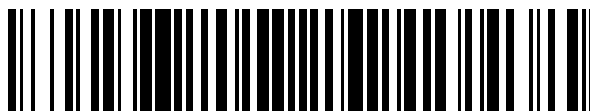


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 003**

51 Int. Cl.:

A23G 3/34 (2006.01)

A23G 3/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007** **E 07727413 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 1998629**

54 Título: **Ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados para recubrimientos ácidos**

30 Prioridad:

29.03.2006 EP 06111921

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.10.2015

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
ARKELSEDIJK 46
4206 AC GORINCHEM, NL**

72 Inventor/es:

BONTENBAL, ELIZE WILLEM

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 548 003 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados para recubrimientos ácidos

- 5 [0001] Esta invención hace referencia a una composición para el recubrimiento ácido de productos de confitería que comprende un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado seleccionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, y/o ácido adípico, y a un método para dicho recubrimiento ácidos de productos de confitería. Además, la invención abarca los productos de confitería con un recubrimiento ácido que comprenden dicho ácido policarboxílico parcialmente neutralizado.
- 10 [0002] El recubrimiento de productos de confitería consiste en adherir cristales finos (el recubrimiento) a la superficie de los productos de confitería mediante el previo humedecimiento de dichos productos con vapor relativamente seco o con una solución caliente de un agente adherente tal como por ejemplo goma arábiga o un jarabe de carbohidratos como se describe en US 5,527,542.
- 15 [0003] Los productos humedecidos se ponen entonces en contacto con la mezcla de recubrimiento. Dicho contacto puede hacerse de varias maneras como se describe en la técnica anterior. Un ejemplo es un recipiente rotativo donde se mezclan los productos de confitería con la composición de recubrimiento. Otro proceso generalmente aplicado es el de rociar o espolvorear la composición de recubrimiento sobre los caramelos humedecidos. Los caramelos recubiertos son secados posteriormente. Esto también se puede realizar de varias maneras conocidas por el experto en la técnica.
- 20 [0004] Los productos de confitería muy adecuados para el recubrimiento son, por ejemplo, caramelos duros como piruletas a base de gelatina o caramelos blandos a base de almidón. Además, los chicles, caramelos, gominolas y similares también pueden usarse en aplicaciones de recubrimientos con ácidos.
- 25 [0005] En general el estado de la técnica hace referencia al recubrimiento con azúcar y/o con ácidos. El recubrimiento con azúcar está dirigido a la aplicación de un recubrimiento de azúcar sobre productos de confitería donde dicho recubrimiento de azúcar no comprende necesariamente acidulantes a diferencia de las composiciones de recubrimiento con ácidos.
- 30 [0006] El objetivo principal de un proceso de recubrimiento con ácido es el de proporcionar productos de confitería como caramelos que tienen un sabor ácido instantáneo cuando se llevan a la boca. Además, este sabor ácido debería mantenerse a una intensidad constante durante la digestión de los caramelos. El sabor ácido se puede generar usando composiciones de recubrimiento ácido que comprenden acidulantes como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido fumárico, ácido adípico, y ácido tartárico. Estos ácidos son ácidos alimentarios bien conocidos usados en confitería para varios fines. El ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico y ácido fumárico se utilizan para el recubrimiento con ácido.
- 35 [0007] Cuando se usan para recubrimientos ácidos, dichos ácidos se aplican en general directamente en la forma ácida. El ácido en polvo se mezcla luego con cristales de azúcar con el fin de crear una composición de recubrimiento. Una alternativa comúnmente conocida a ésta es la de usar ácidos recubiertos o encapsulados como se describe por ejemplo en US 2002/0122842, que hace referencia a aplicaciones sobre chicle.
- 40 [0008] Los ácidos alimentarios pueden recubrirse con una capa de grasa o de almidón o con una composición aceitosa después de lo cual los productos recubiertos se mezclan con los otros componentes del recubrimiento ácido.
- 45 [0009] No obstante, la aplicación de los ácidos en forma libre o en forma de recubierto/encapsulado tiene diferentes desventajas.
- 50 [0010] Los ácidos como el ácido cítrico, el ácido málico y el ácido láctico son higroscópicos. Debido a esta absorción de la humedad, la aplicación directa de estos ácidos en su forma ácida en caramelos recubiertos con ácido resultará en caramelos pegajosos, de un aspecto mojado poco estético con un sabor ácido reducido.
- 55 [0011] Además, los caramelos blandos como por ejemplo los caramelos a base de gelatina o a base de almidón contienen aproximadamente hasta un 10% de agua. Por consiguiente, los ácidos higroscópicos migrarán parcialmente a los caramelos dando como resultado una concentración de ácido inferior a la superficie del caramelo conduciendo a una pérdida en la intensidad del sabor ácido que se nota directamente al introducir el caramelo en la boca.
- 60 [0012] La aplicación de ácidos orgánicos recubiertos o encapsulados en recubrimientos ácidos resuelve los problemas descritos anteriormente de absorción de humedad y migración ácida, ya que el recubrimiento formaría una barrera alrededor del ácido higroscópico. WO 2004/012534 describe un ácido láctico cristalino recubierto o encapsulado. Dicho ácido láctico recubierto se usa frecuentemente junto al ácido málico recubierto en aplicaciones de recubrimientos ácidos.
- 65

5 [0013] La técnica anterior describe varios tipos de recubrimiento o encapsulación. Grasas, almidones u otros carbohidratos se utilizan frecuentemente como capas de recubrimiento o encapsulación en las aplicaciones en confitería. US 2002/0122842 describe el recubrimiento o la encapsulación o los ácidos con acetato de polivinilo, que es un polímero sintético elástico, para aplicaciones sobre chicle.

10 [0014] Los ácidos recubiertos o encapsulados, no obstante, tienen la desventaja de que no hay liberación ácida instantánea o inmediata en la superficie del caramelo recubierto con ácido cuando se introduce el caramelo en la boca debido a que se requiere un tiempo prolongado para disolver en primer lugar la capa de recubrimiento o encapsulación. Este recubrimiento o los agentes de encapsulación usados frecuentemente influyen de forma negativa en el sabor y/o en la textura del recubrimiento o del caramelo en sí. Otra desventaja es que frecuentemente la capa de recubrimiento o de encapsulación se destruye de forma parcial en el proceso de mezcla del azúcar con los ácidos de recubrimiento para formar la composición de recubrimiento ácida. En consecuencia el recubrimiento pierde su funcionalidad.

15 [0015] Además, el proceso de recubrimiento o encapsulación de ácidos es complejo y requiere materiales auxiliares adicionales y un equipamiento costoso como por ejemplo secadores de pulverización o extrusores. Como resultado, los ácidos recubiertos y encapsulados son relativamente costosos para ser usados en aplicaciones de recubrimientos ácidos.

20 [0016] La presente invención proporciona una solución para los problemas mencionados anteriormente. La invención aumenta de forma significativa el tiempo de conservación de los productos de confitería recubiertos con ácido. La presente invención también resulta en productos de confitería recubiertos con ácido con un sabor ácido que se nota inmediatamente y de una intensidad constante al llevarlo a la boca y digerirlo. Dichos productos no contienen ningún agente de recubrimiento o encapsulación que influya en el sabor o textura. La presente invención resulta además en caramelos blandos como por ejemplo caramelos a base de gelatina o a base de almidón con un perfil ácido estable constante en la superficie de los caramelos recubiertos con ácido.

25 [0017] Aquí, la presente invención hace referencia a una composición de recubrimiento con ácido en polvo que comprende ácido policarboxílico parcialmente neutralizado y al menos uno de un azúcar y un edulcorante.

30 [0018] La expresión "ácido policarboxílico parcialmente neutralizado" significa que, en el ácido policarboxílico, al menos un grupo de ácido carboxílico se neutraliza, y que al menos un grupo de ácido carboxílico se encuentra en forma ácida libre. Dicho grupo de ácido carboxílico neutralizado se encuentra en forma de sal. Un ejemplo de esto es la monosal de ácido málico, tal como, por ejemplo, malato de hidrógeno sódico, de ahora en adelante también referido como malato monosódico.

35 [0019] Así un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado también puede ser un ácido con diferentes grupos carboxílicos de los cuales uno o varios grupos están neutralizados. Un ejemplo son las mono y disales de ácido cítrico: por ejemplo citrato de dihidrógeno de sodio (también referido como citrato monosódico) tiene un grupo carboxílico neutralizado y citrato de hidrógeno de disodio (también referido como citrato disódico) tiene dos grupos carboxílicos neutralizados.

40 [0020] El/los catión(es) en el ácido policarboxílico parcialmente neutralizado según la invención, tales como, por ejemplo, las mencionadas anteriormente mono y disales de ácido málico y ácido cítrico no están limitadas a sodio sino que también pueden ser, por ejemplo, potasio u otro metal alcalino o puede ser un bivalente (por ejemplo calcio o magnesio) o un catión trivalente.

45 [0021] Cuando se usan los cationes bivalentes o trivalentes, respectivamente se neutralizan dos y tres grupos carboxílicos por un catión.

50 [0022] Se ha descubierto que un ácido parcialmente neutralizado tiene diferentes funcionalidades: el/los grupo(s) de ácido proporciona(n) un sabor ácido por una parte y por la otra el ácido se vuelve más estable con respecto a la migración ácida y la absorción de humedad. Esta combinación de funcionalidades hace al ácido muy apropiado para su uso en recubrimientos ácidos de productos de confitería. Como resultado, una composición de recubrimiento ácido que comprende tal ácido policarboxílico parcialmente neutralizado también resultó ser más estable mientras que proporcionaba la sensación de sabor ácido deseada.

55 [0023] La neutralización completa del ácido policarboxílico es posible. En la técnica anterior, se hace uso frecuentemente de, por ejemplo, citrato sódico. Como se conoce comúnmente, el citrato sódico se utiliza para referirse al ácido cítrico completamente neutralizado, es decir tricitrato de sodio y, por consiguiente, no al ácido cítrico parcialmente neutralizado. La neutralización completa no proporcionará la funcionalidad doble que se obtiene con un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado. La saliva ligeramente ácida en la boca será capaz de donar los protones ácidos necesarios para invertir la neutralización y formar grupos ácidos terminales dando como resultado una sensación de sabor ácido en la boca, pero durante un tiempo prolongado. Dependiendo del ácido policarboxílico neutralizado, éste puede en algunos casos durar incluso más que el tiempo real necesario para la

digestión. El sabor ácido instantáneo deseado introducido por un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado puede así no ser conseguido.

5 [0024] JP 05-097664 describe una composición de jarabe seco que comprende ácido clorhídrico BIFEMERAN®, una cera, un agente de recubrimiento de naturaleza insoluble en agua y un corrector. El corrector puede ser por ejemplo citrato sódico, tartrato sódico, tartrato de hidrógeno de potasio y succinato de hidrógeno de sodio o disuccinato de sodio. Tanto el tartrato de hidrógeno de potasio como el succinato de hidrógeno de sodio son ácidos carboxílicos parcialmente neutralizados. El corrector se usa junto con otros componentes tales como por ejemplo manitol para ocultar el amargor del ácido clorhídrico BIFEMERAN®, que es un agente de mejora de la manifestación
10 neurológica de la naturaleza de los vasos sanguíneos cerebrales. Dicho agente se mezcla con el corrector y el manitol para formar un polvo que es posteriormente recubierto con una cera y el agente de recubrimiento insoluble en agua.

15 [0025] En la presente invención, el ácido policarboxílico parcialmente neutralizado se selecciona de entre ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico y mezclas derivadas. Se ha observado que los ácidos mencionados anteriormente en su forma parcialmente neutralizada tienen perfiles de sabor característicos muy adecuados para su aplicación en recubrimientos ácidos de productos de confitería. Además, se ha descubierto que una composición ácida que comprende uno o varios de los ácidos parcialmente neutralizados mencionados anteriormente es muy estable en cuanto a higroscopicidad y migración ácida.

20 [0026] Ejemplos de ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados mencionados anteriormente son las mono y disales de ácido cítrico y málico.

25 [0027] Una forma de realización preferida de la presente invención es una composición en polvo de recubrimiento ácido que comprende ácido málico parcialmente neutralizado, como por ejemplo malato monosódico o malato monopotásico. Se observó que dicha composición posee un sabor ácido muy aceptable y una estabilidad excelente. La Sorción Dinámica de Vapor (SVD) demostró que una composición que incluye una monosal alcalina de ácido málico no muestra ninguna absorción de humedad del entorno. Se experimentó que el sabor ácido permanece constante incluso tras tres meses y seis meses de almacenamiento.

30 [0028] Junto a la monosal de ácido málico, las mono o disales de ácido cítrico, particularmente las sales de sodio y potasio, y la composición de recubrimiento ácido que comprende dichas mono y disales mostraron un rendimiento muy estable en cuanto a absorción de humedad y migración ácida, dando como resultado un perfil de sabor constante.

35 [0029] La composición de recubrimiento ácido según la invención puede comprender además ácido láctico o una sal de lactato y/o una combinación de estos. El ácido láctico puede estar presente como ácido láctico cristalino encapsulado o líquido o como ácido láctico en un portador de lactato. Este último producto está disponible en el mercado como PURAC Powder®55 o PURAC Powder®60 (de ahora en adelante denominados respectivamente
40 PP55 y PP60).

45 [0030] El ácido láctico cristalino y el PP55 o PP60 tienen un sabor ácido que se percibe de inmediato más intenso que la monosal de ácido málico, pero no se ha experimentado que dicho sabor ácido sea "de larga duración" como la monosal de ácido málico. Se ha observado que una composición de recubrimiento ácido que comprende monosal de ácido málico en combinación con ácido láctico o PP55 o PP60 proporciona un sabor ácido inmediato e intenso con un efecto prolongado.

50 [0031] Se lograron además buenos resultados con respecto a la sensación de sabor con la aplicación de una composición de recubrimiento ácido que comprende una combinación de una monosal de ácido málico con ácido málico recubierto y/o ácido fumárico. Se descubrió que el ácido málico recubierto y el ácido fumárico en combinación con la monosal de ácido málico proporciona una sensación de sabor deseada muy característica. Lo mismo resultó aplicable a la composición descrita anteriormente, que además comprende ácido láctico y/o P55 y/o PP60. Junto al ácido policarboxílico parcialmente neutralizado y otros componentes mencionados anteriormente según la invención,
55 todos los ingredientes convencionales usados en el recubrimiento de productos alimenticios pueden estar presentes en la composición de recubrimiento.

60 [0032] Dependiendo de los productos de confitería usados para los recubrimientos ácidos, la proporción basada en peso de azúcar y ácido de la composición de recubrimiento ácido puede variar de 99:1 a 55:45. Se prefiere una composición de recubrimiento con un contenido de ácido total que varíe del 3 hasta el 20 % en peso total de la composición de recubrimiento y más preferiblemente un contenido de entre el 5 y el 12 % en peso total de la composición ácida o de recubrimiento. La variación en el contenido total de ácido y en el tipo de ácidos usados es por supuesto dependiente en el perfil deseado de sabor ácido e intensidad. Cada ácido tiene su propia intensidad y sabor característico.

65 [0033] El azúcar usado puede ser azúcar regular como el que se usa de forma común en confitería, pero también puede incluir el uso de edulcorantes como por ejemplo polioles (xilitol, maltitol, etc.) o aspartamo. El término "azúcar"

de aquí en adelante hace referencia a cualquier mono y disacárido comúnmente usado como agente edulcorante. La cantidad de azúcar y/o edulcorante es del 5 al 99 % en peso de la composición. Frecuentemente se utiliza el azúcar con un tamaño de partícula entre 200 y 500 micras. Los otros componentes de la composición de recubrimiento, como por ejemplo los ácidos, tendrán un tamaño de partícula similar con el fin de prevenir la segregación en la composición de recubrimiento. La composición pulverulenta, por lo tanto, tiene un tamaño de partícula medio de 200 a 500 micras, preferiblemente de 250 a 400 micras.

[0034] Además, se puede añadir a la composición de recubrimiento de azúcar agentes con una funcionalidad específica, como por ejemplo agentes colorantes o agentes influyentes en el sabor, agentes conservantes, agentes de fortificación alimenticia o agentes adherentes para una mejor adherencia de la composición de recubrimiento al caramelo.

[0035] La presente invención hace referencia además a un método para el recubrimiento ácido de productos de confitería donde dichos productos son puestos en contacto con una solución caliente que comprende vapor seco y/o un agente adherente, después de lo cual dichos productos humedecidos se ponen en contacto con una composición de recubrimiento ácido como se ha descrito anteriormente.

[0036] Se ha observado que el método de recubrimiento ácido según la invención es más adecuado para la aplicación en caramelos duros o blandos. Ejemplos de caramelos duros adecuados son piruletas y otros dulces aunque también se incluye el chicle.

[0037] Ejemplos de caramelos blandos son gominolas, gusanos ácidos, anillos de manzana o melocotón y malvaiscos pero también se incluyen caramelos y grageas.

[0038] Los caramelos duros obtenibles a través del método de recubrimiento ácido de la presente invención demostraron tener un tiempo de conservación significativamente aumentado. Tras tres y también tras seis meses de almacenamiento, dichos caramelos no mostraron ninguna pérdida significativa del sabor ácido, mientras que la apariencia de los caramelos también se mantuvo aceptable.

[0039] Los caramelos blandos y especialmente los caramelos blandos a base de gelatina y a base de almidón mostraron tener también un tiempo de conservación aumentado. Los caramelos no mostraron ninguna migración de ácidos de la superficie de los caramelos al núcleo de los caramelos y la sensación de sabor ácido se mantuvo constante tras tres e incluso seis meses de almacenamiento.

[0040] Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Experimento I

[0041] La migración de ácidos en caramelos blandos es cualitativamente emulada por la medición de la migración de ácidos con el tiempo en un gel basado en gelatina sobre el que se rocía un recubierto ácido.

[0042] Los geles se hicieron disolviendo 84 gramos de gelatina (250 Bloom) en 156 gramos de agua al baño maría a 80° C. Una mezcla de 342 gramos de azúcar y 512.4 gramos de jarabe de glucosa 42DE se añadió a 105.6 gramos de agua y se mezcló en un recipiente sobre una placa calefactora a 116° C. Después de ser mezclada, la mezcla se dejó enfriar a 80° C.

[0043] Dicha mezcla se añadió a la solución de gelatina y después de mezclarla se añadieron 0.6 gramos de indicador de rojo de metilo y se continuó la mezcla.

[0044] Aproximadamente 50 gramos de la mezcla resultante se introdujeron en un tubo de cristal (Ø 3 cm), tras lo cual se selló con una tapa y la mezcla se dejó secar durante 1 día a temperatura ambiente.

[0045] Después de un día se rociaron 0.4 gramos de una mezcla de recubrimiento ácido sobre los geles. Se utilizaron las mezclas de recubrimiento ácido de las siguientes composiciones:

1. PURAC Powder® 55 (PP55) de PURAC Biochem B.V
2. Malato de hidrógeno de sodio (de ahora en adelante denominado malato monosódico (MSM) o monomalato)
3. Ácido málico encapsulado 95% (EMA) de Balchem, S-121. El recubrimiento consiste en aceite vegetal parcialmente hidrogenado.
4. PP55 + ácido málico encapsulado (proporción basada en peso 50:50).
5. Malato monosódico + ácido fumárico (Acros; MA&-019) (en proporción basada en peso 50:50).
6. Ácido cítrico encapsulado 95% (ECA) de Balchem, S-167.
7. PP55 + ácido cítrico encapsulado (proporción basada en peso 50:50).
8. Ácido cítrico recubierto (CCA) de Raps, S-201. El recubrimiento consiste en maltodextrina y goma guar.

[0046] El malato monosódico se hizo mediante cristalización de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 5 litros se mezclaron 1.08 Kg de ácido málico (de Merck, 383) y 1.04 Kg de agua desmineralizada utilizando un agitador mecánico (IKA Rw20) seguido de la adición de 642 gramos de una solución del 50% de hidróxido sódico. La temperatura aumentó hasta aproximadamente 70° C. La solución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente.

[0047] Tras el enfriamiento se centrifugó la suspensión resultante. Los cristales se secaron con aire a 60° C.

[0048] Después de rociar las composiciones de recubrimiento ácido (por duplicado) sobre los geles, los tubos se cerraron con tapas de caucho. Los geles rociados con ácido fueron almacenados a 20° C/ 60% H.R. [= humedad relativa] y a 35° C/ 70% H.R.

[0049] Se siguió la migración ácida mediante observación visual del cambio de color del indicador de rojo de metilo presente en los geles de amarillo (con un pH elevado) a rojo (con un pH bajo). Dicha migración se observó durante un par de días de almacenamiento de los geles a condiciones de almacenamiento diferentes y los resultados se muestran en la Tabla 1.1 y en la Tabla 1.2. Los resultados son el promedio de muestras duplicadas.

Tabla 1.1: migración ácida (mm) en los geles de gelatina (Aw (la actividad hídrica a 20° C) del gel es 0.74, condiciones de almacenamiento 20° C/ 60% (H.R.))

Composición de recubrimiento ácido	Migración en mm después de un tiempo en días				
	0	4	11	17	23
PP55	0	0	1.5	2	2.5
Malato monosódico	0	0	0	0	0
Acido málico encaps.	0	0	0	0	0
PP55 + ácido málico encaps.	0	0	1.5	1.5	2
Malato monosódico + ácido fumárico	0	0	0	0	0
Ácido cítrico encaps.	0	0	0	0	0
PP55 + ácido cítrico encaps.	0	0	0.5	1	1.5
Ácido cítrico recubierto	0	0	0	1	2

[0050] Los resultados muestran que un recubrimiento ácido que comprenda malato monosódico o una mezcla de malato monosódico con ácido fumárico es muy estable a 20°C / 60% H.R.. No hay migración notable del ácido parcialmente neutralizado a las gelatinas. En cambio, se ha observado una migración relativa clara de los recubrimientos ácidos que comprenden PP55 o ácido cítrico recubierto.

Tabla 1.3: migración ácida (mm) en los geles de gelatina (Aw del gel es 0.74, condiciones de almacenamiento 35° C/ 70% H.R.)

Composición de recubrimiento ácido	Migración en mm después de un tiempo en días				
	0	4	11	17	23
PP55	0	2	4	5	6
Malato monosódico	0	0	0	0	0
Ácido málico encaps.	0	1.5	2	3	4
PP55 + ácido málico encaps.	0	2	3	4.5	6
Malato monosódico + ácido fumárico	0	0	0	0	0
Ácido cítrico encaps.	0	0	0.5	1	1
PP55 + ácido cítrico encaps.	0	0	2	2.5	4
Ácido cítrico recubierto	0	0	2	2.5	3.5

[0051] Los resultados muestran que en un entorno con humedad relativa más elevada y con una temperatura más alta (35° C; 70% H.R.) se observa en todas las composiciones de recubrimiento ácido una migración de los componentes de recubrimiento ácido a los geles, salvo en la composición de recubrimiento ácido que consiste en malato monosódico o en una mezcla de malato monosódico con ácido fumárico. El gel recubierto con ácido que comprende ácido cítrico encapsulado muestra una migración ácida relativamente baja.

Experimento II

[0052] La estabilidad del malato monosódico y la influencia estabilizante del malato monosódico en una mezcla de recubrimiento ácido que comprende además un ácido higroscópico como ácido láctico se demuestra en el siguiente experimento dirigido a la migración de ácidos higroscópicos a caramelos blandos.

[0053] De la misma manera que en el experimento anterior, se hicieron los geles a base de gelatina.

[0054] Se rociaron 0.25 gramos de una composición de recubrimiento ácido sobre los geles. La composición de recubrimiento ácido consiste en PURAC Powder® 55 y malato monosódico, que se hizo de una manera similar a la descrita en el experimento I. Se utilizaron dos proporciones diferentes basadas en peso: una proporción de malato /monosódico PP55 de 70/30 % en peso y una proporción 50:50.

[0055] Los tubos con los geles recubiertos con ácido se cerraron con tapas de caucho y se almacenaron a 20° C/ 60% H.R. Y a 35° C/ 70% H.R..

[0056] Las siguientes tablas muestran la migración ácida de los geles a base de gelatina tras su almacenamiento. Los resultados son el promedio de muestras por duplicado.

Tabla 2.1: migración ácida a geles a base de gelatina (A_w (la actividad hídrica a 20° C) de los geles es de 0.764, condiciones de almacenamiento 20° C/ 60% H.R.)

Ácido	Migración en mm después de un tiempo en días						
	0	3	6	9	12	16	21
PP55	0	0.0	1.0	2.5	2.3	2.5	2.5
Malato monosódico	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Proporción 70:30	0	0.0	1.0	1.8	1.8	2.3	2.3
Proporción 50:50	0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.3	1.3

Tabla 2.2: migración ácida a geles a base de gelatina (A_w del gel 0.764, condiciones de almacenamiento 35° C/ 70% H.R.)

Ácido	Migración en mm después de un tiempo en días						
	0	3	6	9	12	16	21
PP55	0	2	2	4	3.5	4	5.5
Malato monosódico	0	0	0	0	0	0	0
70:30	0	0	2	2	2.75	3	3.25
50:50	0	0	0	3	2.25	3	3

[0057] Los resultados demuestran la elevada higroscopicidad de PP55 a diferencia de la estabilidad del recubrimiento ácido que comprende el 100% de malato monosódico. La migración de los ácidos a los geles se puede disminuir mediante la adición de malato monosódico al recubrimiento ácido como se demuestra por el grado inferior de migración que se midió.

Experimento III

[0058] La estabilidad del malato monosódico con respecto a la absorción de humedad del entorno y la influencia estabilizante del malato monosódico en una mezcla de recubrimiento ácido que comprende además un ácido higroscópico como ácido láctico también se midió utilizando la técnica comúnmente conocida de Sorción de Vapor Dinámica (SVD).

[0059] La Tabla 3.1 siguiente muestra la composición de las mezclas que se analizaron.

[0060] Las usadas fueron PURAC Powder® 55 (PP55) y PURAC Powder® 60 (PP60) de PURAC Biochem BV y malato monosódico hechos de una manera similar a la descrita en el Experimento I.

Tabla 3.1. Muestras de composiciones (los porcentajes están basados en peso)

Muestra	PP60 (% en peso)	PP55 (% en peso)	Malato monosódico (% en peso)
1	-	-	100

2	50	-	50
3	-	50	50
4	70	-	30
5	30	-	70

[0061] La Tabla 3.2. muestra los resultados. Los resultados en la parte de "Sorción" de la curva SVD demuestran que el malato monosódico es muy estable: no absorbe nada de agua.

5 [0062] También se ha demostrado que con una concentración más alta de malato monosódico presente en la mezcla de recubrimiento ácido que comprende además un ácido higroscópico, la estabilidad de la mezcla aumenta dando como resultado una reducción del índice y la cantidad de absorción de humedad. La presencia de malato monosódico influye así positivamente el tiempo de conservación de caramelos duros y blandos con respecto tanto a la apariencia del caramelo como a la sensación de sabor del caramelo.

10

Tabla 3.2 Resultados del análisis SVD

H.R. (%)	Cambio en la masa de muestra 1 (%)	Cambio en la masa de muestra 2 (%)	Cambio en la masa de muestra 3 (%)	Cambio en la masa de muestra 4 (%)	Cambio en la masa de muestra 5 (%)
Inicio del experimento (parte de sorción)	0.0	0.7	0.2	0.7	1.6
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
20	0.0	0.2	0.0	0.3	0.1
30	0.0	0.3	0.0	0.6	0.2
40	0.0	0.6	0.0	0.9	0.3
50	-0.1	0.9	0.1	1.4	0.4
60	-0.1	1.4	0.1	2.0	0.7
70	-0.2	2.5	0.4	3.7	1.7
80	-0.1	23.9	12.7	31.2	16.2
90	-0.1	56.3	52.5	69.3	42.,7

Experimento IV

15

[0063] Los caramelos blandos recubiertos con ácido que comprende malato monosódico o malato monosódico en combinación con PP55 se analizaron en sabor por un panel de sabor. Dos tipos diferentes de caramelos blandos se trataron con ácido: caramelos a base de almidón y caramelos a base de gelatina. Los caramelos a base de almidón fueron recubiertos con 8.2% y 40 % en peso de polvo ácido en otro azúcar que comprende una composición de recubrimiento ácido. La composición de recubrimiento ácido para los caramelos a base de gelatina contenía 8.2 % en peso de ácido.

20

[0064] Parte de los caramelos se almacenó directamente en un congelador después de la finalización del proceso de recubrimiento ácido (t=0). Los otros caramelos fueron almacenados durante tres meses. Los caramelos blandos con 8.2 % en peso de ácido en la mezcla de recubrimiento fueron conservados durante tres meses adicionales en almacenamiento.

25

[0065] Se utilizaron los siguientes materiales:

30

- Malato monosódico (M.S.M.); el producto se fabrica según el método descrito a continuación usando ácido málico (de Chemproha/Brenntag, en forma cristalina) y 50% de hidróxido sódico (de Chemproha/Brenntag) y agua desmineralizada
- PURAC Powder® 55 de PURAC Biochem BV (PP55)
- Caramelo blando a base de gelatina
- Caramelo blando a base de almidón
- Azúcar de recubrimiento y azúcar fina extra

35

[0066] El malato monosódico se fabricó mediante cristalización como se describe a continuación:

40

Se añadieron 90 kg de ácido málico a 86 kg de agua desmineralizada en una batidora a una temperatura de 20 a 30° C mientras se removía la solución. Se utilizó vapor para disolver todo el ácido málico. Aproximadamente el 53.7 % en peso de la solución de hidróxido sódico se añadió al mezclador. La temperatura aumentó hasta

aproximadamente 80° C. La solución se dejó enfriar durante toda la noche a temperatura ambiente durante la que se formaron los cristales de malato monosódico. Los cristales se separaron del líquido madre mediante centrifugadora y posteriormente se secaron durante aproximadamente tres horas en un horno a 60° C.

5 [0067] Los caramelos blandos fueron recubiertos con ácido según los procesos de recubrimiento ácido comúnmente conocidos en los que se utiliza vapor seco para humedecer los caramelos antes de la pulverización de la composición de recubrimiento ácido sobre los caramelos. Se utilizan cantidades equitativas de 'azúcar extra fina' y 'azúcar de recubrimiento'. Las composiciones de recubrimiento ácido comprendían además las siguientes proporciones diferentes basadas en peso de malato monosódico y PURAC Powder® 55 (P55):

10

1. 100 % en peso de PP55
2. 70:30 % en peso de PP55:malato monosódico
3. 50:50 % en peso de PP55:malato monosódico
4. 30:70 % en peso de PP55:malato monosódico

15

5. 100 % en peso de malato monosódico

[0068] Directamente después de la producción, una parte de los caramelos se congeló para prevenir o parar cualquier migración ácida y para tener una referencia representativa a t=0. Los otros caramelos fueron almacenados a temperatura ambiente en una bolsa cerrada.

20

[0069] Los caramelos fueron evaluados en sabor por panelistas entrenados en los mismos gustos básicos en agua. Los caramelos a t=0 fueron comparados en sabor con los caramelos tras tres meses de almacenamiento (t=3) y tras seis meses después del almacenamiento (t=6). El programa de software Compusense, que es una herramienta comúnmente muy usada para evaluaciones sensoriales como se conoce por el experto en la técnica, fue usado para desempeñar la prueba y analizar los resultados. El sabor se expresa en valores clasificados de 1 (menor) a 5 (mayor) acidez para los caramelos que fueron almacenados durante tres meses y una clasificación de 0 (no ácido) a 10 (muy ácido) para los caramelos que fueron almacenados durante 6 meses.

25

[0070] La Tabla 4.1 muestra los resultados medios de la diferencia observada en sabor de los caramelos a t=0 y los caramelos tras tres meses de almacenamiento. La columna 2 de la tabla muestra la proporción basada en peso de PP55 a malato monosódico (MSM) que fue usada en los recubrimientos ácidos de los caramelos. La columna 3 presenta el número de panelistas que seleccionaron los caramelos "frescos" a t=0 siendo los caramelos de degustación más ácidos en comparación con los caramelos que fueron almacenadas durante tres meses.

30

35 Tabla 4.1: prueba de comparación de sabor de t=0 frente a t=3 meses 'de antigüedad' de los caramelos

Tipo de caramelo	PP55: MSM	No. de panelistas t= 0 más ácido
Gusanos ácidos, 8.2% de ácido en el recubrimiento	100:0	10 de 11
	70:30	9 de 9
	50:50	11 de 11
	30:70	6 de 9
	0:100	6 de 11
Surtido de gominolas ácidas, 8.2% de ácido en el recubrimiento	100:0	10 de 11
	70:30	10 de 10
	50:50	8 de 11
	30:70	8 de 10
	0:100	5 de 11

40

[0071] Como se puede observar en la tabla anterior, la mayoría de los panelistas percibieron que los caramelos recubiertos con ácido que comprenden solamente PP55 como componente ácido tenían un sabor considerablemente menos ácido tras tres meses de almacenamiento en comparación con los mismos caramelos a t=0. La explicación se puede encontrar en la humedad absorbida por el ácido láctico higroscópico de PP55 y que tiene, en consecuencia, un efecto de dilución con respecto al sabor ácido de los caramelos.

45

[0072] En el caso de un caramelo solamente con malato monosódico como componente ácido en la composición de recubrimiento ácido, menos panelistas encontraron los caramelos a t=0 los más ácidos que los caramelos que fueron almacenados durante tres meses. Aparentemente, la presencia de malato monosódico en el recubrimiento ácido previene o estabiliza la comprensión de humedad del entorno y, así, la sensación de sabor se mantiene comparable tras tres meses de almacenamiento al sabor de los caramelos frescos a t=0.

50

[0073] La tabla 4.2 muestra los resultados medios de la diferencia observada en el sabor de los caramelos frescos a t=0 y los caramelos tras seis meses de almacenamiento.

Tabla 4.2: Resultados de la prueba de sabor de t=0 frente a t=6 meses de 'antigüedad' de los caramelos

ES 2 548 003 T3

Tipo de caramelo	PP55: MSM.	Panelistas seleccionados t= 0 como lo más ácido	Valor a escala t= 0	Valor a escala t=6
Gusanos ácidos, 8.2% de ácido en el recubrimiento	100:0	8 de 8	8.6	5.5
	70:30	9 de 11	6.6	4.7
	50:50	8 de 8	6.7	3.1
	30:70	9 de 10	6.4	4.6
	0:100	5 de 8	6	5.5
Surtido de gominolas ácidas, 8.2% de ácido en el recubrimiento	100:0	9 de 10	7.2	4.6
	70:30	9 de 9	7.1	3.8
	50:50	8 de 8	6.7	3.8
	30:70	9 de 9	6.2	4.6
	0:100	6 de 10	5.1	4.6

5 [0074] Los resultados muestran que los caramelos que comprenden ácido láctico en forma de PP55 en el recubrimiento ácido han perdido significativamente su sabor ácido tras seis meses de almacenamiento. La presencia de malato monosódico es mucho más capaz de prevenir esta pérdida en el sabor y muestra un efecto estabilizante cuando se mira el sabor expresado en una escala de clasificación de 0 a 10. Esta clasificación muestra una diferencia reducida en el sabor entre los caramelos frescos y los almacenados, ya que hay más malato monosódico presente en el recubrimiento ácido. En cambio, los caramelos con un recubrimiento ácido que comprende azúcar y solamente malato monosódico tienen un sabor ácido similar tras seis meses de almacenamiento en comparación con los caramelos frescos.

10

REVINDICACIONES

- 5 1. Composición de recubrimiento ácido en polvo que comprende ácido policarboxílico parcialmente neutralizado seleccionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, y mezclas derivadas y al menos uno de un azúcar y un edulcorante.
2. Composición según la reivindicación 1 que comprende de 1 a 45 % en peso de un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado, donde la proporción en peso de azúcar y/o edulcorante : ácido es de 99:1 a 55:45.
- 10 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad de azúcar y/o edulcorante es de 5 a 99 % en peso de la composición.
- 15 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho ácido policarboxílico parcialmente neutralizado es malato de hidrógeno de potasio o de sodio o una mono o disal de ácido cítrico.
5. Composición según cualquiera las reivindicaciones precedentes, que comprende además ácido láctico y/o lactato de calcio.
- 20 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además ácido fumárico y/o ácido málico recubierto.
- 25 7. Método de recubrimiento ácido para productos de confitería, donde dichos productos se ponen en contacto con vapor seco o una solución caliente de un agente adherente después de lo cual los productos humedecidos se ponen en contacto con la composición de recubrimiento ácido de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
8. Productos de confitería recubiertos con ácido que tienen un recubrimiento ácido que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
- 30 9. Productos de confitería recubiertos con ácido según la reivindicación 8, donde dichos productos de confitería son caramelos duros o blandos.