantes, diluentes, agentes desintegrantes, lubrificantes, agentes corantes, conservantes, antioxidantes, emulsionantes, estabilizadores, melhoradores de sabor, agentes adoçantes, agentes anti-formação de bolo e similares.

Exemplos de tais veículos ou diluentes para compostos flavorizantes ou de fragrância podem ser encontrados, por exemplo em "Perfume and Flavor Materials of Natural Origin" S. Arctander, Ed., Elizabeth, N.J., 1960; em "Perfume and Flavor Chemicals", S. Arctander, Ed., Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994; em "Flavourings", E. Ziegler and H. Ziegler (ed), Wiley-VCH Weinheim, 1998 e "CTFA Cosmetic Ingredient Handbook", J. M. Nikitakis (ed.), 1st ed., The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, 1988.

A composição flavorizante pode ser adicionada em qualquer forma apropriada, por exemplo, como um líquido, como uma pasta ou na forma encapsulada ligada ou revestida sobre veículos/partículas ou como um pó.

O que se segue são exemplos não-limitantes que servem para ilustrar a invenção.

Exemplos

A menos que de outra forma declarado, todas as porcentagens indicadas são em peso/peso.

Exemplo 1

Preparação de compostos precursores a partir de monodecanoato de glicerina e liberação dos compostos flavorizantes por hidrólise em aquecimento ou catálise de enzima/ácido na boca

O precursor é preparado como se segue: 1 g de monodecanoato de glicerina (também conhecido como CAS 2277-23-8 ou 1-Monocaprina, comercialmente disponível na Indofine) e 500 mg (a menos que de outra

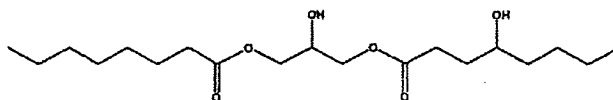
forma declarado) de um composto flavorizante de lactona são dissolvidos em 20 mL de hexano com um traço de HCl concentrado como catalisador em um frasco de fundo redondo e fervidos sob refluxo por cerca de 3 horas. À mistura é adicionado 0,5 mL de uma solução de salmoura saturada e a mistura é agitada. A fase orgânica (hexano) é separada e seca com uma pequena quantidade de sulfato de magnésio. O hexano é destilado sob vácuo. O material precursor resultante é adicionalmente purificado por cromatografia. Todos os precursores de lactona testados são quase isentos de odor, mesmo em concentração próxima a 100%.

Quando o precursor é fervido em água a 0,1%, o aroma da lactona reagida é liberado (comparar os exemplos 2 - 4).

O precursor (10 ppm) adquire gosto em uma solução de açúcar a 5% à temperatura ambiente, sendo detectado um aroma fraco, misto, lentamente em desenvolvimento da lactona correspondente (comparar os exemplos 2 - 4).

Exemplo 2

Precursor de flavorizante 5,11-diidróxi-8,14-dioxo-9,13-dioxa-heneicosan(1-octanoil-3-(4-hidróxi)-octanoil-glicerídeo)



O precursor é um composto da fórmula I com $n = 0$, $m = 1$, $R_1 =$ propila, $R_2 = C_7H_{15}$, $R_4 = H$, R_5 é $CH(OH)CH_2OCOR_2$, $R_2 =$ heptila, sendo capaz de distribuir gama octalactona.

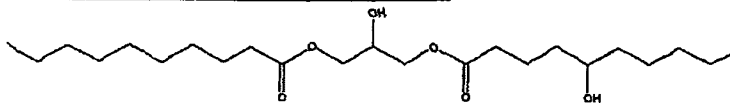
O precursor é preparado empregando monodecanoato de glicerina e gama octalactona, conforme descrito no exemplo 1. O precursor purificado é uma pasta cerosa sem cheiro.

Quando o precursor é fervido em água, um aroma similar ao de coco cremoso (o aroma da gama octalactona) é liberado.

Quando da obtenção de gosto do precursor (10 ppm) em uma solução aquosa de açúcar a 5% à temperatura ambiente, é detectado um gosto misto, lentamente em desenvolvimento de um aroma de coco cremoso, delicado e sensação suave na boca.

Exemplo 3

Precursor de flavorizante 6,13-diidróxi-10,16-dioxo-11,15-dioxa-pentacosan (1-decanoil-3-(5-hidróxi)-decanoil-glicerídeo)



O precursor é um composto da fórmula I com $n = 1$, $m = 0$, $R_1 =$ pentila, $R_2 =$ nonila, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OH)CH_2OCOR_2$ e é capaz de liberar delta decalactona.

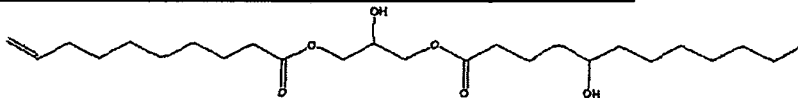
O precursor é preparado empregando monodecanoato de glicerina e gama decalactona, conforme descrito no exemplo 1. O precursor purificado é uma pasta cerosa sem cheiro.

Quando o precursor é fervido em água, um aroma de manteiga cremosa (o aroma da delta decalactona) é liberado.

Quando da obtenção de gosto do precursor (10 ppm) em uma solução aquosa de açúcar a 5%, à temperatura ambiente, é detectado um gosto misto, lentamente em desenvolvimento de um aroma de manteiga cremosa e uma sensação suave na boca.

Exemplo 4

Precursor de flavorizante 13,20-Diidróxi-10,16-dioxo-11,15-dioxa-dotriacont-1-en(1-dec-9-enoil-3-(5-hidróxi)-dodecanoil-glicerídeo)



O composto precursor é um composto da fórmula I com $n = 1$, $m = 0$, $R_1 =$ heptila, $R_2 = 8$ -nonenila, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OH)(CH_2OCOR_2)$ que é capaz de liberar delta dodecalactona.

O precursor é preparado usando 1-glicerindec-9-enoato e delta dodecalactona, conforme descrito no exemplo 1, submetido à seguinte modificação: 1 g de monodecanoato de glicerina é substituído por 1 g de 1-glicerindec-9-enoato, que é sintetizado conforme descrito a seguir e reagido com 500 mg de delta dodecalactona, conforme descrito no exemplo 1. O precursor purificado é uma pasta cerosa sem odor.

Quando o precursor é fervido em água, um aroma brando, de

manteiga cremosa (o aroma da delta dodecalactona) é liberado.

Quando da obtenção de gosto do precursor (10 ppm) em uma solução de açúcar a 5%, à temperatura ambiente, é detectado um gosto misto, lentamente em desenvolvimento de um aroma brando de manteiga cremosa e uma sensação suave na boca.

Síntese de 1-glicerindec-9-enoato:

10 g de ácido 9-decenóico (CAS 14436-32-9, Bedoukian), 10 g de glicidol (CAS 556-52-5, Aldrich) e 100 mg de Amberlyst A-26(OH) (Aldrich) são fervidos sob refluxo com 200 mL de hexano em um frasco de fundo Redondo com condensador de refluxo e agitador magnético por 24 horas. A solução é filtrada e os voláteis são destilados sob vácuo. O 1-glicerindec-9-enoato formado é purificado adicionalmente por cromatografia.

Exemplo 5

Precursor de flavorizante de manteiga

15 Preparação de monoglicerídeo de manteiga:

Uma mistura de monoglicerídeos, derivados de gordura de manteiga é preparada por agitação de 60 g de gordura de manteiga com 20 g de glicerina, catalisada por 600 mg de Lipozyme RM IM (Novozymes) em um frasco de fundo redondo a 50°C por 24 horas.

20 Para a nota de sabor principal são misturados 2,0 g de delta nonalactona, delta decalactona, delta undelactona e delta dodecalactona.

Para o aroma superior 1 g da nota de sabor principal é misturado com 99 g de miglyol (óleo vegetal). O aroma superior possui um aroma forte de lactona-manteiga.

25 Preparação dos precursores:

1 g da nota de sabor principal é misturado com 20 g de monoglicerídeo de manteiga e aquecidos por 10 horas em um frasco de fundo redondo com resfriador de refluxo para formar os precursores. A mistura de precursor resfriada resultante possui um aroma fraco de lactoni-manteiga.

30 Comparação dos precursores e aroma superior em biscoitos:

Uma massa para biscoito amanteigado é preparada como se segue:

Ingredientes	% (peso/peso)
1) Farinha comum (nível de proteína ~10% (peso/peso)	52,31
2) Manteiga vegetal BM 3030 (Woodlands Sunny Foods, Senoko, Singapura)	17,26
3) Açúcar moído fino	17,40
4) Xarope de glicose 42 DE	3,45
5) Leite em pó desnatado	1,49
6) Sal	0,25
7) Bicarbonato de sódio	0,31
8) Bicarbonato de amônio	0,21
10a) Aroma superior	0,2
10b) Precursores	0,1
	add 100,00 (água)

Os ingredientes 2-6 são pré-combinados na tigela e misturados em velocidade baixa, então adicionalmente em velocidade média por cerca de 3 minutos. Na velocidade baixa, as soluções pré-dissolvidas de bicarbonato de sódio, carbonato de amônio e 0,2% (peso/peso) do aroma superior ou 0,1% (peso/peso) dos precursores são adicionados e então a água restante é adicionada e misturada por 1 minuto. A mistura continua em velocidade média por cerca de 3 minutos para formar uma mistura homogênea. A farinha é adicionada em velocidade baixa para obter uma massa. A massa é conformada em uma tira com espessura de 4 mm e cortada em formato de biscoito usando um cortador estampado. Os biscoitos são assados em uma bandeja de metal a uma temperatura de 200°C por cerca de 8 a 10 minutos.

0,2% do aroma superior ou 0,1% dos precursores é misturado com a massa. Os biscoitos são conformados e assados em um forno à temperatura de 200°C por 20 minutos.

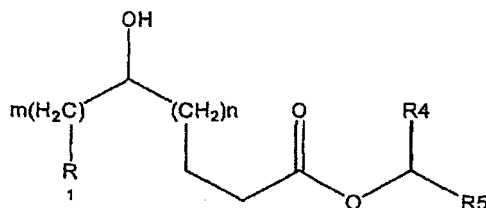
Durante o processo de cozimento um aroma forte de manteiga vindo do forno é observado para os biscoitos com aroma superior, porém sendo muito fraco para os biscoitos com precursor. A avaliação sensorial mostra um aroma mais forte nos biscoitos com aroma superior.

Após 2 meses de armazenamento à temperatura ambiente, é

- -
 -
- 5 realizada uma avaliação sensorial. A amostra contendo aroma superior é suave, tendo perdido seu aroma de manteiga original e apresentando uma sensação na boca e textura secas. Os biscoitos contendo precursor mostram um aroma agradável, equilibrado e suave de manteiga além de sabor amanteigado que perdura na boca.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para obtenção de um produto alimentício flavorizado, onde pelo menos um precursor de flavorizante da fórmula I:



onde R1 é selecionado do grupo consistindo em C1 a C9 alquila de cadeia linear onde m e n são selecionados de 0 e 1, e se m for 0, então n será 1, e se m for 1 então n será 0.

onde R4 é selecionado de H, CH₂(OH), CH₂(OCOR₂),

onde R5 é selecionado de CH₂(OCOR₃), CH(OH)CH₂OCOR₂, CH(OCOR₃)CH₂OCOR₂, CH(OCOR₂)CH₂OH,

onde quando R4 for selecionado de H, então R5 será selecionado de CH(OH)CH₂OCOR₂, CH(OCOR₃)CH₂OCOR₂ e CH(OCOR₂)CH₂OH,

onde quando R5 for CH₂(OCOR₃), então R4 será selecionado de CH₂(OH) e CH₂(OCOR₂).

onde R2 e R3 são independentemente selecionados de:

C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de cadeia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoalquenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramificada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, uma C7 a C17 alcatrienila de cadeia ramificada, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia linear, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia ramificada, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia linear, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia ramificada,

é misturado a um produto alimentício em uma concentração suficiente para liberar um sabor de aroma significativo quando do consumo e/ou aquecimento do produto alimentício.

2. Composição flavorizante compreendendo pelo menos um precursor de flavorizante como definido na reivindicação 1 e aditivos alimentícios.

3. Composição flavorizante compreendendo uma mistura de precursores de flavorizante como definidos na reivindicação 1, formada por reação de pelo menos um composto flavorizante compreendendo um grupo lactona com pelo menos um mono ou diglicerídeo em uma reação catalisada com ácido, e aditivos alimentícios.

4. Produto alimentício compreendendo pelo menos um precursor de flavorizante como definido na reivindicação 1.

5. Produto alimentício compreendendo uma mistura de precursores de flavorizante como definidos na reivindicação 1, formada por reação de pelo menos um composto flavorizante de lactona com pelo menos um mono ou diglicerídeo em uma reação catalisada com ácido.

6. Precursor de flavorizante da fórmula I, como definido na reivindicação 1 acima.

7. Precursor de flavorizante de acordo com a reivindicação 6, onde:

R1 é selecionado do grupo consistindo em C1 a C9 alquila de cadeia linear e uma C2 a C9 alquenila de cadeia linear e onde R2 e R3 são independentemente selecionados de:

C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de cadeia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoalquenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramificada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, uma C7 a C17 alcatrienila de cadeia ramificada, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia linear, uma C9 a C17 alcatetraenila de cadeia ramificada, uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia linear, e uma C11 a C17 alcapentaenila de cadeia ramificada.

8. Precursor de flavorizante de acordo com a reivindicação 7, onde R1 é uma C1 a C9 alquila de cadeia linear selecionada do grupo consistindo em metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila e nonila.

9. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 e 8, onde R2 e R3 são independentemente selecionados do grupo consistindo em C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C13,

C15 e C17 alquila.

10. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 e 8, onde R2 e R3 são independentemente selecionados do grupo consistindo em C6, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C15 e C17 alquenila, uma C17-8en(resíduo de ácido oléico)alquenila, uma C17-8,11 alca-

dienila(resíduo de ácido linoléico), e um C17-8,11,14-trienila (resíduo de ácido linolênico).

11. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, onde R2 e R3 são resíduos de cadeia linear.

12. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 e 8, onde R2 e R3 são selecionados de C4 a C17 resíduos.

13. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 e 8, onde R2 e R3 são selecionados do grupo consistindo em:

C1 a C17 alquila de uma cadeia linear, C3 a C17 alquila de cadeia ramificada, C6 a C17 alquenila, C8 a 17 alcadienila, C6 a C17 monoalquenila de cadeia linear, C6 a C17 monoalquenila de cadeia ramificada, uma C6 a C17 alcadienila de cadeia linear, C6 a C17 alcadienila de cadeia ramificada, C7 a C17 alcatrienila de cadeia linear, e uma C7 a C17 alcatrienila de

cadeia ramificada.

14. Precursor de flavorizante da fórmula I de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, onde n é 0 e m é 1.

15. Precursor de flavorizante da fórmula I de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, onde n é 1 e m é 0.

16. Precursor de flavorizante de acordo com a reivindicação 14, onde o resíduo do flavorizante de lactona $R1-(CH_2)_m-COH-(CH_2)_n-CH_2-CH_2-CO$ é selecionado do grupo consistindo em um resíduo de gama hexalactona, gama heptalactona, gama octalactona, gama nonalactona, gama decalactona, gama decenolactona, gama undecalactona, gama dodecalactona, gama tridecalactona e gama tetradecalactona.

17. Precursor de flavorizante de acordo com a reivindicação 15, onde o resíduo do flavorizante de lactona $R1-(CH_2)_m-COH-(CH_2)_n-CH_2-CH_2-$

OC é selecionado do grupo consistindo em um resíduo de delta hexalactona, delta heptalactona, delta octalactona, delta nonalactona, delta decalactona, delta decenolactona, delta undecalactona, delta dodecalactona, delta tridecalactona e delta tetradecalactona.

5 18. Precursor de flavorizante de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, onde o precursor de flavorizante liberará uma gama lactona e o precursor de flavorizante é selecionado do grupo consistindo em um precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OH)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = CH_2(OCOR_2)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$, precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = CH_2(OH)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$ e precursor de flavorizante onde $m = 1$, $n = 0$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OH$.

15 19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, onde o precursor de flavorizante liberará uma delta lactona e o precursor de flavorizante é selecionado do grupo consistindo em um precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OCOR_2$, precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = CH_2(OCOR_2)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$, precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = CH_2(OH)$, $R_5 = CH_2(OCOR_3)$ e precursor de flavorizante onde $m = 0$, $n = 1$, $R_4 = H$, $R_5 = CH(OCOR_3)CH_2OH$.

20 20. Processo para formação do precursor de flavorizante como definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 19, por reação de pelo menos um composto flavorizante de lactona com pelo menos um mono e/ou diglicerídeo em uma reação catalisada com ácido.

25 21. Processo para formação do precursor de flavorizante como definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 19, por reação de uma mistura de glicerídeos selecionados de mono e/ou diglicerídeos derivados de uma fonte natural apropriada que é preparada por agitação de uma quantidade suficiente de gordura ou óleo de uma fonte natural com uma quantidade suficiente de glicerina, catalisada por uma quantidade suficiente de catalisador em um recipiente de reação em uma temperatura apropriada por um

tempo suficiente com pelo menos um composto flavorizante de lactona.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, onde a fonte natural é selecionada de uma fonte animal incluindo gordura de manteiga, gordura de frango, gordura de carne de boi e óleo de peixe.

5 23. Processo de acordo com a reivindicação 21, onde a fonte natural é selecionada de uma fonte botânica incluindo manteiga de cacau, óleo de avelã, óleo de amendoim e gordura de coco.

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSTOS ORGÂNICOS E MÉTODOS**".

5 A presente invenção refere-se a um método de uso de compostos orgânicos e obtenção de flavorizante de liberação lenta em ou para produtos alimentícios, onde os precursores de flavorizante são adicionados às composições flavorizantes e/ou produtos alimentícios e liberam compostos flavorizantes quando do consumo de produtos alimentícios e novos compostos precursores de flavorizante. Os precursores de flavorizantes podem ser preparados de mono e/ou diglicerídeos e compostos flavorizantes de lactona.