

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 200**

51 Int. Cl.:

A23G 3/54	(2006.01)
A23G 4/20	(2006.01)
A23G 4/06	(2006.01)
A23G 1/54	(2006.01)
A23G 1/32	(2006.01)
A23G 3/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2008 PCT/EP2008/005926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09015791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2008 E 08784899 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2185002**

54 Título: **Productos mejorados de confitería y proceso para obtenerlos**

30 Prioridad:

31.07.2007 US 831674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2017

73 Titular/es:

**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT (100.0%)
MAXIMILIANSTRASSE 10
68165 MANNHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**HAUSMANN, STEPHAN;
DÖRR, TILLMANN;
KOWALCZYK, JÖRG;
KLISS, RAINER;
POTH, TILO;
NFISSI, BADR y
SCHIRLITZ, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 634 200 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

Productos mejorados de confitería y proceso para obtenerlos

5 La presente invención se relaciona con aglomerados que comprenden un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar, productos de confitería que comprenden dicho aglomerado y procesos para obtener dichos aglomerados.

10 Debido a la siempre creciente demanda de los consumidores por productos de confitería, que no sólo atraen por su sabor sino también debido a beneficios funcionales, se desarrollan más productos de confitería, y más innovadores.

15 Entre ellos están en particular aquellos que suministran algunos efectos de salud al consumidor, tales como productos de confitería libres de azúcar, que son acariogénicos y adecuados para consumidores que sufren de diabetes. Por ejemplo en los documentos DE 195 32 395 C2 o DE 196 39 342 C2 se divulgan los productos de confitería libres de azúcar de este tipo. Numerosos documentos adicionales describen comestibles, en particular gomas de mascar y caramelos, que son preparados con constituyentes sin azúcar, tales como alcoholes de azúcar, y debido a la ausencia de sacarosa suministran algunos efectos de salud.

20 Sin embargo, aunque estos productos no deterioran la salud, en particular la salud de los dientes, sería ventajoso suministrar confitería, que incluso promoviera la salud del consumidor. Con este objeto, el documento WO 2004/028262 describe el uso de gomas de mascar que están recubiertas y en las que en por lo menos una de dichas capas de recubrimiento está presente una sal de calcio ligeramente soluble en agua o una mezcla de tal sal de calcio con un componente adicional. Se dice que tal goma de mascar promueve la remineralización del material de los dientes, que significa compensar la pérdida de minerales en el material de los dientes. Además se dice que
25 dicho material permite un denominado proceso de neomineralización, que conduce a una formación de material biomimético.

30 El documento US 2006/034975 A1 divulga una goma de mascar que comprende un material de recubrimiento que comprende un compuesto de una sal de calcio ligeramente soluble en agua.

El documento US 2005/008582 A1 divulga que pueden prepararse composiciones de confitería masticables, mediante el uso de alcoholes de azúcar, por ejemplo sorbitol o manitol, y mediante el uso de sales de calcio.

35 El documento US 5,645,853 se relaciona con composiciones de goma de mascar y métodos para su uso, que son útiles para remineralizar el esmalte dental subsuperficial, cuyas composiciones de goma de mascar contienen sales de calcio y fosfato.

40 Sin embargo, la eficiencia del proceso de neomineralización suministrado por dichas gomas de mascar, se da sólo en una cierta extensión. Por ello, es un objeto de la presente invención suministrar productos que sean por naturaleza de confitería, pero que adicionalmente suministren efectos benéficos para la salud, en particular suministren un proceso mejorado de remineralización y neomineralización de los dientes.

45 La presente invención soluciona dicho problema mediante el suministro de un aglomerado que comprende un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar, en el que el material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende una sal de calcio y un componente de hidrocoloide, en el que el aglomerado comprende 0.05 a 5.0 % en peso del material compuesto de hidrocoloide de calcio, basado en el peso seco del aglomerado, en el que el aglomerado comprende el por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, en las que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , y en el que el aglomerado es preparado mediante un proceso que comprende a) el suministro de un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, en las que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , b) distribución del material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar, en un lecho fluido bajo condiciones adecuadas para aglomerarlo y en el que en una primera fase del paso b), el por lo menos un alcohol de azúcar es distribuido en el lecho fluido y en una segunda fase el material compuesto de hidrocoloide de calcio es atomizado bajo presión dentro del lecho fluido, y en el que los aglomerados
50 producidos por los anteriores pasos a) y b) de proceso, exhiben una distribución homogénea del por lo menos un alcohol de azúcar, la sal de calcio y el componente de hidrocoloide, a través de dichos aglomerados, y en el que dichos aglomerados tienen un diámetro de 63 a 1000 μm . La presente invención también soluciona este problema mediante el suministro de procesos para obtener dicho aglomerado y productos de confitería que comprenden dicho aglomerado o están hechos de él.

60 De manera sorprendente se pudo encontrar que los productos de confitería que comprenden los aglomerados ventajosos de la presente invención no sólo suministran beneficios considerables para la salud, entre otros preservando y promoviendo la salud dental, sino también muestran un perfil organoléptico y sensorial muy favorable.

65 Los productos que comprenden los aglomerados de la presente invención despliegan de manera sorprendente una distribución extremadamente homogénea de sus constituyentes, es decir el componente de alcohol de azúcar, en

particular el componente de sal de calcio y el componente de hidrocoloide, lo cual mejora la suavidad de la superficie, la textura del producto como un todo y la aceptación por parte del consumidor. Con máxima ventaja, la sal de calcio, en particular el material compuesto de hidrocoloide de calcio, está distribuido de manera muy homogénea y fina en el aglomerado y en particular en productos que contienen dicho aglomerado o que están hechos de él, lo cual a su vez permite una elevada densidad y aplicación homogénea de dicho material compuesto al consumidor, en particular sus dientes y otros órganos orales. Así, la presente invención conduce a una mejor dispersión de los componentes de calcio y habilita una liberación mejorada, en particular más constante y rápida de sus componentes de calcio. Evidentemente, esto es debido a la formación de los aglomerados desarrollados actualmente los cuales, debido a la combinación íntima y no separable del por lo menos un alcohol de azúcar y el material compuesto de hidrocoloide de calcio, suministran una contribución estructural específica a dichos productos.

Así, preferiblemente, la identidad de los aglomerados presentes puede ser reconocida mediante microscopía de luz y barrido de electrones, en particular mediante espectroscopia de rayos X que dispersa energía (EDX) con simultáneo levantamiento de mapa específico de sitios de los elementos, en particular calcio y fósforo.

En una realización particularmente preferida, la existencia de los aglomerados presentes en los productos de la presente invención puede ser reconocida mediante microscopía de luz y barrido de electrones, en particular mediante espectroscopia de rayos X que dispersa energía (EDX) sobre muestras incrustadas con los productos de confitería.

Por adición de los aglomerados presentes que comprenden la sal de calcio preferiblemente ligeramente soluble en agua en forma de sus compuestos, pueden formarse nuevas capas de un material biométrico sobre el diente. Este material es química y estructuralmente muy similar al tejido duro natural del diente. Por eso, no sólo compensa el contenido mineral de regiones deficientes en calcio y fosfato (lesiones) con su estructura cristalina todavía en sitio (remineralización común de los dientes), sino que también forma nuevo material, que se adhiere al diente y es similar a la dentina en su nanoestructura (neomineralización de dientes). En el presente contexto, la remineralización es la redeposición de iones en el material del diente, esto es el relleno de lesiones deficientes de iones dentro del tejido duro existente, tal como esmalte y dentina. Esta nueva formación de material biométrico es denominada en lo sucesivo neomineralización. En el contexto de la presente invención, el término mineralización comprende no sólo la remineralización sino también la neomineralización.

En el contexto de la presente invención, los materiales compuestos son compuestos que comprenden una sal de calcio, preferiblemente una sal de calcio ligeramente soluble en agua, y por lo menos otro componente, es decir el material de hidrocoloide, cuyo material compuesto aparece microscópicamente heterogéneo pero macroscópicamente homogéneo.

Los aglomerados de por lo menos un alcohol de azúcar con los compuestos de sales de calcio, preferiblemente ligeramente solubles en agua, con componentes de hidrocoloide, preferiblemente componentes de proteína, adicionalmente a la remineralización del diente, son capaces de reducir la extensión de daños relativamente grandes en la dentina del diente y/o esmalte del diente, por la formación de cristales completamente nuevos.

En la formación natural de tejido calcificado, por ejemplo material de diente, una matriz de proteína causa la deposición ordenada de hidroxapatita en el diente o el hueso, matriz de proteína que en el caso de la dentina consiste príncipe en colágeno y también otras proteínas. Con los aglomerados presentes que comprenden los compuestos de la sal de calcio, preferiblemente ligeramente soluble, e hidrocoloides, la neomineralización procede de manera similar a la biomineralización y esto conduce a un efecto particularmente benéfico sobre la salud del diente.

En el contexto de la presente invención, un aglomerado es un producto obtenido mediante un proceso de aglomeración. Un proceso de aglomeración es un proceso de combinación física de por lo menos dos sustancias diferentes, de manera que no pueden ser ya divididas por pasos de separación física, tal como centrifugación, cribado, sedimentación, etc.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, los aglomerados son pequeños cristales de un alcohol de azúcar molido, combinados con un material compuesto de hidrocoloide de calcio. Tales aglomerados suministran un perfil superior, en particular homogéneo y uniforme de desintegración y disolución, en particular respecto a su componente de calcio. El material compuesto de hidrocoloide de calcio funciona a este respecto como un aglutinante de las partículas de alcohol de azúcar.

De acuerdo con la presente invención, un aglomerado es un producto que ha sido obtenido mediante el uso de un proceso de aglomeración en un lecho fluidizado, en particular usando un aglomerador de lecho fluidizado. Un proceso de aglomeración en lecho fluidizado se caracteriza por distribuir las dos sustancias que van a ser aglomeradas en un lecho de fluidización, en particular en una corriente de un líquido o un gas, en particular aire, que fluidiza las sustancias y las somete a condiciones para producir un aglomerado. En una realización particularmente preferida, el aglomerado de la presente invención es preparado mediante atomización del material compuesto de hidrocoloide de calcio en forma de una dispersión acuosa y el por lo menos un alcohol de azúcar en forma seca y en

polvo en una corriente de aire de fluidización, con lo cual las dos sustancias pueden ser atomizadas simultáneamente o una después de la otra, es decir primero el por lo menos un alcohol de azúcar y luego la dispersión acuosa o primero la dispersión acuosa y luego el por lo menos un alcohol de azúcar.

5 En una realización preferida de la presente invención, el alcohol de azúcar es seleccionado del grupo que consiste en isomalt, isomalt GS, 1,1-GPM (1-O- α -D-glucopiranosil-D-manitol), 1,6-GPS (6-O- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol), 1,1-GPS (1-O- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol), una mezcla de 1,1-GPS, 1,1-GPM y 1,6-GPS, xilitol, lactitol, manitol, jarabe de maltitol, maltitol, sorbitol y eritritol.

10 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el alcohol de azúcar usado está en la forma de partículas que tienen un diámetro inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 μm , en particular en el que 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 50 μm .

15 En el contexto de la presente invención isomalt GS es una mezcla de 1,6-GPS y 1,1-GPM en una relación de 71 a 79% 1,6-GPS y 21 a 29% 1,1-GPM, preferiblemente 75% 1,6-GPS a 25% 1,1-GPM. Isomalt es una mezcla de 43 a 57% 1,6-GPS y 43 a 57% 1,1-GPM, preferiblemente una mezcla 1:1 (valores dados en % en peso sobre materia seca).

20 En una realización adicional preferida de la presente invención, el alcohol de azúcar usado es un isomalt molido, en particular un isomalt molido, en el que las partículas de isomalt molido tienen un diámetro inferior a 100 μm (PF), preferiblemente inferior a 50 μm (PA).

25 En una realización preferida de la presente invención, el aglomerado comprende el por lo menos un alcohol de azúcar, en particular isomalt o isomalt GS, en forma de partículas, en las que 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 μm .

30 En una realización particularmente preferida, el alcohol de azúcar usado, en particular isomalt o isomalt GS es usado en forma de partículas, en las que todas o por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 μm . En una realización preferida, estas partículas conducen a una distribución uniforme y homogénea, particularmente preferida, del componente de calcio, eso significa las sales de calcio, a través del aglomerado completo, incluyendo su centro y superficie. Así, en esta realización preferida, el uso de las partículas de isomalt o isomalt GS que tienen un diámetro inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 μm , conduce a una distribución tridimensional, homogénea y uniforme, sin la formación de agrupaciones locales o concentraciones más altas del componente de calcio, por ejemplo sobre la superficie del aglomerado.

35 De acuerdo con la presente invención, las partículas de alcohol de azúcar están distribuidas de manera homogénea en el aglomerado.

40 En una realización preferida, el aglomerado comprende la sal de calcio en forma de partículas de dicha sal de calcio, que tienen un diámetro inferior a 1000 nm, preferiblemente en las que por lo menos 90% de dichas partículas sin un diámetro inferior a 1000 nm.

45 En una realización adicional preferida, la sal de calcio es usada en forma de cristalitas o en forma de partículas se comprenden una multitud de cristalitas o partículas, donde las partículas tienen un promedio de diámetro de partícula inferior a 1000 nm, preferiblemente inferior a 300 nm, y en el que las partículas tienen preferiblemente forma de barra o plaqueta, en particular forma de plaqueta.

50 En una realización adicional preferida, una cristalita individual de la sal de calcio tiene un ancho de 2 a 50 nm y una longitud de 10 a 150 nm, preferiblemente un ancho de 2 a 15 nm y una longitud de 10 a 50 nm, preferiblemente un ancho de 3 a 11 nm y una longitud de 15 a 25 nm.

En una realización adicional preferida, la sal de calcio tiene un promedio de diámetro de partícula inferior a 1000, preferiblemente inferior a 300 nm.

55 En una realización adicional preferida, las partículas de sal de calcio usada tienen una forma similar a plaquetas y una longitud de 10 a 150 nm y un ancho de 5 a 150 nm.

En una realización adicional preferida, las partículas de la sal de calcio tienen una relación de longitud a ancho de 1 a 4, preferiblemente 1 a 3, con máxima preferencia 1 a 2.

60 En una realización adicional preferida de la presente invención, las partículas de la sal de calcio tienen un tamaño de 0,1 x 10 a 15 m^2 a 90 x 10 a 15 m^2 , preferiblemente 0,5 x 10 a 15 m^2 a 50 x 10 a 15 m^2 , preferiblemente 1,0 x 10 a 15 m^2 a 30 x 10 a 15 m^2 , en particular 1,5 x 10 a 15 m^2 a 15 x 10 a 15 m^2 .

Como se describe aquí, el tamaño de partícula es medido mediante Microscopía de Barrido de Electrones (SEM) y Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM) u otras técnicas ópticas o de discriminación, por ejemplo usando un contador coulter.

- 5 En una realización preferida, las partículas de dicha sal de calcio tienen un diámetro de 5 a 300 nm, en el que preferiblemente por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro de 5 a 300 nm.

En una realización preferida de la presente invención, la sal de calcio es una sal de calcio ligeramente soluble en agua, preferiblemente como cristales en forma de barra y plaqueta.

- 10 Sal de calcio ligeramente soluble en agua se refiere a sales que, a 20°C, son solubles en agua en menos de 0.1 en peso (1g/l).

- 15 De acuerdo con una realización preferida, la sal de calcio, preferiblemente ligeramente soluble en agua, tiene un tamaño de partícula o finura de partícula inferior a 1000 nm. En el contexto de la presente invención, la finura de partícula es el diámetro de las partículas en la dirección de su longitud más grande. La finura promedio de tamaño de partícula se relaciona con valor promedio en volumen.

- 20 De acuerdo con una realización preferida, la sal de calcio, preferiblemente la sal de calcio ligeramente soluble en agua tiene un tamaño de partícula o finura de partícula de 5 a 300 nm, en particular 5 a 100 nm. Una ventaja de estos tamaños de partícula o finuras de partícula especialmente bajos, es que estas partículas primarias exhiben una notablemente efectiva remineralización de los dientes y, además, tienen la capacidad para formar nuevas capas neomineralizadas de material, muy similares al tejido duro del diente.

- 25 De acuerdo con una realización particularmente preferida, las sales de calcio tienen una forma elongada, en particular una forma similar a barra o plaqueta. Esto tiene como ventaja particular que son muy similares en forma a las apatitas biológicas, por ejemplo las apatitas del hueso o apatitas de la dentina, y por ello tienen una capacidad notablemente buena para la remineralización y neomineralización.

- 30 En una realización preferida de la presente invención, las partículas de dicha sal de calcio tienen un diámetro de 20 a 70 nm, preferiblemente 20 a 30 nm, preferiblemente en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro de 20 a 70 nm, preferiblemente 20 a 30 nm.

- 35 Las sales preferidas de calcio para la presente invención son hidroxifosfato de calcio ($\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$) o hidroxiapatita, fluorofosfatos de calcio ($\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$) o fluorapatita, hidroxiapatita dopada con flúor de la composición $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ y fluoruro de calcio (CaF_2) o fluorita o fluoroespato, y también otros fosfatos de calcio tales como fosfato de di-, tri- o tetracalcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), oxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) o hidroxiapatita no estequiométrica $\text{Ca}_{5-1/2(x+y)}(\text{PO}_4)_{3x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{1-y}$. También se prefiere apatita no estequiométrica que contiene carbonato por ejemplo $\text{Ca}_{5-1/2(x+y+z)}(\text{PO}_4)_{3-x-z}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_{1-y}$, hidrogenofosfato de calcio, por ejemplo $\text{CaH}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y fosfato de octacalcio, por ejemplo $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- 40 En una realización preferida de la presente invención, la sal de calcio es seleccionada del grupo que consiste en apatita, hidroxiapatita, fluoroapatita, hidroxiapatita dopada con flúor, apatita no estequiométrica que contiene carbonato, carbonato apatita y fluoroapatita carbonatada.

- 45 Los materiales compuestos de hidrocoloide de calcio preferidos al máximo de la presente invención son particularmente aquellos que comprenden sales de calcio ligeramente solubles finamente divididas, preferiblemente nanopartículas de hidroxiapatita, que tienen una morfología cristalina claramente discernible, cuya finura de partícula está por ello en el intervalo de 5 a 300 nm y proteínas, productos hidrolizados de proteína o derivados de ellos
50 finamente divididos forman una estructura espacial de tal manera que las sales de calcio finamente divididas descansan en la estructura de la proteína y reproducen esta de manera cuasi espacial. Los materiales compuestos que consisten en tales sales de calcio preferiblemente nanoparticuladas adecuadas y componentes de proteína conducen a una particularmente buena mineralización de los dientes, por consumo de productos que contienen
55 aglomerados de alcohol de azúcar de ellos.

- Las sales de calcio ligeramente solubles en agua pueden añadir a la proteína cadenas de manera particularmente rápida, en forma de barra. Esto conduce a una cohesión marcadamente mejorada al material compuesto. Los minerales que son adecuados en particular aquí son partículas primarias que tienen una finura de partícula de 5 a 300 nm, y preferiblemente 5 a 100 nm, dado que estas cristalitas particularmente pequeñas son muy similares a la
60 forma de las apatitas biológicas y, debido a su tamaño pequeño, pueden añadirse también todavía mejor a las cadenas de proteína. Como un resultado, estos compuestos conducen a una mineralización particularmente efectiva del diente.

- Una sal de calcio preferida de la presente invención es una sal de calcio ligeramente soluble en agua finamente dividida que es seleccionada de hidroxiapatita, apatita no estequiométrica que contiene carbonato, fluoroapatita, hidroxiapatita dopada con flúor y mezclas de ellas.

En una realización preferida de la presente invención, el componente de hidrocoloide es un componente de proteína.

En una realización preferida de la presente invención, los materiales de hidrocoloide, en particular componente de proteína son adsorbidos a la superficie de las sales de calcio, como un resultado de lo cual se forma un material compuesto del material de hidrocoloide, preferiblemente componente de proteína, y la sal de calcio, preferiblemente sal de calcio ligeramente soluble en agua. En los compuestos actuales, las partículas primarias de las sales de calcio están asociadas a la columna vertebral del hidrocoloide, en particular componente de proteína. En particular, por medio del coloide adsorbido, preferiblemente proteína, se previene también la coagulación del componente y aglomeración de las sales de calcio y se retarda el crecimiento del cristal. En el caso de mineralización de un diente, y en particular en el caso de neomineralización, es una gran ventaja si no tiene lugar el crecimiento incontrolado del cristal, el cual podría formar una estructura de cristal suelto. Por medio de la columna vertebral de proteína, el crecimiento del cristal puede ocurrir de manera controlada. Así, se forma una estructura particularmente cerrada y sólida de cristal.

El componente de proteína presente preferiblemente en el compuesto es seleccionado en particular de proteínas, productos de degradación de proteína y derivados de proteínas o productos de degradación de proteína.

Los componentes preferidos de proteína son todos proteínas independientemente de su origen, por ejemplo proteínas animales, proteínas vegetales o proteínas de microorganismos. Son proteínas animales preferidas, por ejemplo colágeno, fibroina, elastina, queratina y albúmina. Son proteínas de planta preferidas, por ejemplo, productos de trigo y productos de germen de trigo (gluten), proteína de arroz, proteína de soja, proteína de avena, proteína de guisante, proteína de almendra y proteína de patata. Son también adecuadas proteínas de célula individual, por ejemplo proteína de levadura o proteínas bacterianas.

Los productos de degradación de proteína son aquellos productos que son obtenibles por degradación hidrolítica, oxidativa o reductora de proteínas insolubles en agua, para dar estructuras de oligopéptido y polipéptido que tienen bajo peso molecular y que tienen una solubilidad mejorada en agua.

La degradación hidrolítica de proteínas insolubles en aguas es el método de degradación más importante; puede ocurrir bajo la influencia catalítica de ácidos, álcalis o enzimas. Aquellos que son más preferiblemente adecuados son, especialmente, aquellos productos de degradación de proteína que no son degradados más de lo que se requiere para alcanzar la solubilidad del agua.

Los productos de hidrólisis de proteína con menor degradación comprenden por ejemplo gelatina que es preferida en el contexto de la presente invención, y que puede tener masas molares en el intervalo de 15 000 a 400 000 D. La gelatina es un polipéptido que es producido principalmente por hidrólisis de colágeno bajo condiciones ácidas o alcalinas. Se da particular preferencia a la gelatina producida bajo condiciones ácidas o fuertemente ácidas o por acción enzimática.

En el contexto de la presente invención, los derivados de proteína y productos de degradación de proteína son proteínas o productos de hidrólisis de proteína modificados químicamente, que son obtenibles, por ejemplo, por acilación de grupos amino libres, por adición de óxido de etileno u óxido de propileno y grupos hidroxilo, amino o carboxilo o por introducción de grupo alquilo en grupos hidroxilo de la proteína o productos de degradación de la proteína o de un hidroxialquilo derivado de ellos, por ejemplo, cloruro de epoxipropiltrimetilamonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio.

En una realización particular preferida, el componente de hidrocoloide es un componente de proteína que es seleccionado del grupo que consiste en gelatina, productos de hidrólisis de ella y caseína y productos de hidrólisis de ella.

La cantidad de los componentes de hidrocoloide, en particular de proteína, en el material compuesto de hidrocoloide de calcio es preferiblemente de 0.1 a 50% en peso, pero preferiblemente de 1.0 a 45% en peso, en particular 20 a 40% en peso, basado en el peso del total de material compuesto de hidrocoloide de calcio. En una realización preferida, la cantidad de componente de hidrocoloide, en particular proteína, en el material compuesto de hidrocoloide de calcio es de 35 a 45%, en particular 40% basado en el peso seco del material compuesto de hidrocoloide de calcio.

En una realización adicional preferida, la cantidad de la sal de calcio en el material compuesto de hidrocoloide de calcio es de 50 a 99,9 % en peso, preferiblemente de 55 a 99 % en peso, preferiblemente de 60 a 80 % en peso, con máxima preferencia de 55 a 65 y en particular 60 % en peso del peso seco del material compuesto de hidrocoloide de calcio.

En una realización particularmente preferida, el material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente 1,0 a 45 % en peso, más preferiblemente 20 a 40 % en peso de componente de hidrocoloide y 50 a 99,9 % en peso, preferiblemente 55 a 99 % en peso y preferiblemente 60 a 80 % en peso de sal de calcio.

ES 2 634 200 T3

- 5 En una realización adicional preferida, el material compuesto de hidrocoloide de calcio, adicionalmente a los dos componentes identificados anteriormente puede comprender otros componentes, es decir los denominados aditivos compuestos, por ejemplo fosfato de calcio en forma amorfa, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 40 % en peso (basada en el peso seco del material compuesto de hidrocoloide de calcio).
- De acuerdo con la presente invención, la cantidad del material compuesto de hidrocoloide de calcio en el aglomerado de la presente invención es de 0,05 a 5,0%, preferiblemente de 0,1 a 2,0%, más preferiblemente de 0,5 a 1,5%, en particular de 0,2 a 2,0 % en peso basado en el peso seco del aglomerado.
- 10 En una realización particularmente preferida, la cantidad del por lo menos un alcohol de azúcar en el aglomerado de la presente invención es de 95,0 a 99,95%, preferiblemente de 98,0 a 99,9%, preferiblemente de 98,5 a 99,5, en particular de 98,0 a 99,8% basado en el peso seco del aglomerado.
- 15 En una realización adicional preferida de la presente invención el aglomerado comprende 0,05 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,1 a 2,0 % en peso, preferiblemente 0,5 a 1,5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2,0 % en peso del material compuesto de hidrocoloide de calcio y 95,0 a 99,95 % en peso, preferiblemente 98,0 a 99,9 % en peso, preferiblemente 98,5 a 99,5 % en peso, preferiblemente 98,0 a 99,8 % en peso del por lo menos un alcohol de azúcar. Preferiblemente, tal aglomerado puede comprender opcionalmente 0,1 a 40 % en peso (basado en el peso seco del aglomerado) de aditivos de aglomerado, como se explica posteriormente.
- 20 En una realización adicional preferida se prevé que el aglomerado, adicionalmente a los dos componentes anteriores, es decir adicionalmente al material compuesto de hidrocoloide de calcio y al por lo menos un alcohol de azúcar, pueda comprender otros componentes, es decir los denominados aditivos de aglomerado, tales como fosfato de calcio en forma amorfa, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 40 % en peso (basado en el peso seco del aglomerado).
- 25 El contenido de agua de los aglomerados es preferiblemente de 1,5 a 6 % en peso, preferiblemente de 2 a 5,5 % en peso, basado en el peso total de los aglomerados.
- 30 En una realización particularmente preferida, los aglomerados de la presente invención tienen un contenido de cenizas (grav., 800°C) de preferiblemente 0,1 a 1 % en peso (basado en peso seco), preferiblemente de 0,1 a 0,7 % en peso.
- 35 En una realización adicional preferida de la presente invención, los aglomerados de la presente invención tienen un contenido total de nitrógeno (KJ) de preferiblemente 0,3 a 1 % en peso, preferiblemente de 0,4 a 0,9 % en peso (basado en peso seco).
- 40 De acuerdo con la presente invención, el aglomerado tiene un diámetro de 63 a 1000 μm , preferiblemente 100 a 800 μm , preferiblemente por lo menos 90% de los aglomerados tiene un diámetro de 63 a 1000 μm , preferiblemente 100 a 800 μm .
- En una realización preferida de la presente invención, el aglomerado tiene un diámetro de 100 a 500 μm , preferiblemente por lo menos 90% de los aglomerados tiene un diámetro de 100 a 500 μm .
- 45 En una realización preferida de la presente invención, por lo menos 60%, por lo menos 70%, por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, en particular por lo menos 95%, preferiblemente por lo menos 99,9% del aglomerado (basado en el peso seco de aglomerado) es el material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar.
- 50 En una realización preferida de la presente invención, los aglomerados de la presente invención tienen una densidad aparente en g/cm^3 de preferiblemente 0,30 a 0,70, preferiblemente de 0,40 a 0,55.
- 55 En una realización adicional preferida de la presente invención, los aglomerados de la presente invención tienen una densidad compactada en g/cm^3 de preferiblemente 0,40 a 0,70, preferiblemente de 0,50 a 0,65.
- En una realización adicional preferida de la presente invención, los aglomerados de la presente invención tienen un ángulo de reposo de preferiblemente 32 a 38°, preferiblemente de 34° a 37°.
- 60 En una realización adicional preferida de la presente invención, los aglomerados de la presente invención tienen una capacidad para fluir (6mm)/tiempo de flujo en s/100 g de 38 a 49 s/100 g, preferiblemente de 39 a 49 s/100 g.
- En una realización adicional preferida, los aglomerados de la presente invención tienen un d' (mm) de preferiblemente 0,20 a 0,45, preferiblemente de 0,30 a 0,45.
- 65 En una realización preferida de la presente invención, la sal de calcio, el material compuesto de hidrocoloide de calcio o ambos son o están cubiertos por uno o más agentes de modificación superficial. Preferiblemente, la sal de

calcio, en particular la sal de calcio finamente dividida, está recubierta con por lo menos un agente de modificación superficial.

5 Por este medio por ejemplo, puede facilitarse la producción de materiales compuestos en aquellos casos en los cuales las sales de calcio en forma de nanopartículas, se dispersan con dificultad. El agente de modificación superficial es absorbido a la superficie de las nanopartículas y cambia de tal manera, que aumenta la capacidad de la sal de calcio para dispersarse y se previene la aglomeración de las nanopartículas.

10 Además, una modificación superficial puede influir en la estructura de los materiales compuestos y también en la carga de componentes adicionales con la sal de calcio en forma de nanopartículas. De esta forma, cuando se usan los materiales compuestos en procesos de mineralización, es posible afectar la velocidad de curso del proceso de mineralización.

15 En el contexto de la presente invención, los agentes de modificación superficial son sustancias que se adhieren físicamente a la superficie de las partículas finamente divididas, pero no reaccionan químicamente con éstas. Las moléculas individuales de los agentes de modificación superficial que se adsorben o unen a la superficie, están esencialmente libres de enlaces intermoleculares. Se entiende por agentes de modificación superficial, en particular, dispersantes. Los dispersantes son conocidos por aquellos expertos en la técnica, bajo los términos tensioactivos y coloides protectores. En el documento DE 198 58 662 A1 se divulgan tensioactivos o coloides poliméricos protectores adecuados.

20 La presente invención se relaciona también con un producto de confitería, o preferiblemente un recubrimiento del mismo, que comprende los aglomerados presentes y que es una goma de mascar, un caramelo duro, un caramelo blando, un producto de chocolate, un caramelo de leche, una goma, un malvavisco, un turrón, una pastilla, una bolita, un dulce de azúcar, un fundente, una jalea o un comprimido. Los productos de la presente invención suministran una liberación superior, homogénea y uniforme de sus componentes de calcio, que a su vez permite cerrar los túbulos de dentina de los dientes del consumidor, de una manera mejorada. De acuerdo con ello, los productos de la presente invención son particularmente útiles para el tratamiento de dientes sensibles al dolor. En particular, los componentes de calcio están homogéneamente distribuidos a través del producto de confitería, por ejemplo un caramelo duro, o si se aplican en un recubrimiento, a través del recubrimiento. En una realización preferida, la presente invención se relaciona con productos de confitería libres de azúcar o recubrimientos libres de azúcar para productos de confitería, que comprenden los aglomerados presentes.

35 En una realización particularmente preferida de la presente invención se suministra también un producto de confitería, preferiblemente un producto libre de azúcar, que está hecho del aglomerado de la presente invención, preferiblemente hecho sustancialmente de tales aglomerados. En el contexto de la presente invención, un producto de confitería hecho de un aglomerado de la presente invención se refiere a aquellos productos para cuya producción se usan los aglomerados, en particular en los que 0,1 a 100% de las materias primas son los aglomerados, preferiblemente 1 a 100%, más preferiblemente 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 40 60%, 70%, 80%, 90% o 95% a 100% de las materias primas (con base en la sustancia seca del producto).

En una realización particularmente preferida, el producto de confitería comprende el aglomerado en una cantidad de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o preferiblemente 90% a 100% (basado en el peso seco del producto).

45 En una realización adicional preferida, el producto de confitería comprende el aglomerado en una cantidad de 10% a 50%, preferiblemente 10% a 40%, preferiblemente 20% a 35% en peso (basado en el peso seco del producto).

50 En una realización adicional preferida, el producto de confitería comprende el aglomerado en una cantidad de 70% a 99,8%, preferiblemente 80% a 99,6%, más preferiblemente 90% a 99,5% en peso (basado en el peso seco del producto).

55 En una realización adicional preferida, es evidente que dependiendo de la naturaleza específica del producto de confitería que comprende los aglomerados de la presente invención, otros aditivos del producto pueden estar presentes en el producto de confitería o su recubrimiento.

60 Dependiendo de la naturaleza del producto de confitería, comprende 0,05 a 60 % en peso, preferiblemente 0,1 a 60 % en peso, preferiblemente 1 a 50 % en peso, más preferiblemente 1 a 40 % en peso de tales aditivos de producto. Tales aditivos de producto son ingredientes alimentarios y edulcorantes, tales como edulcorantes intensos, gomas base, plastificantes, lubricantes, emulsificantes, componentes de proteína, ingredientes lácteos, componentes de leche, grasa y sustitutos de grasa, grasa vegetal, vitaminas, minerales, ingredientes farmacéuticamente activos, conservantes, aromas, saborizantes tales como menta, mentol, fruta, sabor a fresa, colorantes, TiO₂, ácidos comestibles, tales como ácido cítrico, y fibras dietarias.

65 Se prefiere particularmente que el producto de confitería o, si el producto es un producto recubierto, en particular la cobertura del mismo, comprenda además de los aglomerados de la presente invención, caseína, un componente de caseína, una fosfoproteína, un fosfopéptido o una sal del mismo, en el que dicha fosfoproteína o fosfopéptido

comprende fosfoserina, fosfotreonina, fosfotirosina, fosfohistidina o fosfolisina. Preferiblemente, los productos de confitería o recubrimientos de los mismos comprenden fosfopéptidos de caseína (CPP), en particular fosfoserina, preferiblemente junto con metales di- o trivalentes tales como CaCPP, FeCPP, ZnCPP, fosfato de calcio CPP o fluoruro de calcio CPP.

5 En una realización particularmente preferida, el producto de confitería de la presente invención, en particular una goma de mascar, caramelo duro o blando, o si el producto está recubierto, preferiblemente el recubrimiento del mismo comprende fosfato de calcio amorfo de fosfopéptido de caseína (CPP-ACP), como una sustancia adicional para remineralizar las lesiones subsuperficiales del esmalte en los dientes.

10 En una realización adicional preferida, los presentes productos de confitería o si están recubiertos, preferiblemente el recubrimiento de los mismos, en particular gomas de mascar o caramelos duros, comprenden, CPP-ACP y ácido cítrico, adicionalmente a los aglomerados de la presente invención.

15 En una realización adicional preferida, la presente invención se relaciona con productos de confitería, o en el caso en que los productos de confitería están recubiertos, preferiblemente el recubrimiento de los mismos, que comprenden los aglomerados de la presente invención y un sistema de dos fases que comprende como una fase por lo menos un compuesto de calcio soluble en agua y como otra fase comprende por lo menos un fosfato inorgánico soluble en agua y, opcionalmente por lo menos un compuesto de flúor soluble en agua, en los que, en una
20 realización adicional preferida la sal de calcio soluble en agua puede ser cloruro de calcio o nitrato de calcio.

En una realización adicional preferida, la presente invención se relaciona con productos de confitería, o en el caso en que los productos de confitería están recubiertos, preferiblemente el recubrimiento de los mismos, que comprenden los aglomerados de la presente invención y un complejo que comprende arginina junto con calcio,
25 carbonato y bicarbonato (CaviStat® /SensiStat®).

En una realización adicional preferida de la presente invención, se suministra un producto de confitería o, en el caso en que el productos de confitería un producto recubierto, preferiblemente el recubrimiento del mismo, que comprende adicionalmente a los aglomerados de la presente invención, un agente que elimina la sensibilidad de los
30 nervios, seleccionado del grupo consistente en una sal de potasio, una sal de estroncio, una combinación de iones de zinc o estroncio y mezclas de ellos. Preferiblemente, dichas sales pueden estar asociadas con una composición de disolución controlada, que comprende por lo menos un polímero hinchable en agua o soluble en agua.

En una realización adicional preferida de la presente invención, se suministran productos de confitería, o en el caso en que los productos de confitería sean productos recubiertos, preferiblemente los recubrimientos de ellos, que comprenden adicionalmente a los aglomerados de la presente invención, una enzima modificada que comprende
35 una enzima y por lo menos un dominio polianiónico, por ejemplo ácido poliglutámico, ácido poliaspártico o un ácido policarboxílico, en el que la enzima comprende o está unida de manera covalente a cada uno de dichos dominios polianiónicos.

40 En una realización adicional preferida de la presente invención, se suministra un producto de confitería, o en el caso en que el productos de confitería un producto recubierto, preferiblemente un recubrimiento del mismo, que comprende adicionalmente a los aglomerados de la presente invención, una sal de fosfato de calcio soluble en agua, o una combinación monolítica de sales de fosfato y calcio en un primer vehículo, y adicionalmente un material
45 alcalino y una fuente de ion fluoruro en un segundo vehículo.

En una realización adicional preferida, la presente invención suministra productos de confitería de la presente invención, o si están recubiertos, preferiblemente el recubrimiento de los mismos, en particular gomas de mascar, o caramelos blandos o duros, que adicionalmente a los aglomerados de la presente invención comprenden fosfato de
50 tetracalcio/fosfato de dicalcio.

En una realización adicional preferida de la presente invención, se suministra un producto de confitería, o en caso en que el productos de confitería un producto recubierto, preferiblemente un recubrimiento del mismo, que comprende adicionalmente a los aglomerados de la presente invención, partículas de vidrio bioactivo, en particular partículas de
55 vidrio bioactivo que tienen un tamaño de partícula de $\leq 25 \mu\text{m}$, $\leq 15 \mu\text{m}$, preferiblemente $\leq 10 \mu\text{m}$. El vidrio bioactivo para uso en la presente invención es descrito por ejemplo en "An introduction to Bioceramics", Hench y Wilson, editores, World Scientific, Nueva Jersey, (1993).

En una realización preferida de la presente invención, los productos de confitería incluyen partículas de vidrio bioactivo con una composición como sigue: de 40 a 90% en peso de dióxido de silicio (SiO_2), de 4 a 50% en peso óxido de calcio (CaO), de 1 a 15% en peso óxido de fósforo (P_2O_5) y de 0 a 35% en peso de óxido de sodio (Na_2O). Preferiblemente, el vidrio bioactivo incluye de 40 a 60% en peso de dióxido de silicio (SiO_2), de 10 a 30% en peso de óxido de calcio (CaO), de 2 a 8% en peso de óxido de fósforo (P_2O_5) y de 10 a 30% en peso de óxido de sodio (Na_2O). Los óxidos pueden estar presentes como soluciones sólidas u óxidos mixtos o como una mezcla de óxidos.
60
65

En una realización adicional preferida, en las partículas de vidrio pueden incluirse adicionalmente Al_2O_3 , B_2O_3 , CaF_2 , MgO o K_2O . El intervalo preferido para CaF_2 es de 0 a 25% en peso. El intervalo preferido para B_2O_3 es de 0 a 10% en peso. El intervalo preferido para Al_2O_3 es de aproximadamente 0 a 5% en peso. El intervalo preferido para K_2O es de 0 a 10% en peso. El intervalo preferido para MgO es de 0 a 5% en peso.

5 En una realización particularmente preferida, los productos de confitería de la presente invención comprenden como aditivos de producto edulcorantes intensos que son seleccionados de ciclamato, sacarina, aspartame, glicirricina, neohesperidina-dihidrocalcona, esteviósido, en particular esteviósidos con un elevado contenido de rebaudiósido A, taumatina, monelina, acesulfame, alitame, sucralosa o una mezcla de ellos.

10 De acuerdo con la presente invención, el producto es seleccionado del grupo que consiste en gomas de mascar, un producto de chocolate, un caramelo de leche, un malvavisco, un turrón, una bolita, una pastilla, un dulce de azúcar, un fundente, jalea, goma, comprimidos, caramelos duros y caramelos blandos.

15 En el contexto de la presente invención un caramelo duro y un caramelo hablando son llamados también un bombón duro y un bombón blando.

20 En una realización particularmente preferida, la presente invención suministra productos de confitería, que tienen propiedades organolépticas y sensoriales superiores, que liberan de manera constante y uniforme su contenido de sal de calcio y simultáneamente suministran efectos benéficos para la salud del consumidor. Más probablemente debido a la estructura específica del aglomerado que comprende la combinación de aglomerado del material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar, es posible fabricar productos de confitería, que despliegan una distribución de sus ingredientes extremadamente homogénea, en particular de la sal de calcio y el material hidrocoloide, lo cual a su vez conduce a características favorables.

25 En una realización preferida de la presente invención, se suministra un caramelo duro que comprende los aglomerados de la presente invención o que está hecho de ellos, en particular aglomerados que comprenden un material compuesto de hidrocoloide de calcio e isomalt. En una realización adicional preferida, la presente invención suministra un caramelo duro que comprende aglomerados de la presente invención o que está hecho de ellos, que comprende un material compuesto de hidrocoloide de calcio e isomalt GS. Preferiblemente, en estas dos realizaciones, el componente de hidrocoloide es gelatina y la sal de calcio es apatita. Los caramelos duros de la presente invención, en particular aquellos en los cuales la cantidad del material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar es por lo menos 60%, por lo menos 70%, preferiblemente por lo menos 80%, en particular por lo menos 90%, más preferiblemente por lo menos 95% (% en peso sobre la materia seca del caramelo duro), despliegan una superficie muy suave, una distribución homogénea de la gelatina y en particular de los componentes de calcio y son juzgados por los consumidores como poseedores de un excelente perfil organoléptico y sensorial. Dichos caramelos duros pueden ser preparados mediante mezcla de los aglomerados de la presente invención con los otros ingredientes del caramelo duro que va a ser obtenido, y calentándolos, por ejemplo mediante cocción o extrusión, para obtener un caramelo duro que a continuación es formado y enfriado.

40 En una realización preferida de la presente invención, el producto de confitería es un producto recubierto. En una realización preferida, es una jalea recubierta, una goma recubierta, un producto de chocolate recubierto, un caramelo de leche cubierto, una goma de mascar recubierta, un bombón blando recubierto o un comprimido recubierto.

45 En una realización preferida de la presente invención el aglomerado está contenido en el recubrimiento, preferiblemente está contenido solamente allí.

50 En una realización particularmente preferida de la presente invención se suministra un producto recubierto, en particular un producto recubierto que comprende un bombón blando, un núcleo de comprimido o goma de mascar, en los que el recubrimiento comprende los aglomerados de la presente invención o está hecho de ellos.

55 En una realización particularmente preferida, el recubrimiento de tal bombón blando recubierto comprende los aglomerados de la presente invención o está hecho de ellos en una cantidad de por lo menos 60%, por lo menos 70%, por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, en una realización particularmente preferida a por lo menos 95% (basado en el peso seco del recubrimiento).

60 En una realización particularmente preferida, la presente invención suministra gomas de mascar recubiertas, en las que el recubrimiento comprende el aglomerado de acuerdo con la presente invención o está hecho de él. En una realización particularmente preferida el recubrimiento de tal goma de mascar comprende el aglomerado en una cantidad de por lo menos 60%, por lo menos 70%, por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, de modo particularmente preferido por lo menos 95% del total del recubrimiento (basado en el peso seco del recubrimiento).

65 Tal recubrimiento suministra un recubrimiento organoléptica y sensorialmente superior, que combina rasgos benéficos para la salud y atractivos para el consumidor. Tanto la sal de calcio como el componente de hidrocoloide

están homogénea y uniformemente distribuidos en el recubrimiento. Preferiblemente, el por lo menos un alcohol de azúcar usado en el aglomerado para tal bombón blando o goma de mascar es isomalt o, más preferido isomalt GS.

5 En una realización preferida de la presente invención, se suministra una goma de mascar o un bombón blando recubierto, en los que el recubrimiento comprende por lo menos 2 a 100 capas de recubrimiento.

En una realización adicional preferida, el núcleo de goma de mascar o bombón blando está recubierto por al menos un paso de recubrimiento duro.

10 En una realización adicional preferida de la presente invención, el paso de recubrimiento duro comprende la aplicación de una solución o suspensión, que comprende por lo menos los aglomerados de la presente invención, a los núcleos de goma mascar o bombón blando y el secado de la solución o suspensión aplicadas. En una realización particularmente preferida el secado de la solución o suspensión aplicada es realizado pasando aire sobre los núcleos recubiertos y por ello secándolos con aire, en particular una corriente de aire, preferiblemente a una
15 temperatura de 20 a 80°C:

En una realización adicional preferida, la invención prevé la goma de mascar o bombón blando identificados anteriormente, en la que dicha goma de mascar comprende un núcleo que es cubierto mediante al menos un paso de recubrimiento blando. En una realización particularmente preferida, el paso de recubrimiento blando comprende la aplicación de una solución o suspensión, la cual comprende los ingredientes de recubrimiento, preferiblemente el aglomerado de la presente invención, a los núcleos de goma de mascar o bombón blando y espolvorear a la solución o suspensión aplicada con una sustancia seca y en polvo, en particular un alcohol de azúcar o aglomerado de la presente invención. Así, en una realización preferida, los aglomerados pueden ser añadidos al núcleo en el medio de recubrimiento, o en otra realización preferida en el paso de espolvoreado, o en otra realización preferida
20 en ambos.

En una realización adicional preferida de la presente invención, los productos recubiertos son cubiertos en un proceso de recubrimiento combinado blando y duro, en el que el secado de la solución o suspensión de recubrimiento es logrado mediante secado con aire, particularmente aire con una temperatura de 20 a 80°C, y espolvoreando a la solución o suspensión aplicada con una sustancia en polvo y seca, en el que en una realización preferida la cantidad de dicha sustancia en polvo y seca es de 20 a 75% de la totalidad de ingredientes de recubrimiento.
30

En una realización particularmente preferida de la presente invención, la solución o suspensión usada en el proceso de recubrimiento duro o blando, comprende la cantidad total de los aglomerados o una parte de ellos.
35

En una realización adicional preferida, el alcohol de azúcar en polvo y seco y el aglomerado en polvo y seco de la presente invención usados para el paso de espolvoreado, es la cantidad total del alcohol de azúcar o el aglomerado o una parte de ellos.
40

En una realización adicional preferida, parte de los ingredientes de recubrimiento, en particular parte del por lo menos un alcohol de azúcar y parte del aglomerado de la presente invención, están presentes en la solución o suspensión de recubrimiento y otra parte es usada para espolvorear en forma de un polvo seco.

45 En una realización adicional preferida, los pasos de recubrimiento duro o recubrimiento blando se repiten varias veces, preferiblemente 2 a 120 veces para obtener un número correspondiente de capas de recubrimiento.

En una realización adicional preferida, la presente invención suministra gomas de mascar que comprenden como edulcorante y agente de relleno a los aglomerados de la presente invención, en particular en una cantidad de por lo menos 20 % en peso, por lo menos 30 % en peso, por lo menos 40 % en peso y preferiblemente por lo menos 50 % en peso hasta preferiblemente 60, preferiblemente 70 % en peso (basado en el peso seco de la totalidad de la goma de mascar). Preferiblemente, el por lo menos un alcohol de azúcar usado en el aglomerado es isomalt o isomalt GS. Tales gomas de mascar tienen como ventaja que los ingredientes, en particular la sal de calcio y el componente de hidrocoloide están distribuidos de manera uniforme y homogénea en la masa de goma de mascar y suministran un comportamiento organoléptico y sensorial mejorado.
50
55

En una realización adicional preferida, la presente invención se relaciona con productos comprimidos, en particular comprimidos, que incluyen los aglomerados de la presente invención o hechos de ellos. Preferiblemente, tales comprimidos comprenden el aglomerado en una cantidad de por lo menos 70%, por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, preferido de modo particular por lo menos 95%, basado en el peso total de los productos comprimidos. Estos productos despliegan un comportamiento sensorial y organoléptico mejorado y despliegan una superficie muy suave.
60

Los materiales compuestos de hidrocoloide de calcio para uso en la presente invención pueden ser reproducidos preferiblemente mediante precipitación de soluciones acuosas de sales de calcio solubles en agua, con soluciones
65

acuosas de fosfatos solubles en agua y/o sales de fluoruro en presencia de componentes de hidrocoloide, en particular de proteína. En el documento DE 199 30 335 se describen diferentes métodos.

5 Los presentes materiales compuestos en los cuales las partículas primarias de las sales de calcio presentan modificación superficial, pueden ser producidos mediante métodos de precipitación similares a los descritos anteriormente, pero ocurriendo la precipitación de las sales de calcio en forma de nanopartículas o de los materiales compuestos en presencia de uno o más agentes de modificación superficial.

10 La presente invención se relaciona además con un proceso para la preparación de una aglomerado que comprende un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar, en el que el material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende una sal de calcio y un componente de hidrocoloide, en el que el proceso comprende a) suministro de un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, y en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , b) distribución del por lo menos un alcohol de azúcar y el material compuesto de hidrocoloide de calcio en un lecho fluido, en particular en una corriente de gas o líquido, bajo condiciones adecuadas para aglomerarlos, y en el que en una primera fase del paso b) el por lo menos un alcohol de azúcar es distribuido en el lecho fluido y en una segunda fase el material compuesto de hidrocoloide de calcio es atomizado bajo presión dentro del lecho fluido, y c) sujeción del aglomerado del paso b) a reducción de tamaño, en el que los aglomerados producidos en los pasos a) a c) de proceso, exhiben una distribución homogénea del por lo menos un alcohol de azúcar, la sal de calcio y el componente de hidrocoloide a través de dichos aglomerados, y en el que dichos aglomerados tienen un diámetro de 20 63 a 1000 μm . De acuerdo con la presente invención el paso b) de aglomeración es ejecutado como una aglomeración de lecho fluido, en particular en un aglomerador de lecho fluido o en una instalación operada de manera continua.

25 En una realización particularmente preferida, la corriente de fluidización de gas o líquido es una corriente de fluidización de aire.

30 En una realización preferida de la presente invención, se suministra el material compuesto de hidrocoloide de calcio y se distribuye en el lecho fluido en forma de una dispersión, en particular una dispersión acuosa, preferiblemente atomizándolo en el gas o líquido de fluidización, en particular dentro de la corriente de aire. Preferiblemente dicha atomización es realizada bajo presión. Preferiblemente, la dispersión acuosa es de una estructura gelatinosa de elevada viscosidad que ha sido calentada por encima de 40°C, preferiblemente 50°C.

35 Preferiblemente, dicha dispersión es una dispersión homogénea del material compuesto de hidrocoloide de calcio en agua.

40 De acuerdo con la presente invención, el por lo menos un alcohol de azúcar es suministrado y distribuido en el lecho fluido en forma sólida, preferiblemente atomizando el por lo menos un alcohol de azúcar en el gas o líquido de fluidización, en particular corriente de aire. Preferiblemente, dicha atomización es realizada bajo presión.

45 En una realización particularmente preferida, condiciones adecuadas para aglomerar se refieren a condiciones en las cuales se ponen en contacto, en particular contacto físico cercano o íntimo mutuo, el material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar. En una realización particularmente preferida, las condiciones adecuadas para aglomerar se refieren también a condiciones bajo agitación, preferiblemente bajo incremento de presión, y preferiblemente bajo temperaturas aumentadas.

50 En una realización preferida de la presente invención, se prevé que tanto el material compuesto de hidrocoloide de calcio como el por lo menos un alcohol de azúcar son atomizados simultáneamente en el lecho fluido, en particular la corriente de aire o líquido.

55 De acuerdo con la presente invención, primero el por lo menos un alcohol de azúcar es colocado o distribuido en el lecho fluido, en particular es atomizado dentro de él, en particular en forma seca y en polvo dentro de la corriente fluidizante de gas o líquido, y después se atomiza sobre él la dispersión acuosa del material compuesto de hidrocoloide de calcio.

60 En una realización adicional de la presente invención, primero la dispersión acuosa del material compuesto de hidrocoloide de calcio es colocada o distribuida en el lecho fluido, en particular es atomizada, en particular dentro de la corriente fluidizante de gas o líquido, y después el por lo menos un alcohol de azúcar es atomizado sobre él en forma seca y en polvo.

65 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el material compuesto de hidrocoloide de calcio es añadido al alcohol de azúcar en el lecho fluido, en particular el gas o líquido, en particular corriente de aire, preferiblemente bajo presión, mediante atomización, en particular a través de una boquilla.

En una realización adicional preferida, la presión de atomización para el material compuesto de hidrocoloide de calcio es preferiblemente de 2,0 bar a 4,0 bar.

En una realización particularmente preferida, el proceso para la preparación de un aglomerado es un proceso operado de manera continua. En otra realización, el proceso de la presente invención es un proceso operado de manera discontinua.

5 En una realización particularmente preferida, la dispersión acuosa del material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende 8% a 20%, preferiblemente 10% a 15%, más preferiblemente 12% del material compuesto de hidrocoloide de calcio y 80% a 92%, preferiblemente 85% a 90%, más preferiblemente 88% de agua (basado en el peso total de dispersión acuosa de material compuesto de hidrocoloide de calcio).

10 Preferiblemente, la temperatura de la dispersión acuosa de material compuesto de hidrocoloide de calcio para uso en el proceso de aglomeración es de 55 a 60°C.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, el por lo menos un alcohol de azúcar usado en el proceso de la presente invención es isomalt GS, en particular GS-PA (GS-PA se refiere a isomalt GS, en el que 90% de las partículas son más pequeñas que 50 µm). Dicho alcohol de azúcar es particularmente útil para la producción de recubrimiento de productos recubiertos.

15

En una realización adicional preferida, el por lo menos un alcohol de azúcar, preferiblemente usado es isomalt ST, preferiblemente isomalt ST-PA (ST-PA se refiere a isomalt ST, en el que el 90% de las partículas es más pequeño que 50 µm). Dicho alcohol de azúcar es preferiblemente útil para la producción de caramelos duros.

20

En una realización preferida de la presente invención, la proporción de la dispersión acuosa de material compuesto de hidrocoloide de calcio al por lo menos un alcohol de azúcar, preferiblemente en forma sólida, es de 5% a 30%, preferiblemente 50% a 25%, preferiblemente 5% a 20% y preferiblemente 10% a 25% de dispersión acuosa a 70% a 95%, preferiblemente 75% a 95% y preferiblemente 80% a 95%, preferiblemente 75% a 90% (cada uno basado en el peso de la totalidad de la dispersión de aglomeración) del por lo menos un alcohol de azúcar.

25

En una realización particularmente preferida, la aglomeración, es decir el tiempo de contacto en el paso b) es de 45 min a 90 min, preferiblemente 60 min.

30

En una realización particularmente preferida, el aglomerado obtenido en el paso b) es sometido a un proceso de molienda.

En una realización preferida de la presente invención el aglomerado obtenido en el paso b) es sometido a un fraccionamiento de tamaño, por ejemplo en un clasificador de volteo o máquina oscilante de criba.

35

En una realización particularmente preferida se fracciona el tamaño de los aglomerados, de modo que se obtienen aglomerados que comprenden 90% de las partículas mayores 90 µm.

40 En una realización particularmente preferida, los aglomerados de la presente invención tienen una distribución de tamaño de partícula, en la que 90% de las partículas de aglomerado son mayores 90 µm. En una realización preferida, los aglomerados tienen una superficie específica de 6,0 a 7,2 m²/g, en particular de 6,2 m²/g. En una realización preferida, los aglomerados tienen una porosidad de 45 a 55%, particularmente 45%.

45 Preferiblemente, el fraccionamiento de tamaño es hecho en una máquina de criba, en particular una máquina de tamización. Preferiblemente, el tamaño de los aglomerados obtenidos es de 0,1 µm a 1,0 µm, más preferiblemente de 0,1 µm a 0,5 µm.

En una realización preferida de la presente invención, el aglomerado obtenido en el paso b) es secado después de la aglomeración, preferiblemente con una corriente de aire, de modo que se obtiene un aglomerado esencialmente seco, preferiblemente un aglomerado seco.

50

En una realización preferida de la presente invención el aglomerado es secado después del fraccionamiento de tamaño.

55

En una realización particularmente preferida, el tiempo de secado de los aglomerados es de 10 a 30 min, preferiblemente 20 min. En una realización adicional preferida, la temperatura de secado del aire de secado de entrada es de 65 a 100°C, preferiblemente 80°C. En una realización adicional preferida la temperatura de los aglomerados es de 45°C a 70°C, preferiblemente de 50°C a 60°C.

60

La producción de los aglomerados de la presente invención puede ser lograda preferiblemente mediante aglomeración húmeda y subsiguiente secado en un lecho fluido.

La producción de los aglomerados de la presente invención puede ser lograda preferiblemente mediante secado por atomización de una suspensión que comprende el alcohol de azúcar y el material compuesto de hidrocoloide de calcio.

65

En una realización preferida, la presente invención también se relaciona con aglomerados obtenibles mediante uno cualquiera de los procesos identificados anteriormente, en particular con aglomerados de tamaños fraccionados y/o secos.

5 En una realización preferida, la invención también se relaciona con el uso de aglomerados de la presente invención y con métodos para usarlos, de acuerdo con el cual una cantidad efectiva de aglomerados o productos que contienen los aglomerados de la presente invención en una cantidad efectiva, es usada para profilaxis o terapia para el cuidado dental, para la reparación dental, para profilaxis de caries, para tratamiento de caries, para proteger huesos y dientes del daño, para reparar defectos de huesos y dientes o para formar estructuras de huesos o dientes mineralizadas, remineralizadas o neomineralizadas, preferiblemente esmalte y/o dentina de diente, en particular en un cuerpo humano o animal, preferiblemente en productos de confitería con mejora organoléptica y sensorial y en procesos para su producción.

15 La invención también se relaciona con el uso de aglomerados de la presente invención y productos de confitería que los contienen y con métodos para usarlos, de acuerdo con los cuales una cantidad efectiva de aglomerados o productos que contienen una cantidad efectiva de los aglomerados de la presente invención, es usada en profilaxis o terapia en un cuerpo animal o humano para combatir dientes sensibles al dolor, preferiblemente en productos de confitería con mejora organoléptica y sensorial y en procesos para su producción.

20 La invención también se relaciona con el uso de aglomerados de la presente invención y productos de confitería que los contienen y con métodos para uso de ellos, de acuerdo con los cuales una cantidad efectiva de aglomerados o de productos que contienen una cantidad efectiva de los aglomerados de la presente invención, es usada para profilaxis o terapia en un cuerpo animal o humano para combatir las caries, preferiblemente en productos de confitería con mejora organoléptica y sensorial y en procesos para su producción.

25 La invención también se relaciona con el uso de aglomerados de la presente invención y productos de confitería que los contienen y con métodos para usarlos, de acuerdo con el cual una cantidad efectiva de aglomerados o productos que contienen una cantidad efectiva de los aglomerados de la presente invención, es usada para profilaxis o terapia en un cuerpo animal o humano para remineralizar defectos de dientes, preferiblemente en productos de confitería con mejora organoléptica y sensorial y en procesos para su producción.

30 Realizaciones preferidas adicionales de la presente invención son el tema central de las sub reivindicaciones.

35 La presente invención es ilustrada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y las figuras acompañantes.

Las figuras muestran:

40 Figura 1: un aglomerado que comprende un material compuesto de apatita-gelatina (1%) e isomalt GS-F (90% de las partículas con un tamaño de 100-800 μm).

Figura 2: un aglomerado que comprende material compuesto de apatita-gelatina (1%) e isomalt GS-PA.

Figura 3: la relación entre fuerza de fractura y fuerza de presión en un comprimido a base de isomalt.

45 Figura 4 muestra discos de dentina después de tratamiento con soluciones de inmersión hechas de bombones duros que comprenden aglomerados a un contenido final de 0,6 % en peso de material compuesto de apatita-gelatina en el bombón duro.

50 Figura 5 muestra discos de dentina después del tratamiento con soluciones de inmersión hechas de bombones duros que comprenden aglomerados a una concentración final de 0,2 % en peso de material compuesto de apatita-gelatina en el bombón duro.

55 Figuras 6 a 8 muestra el tratamiento de discos de dentina con soluciones de inmersión hechas de productos comprimidos que comprenden los aglomerados del ejemplo 1: no tratado (figura 6); tratamiento con granulado de producto comprimido que contiene 1.0% de material compuesto de apatita-gelatina (figura 7); tratamiento con granulado de producto comprimido que contiene 0.2% del material compuesto de apatita-gelatina (figura 8).

Figura 9 muestra la superficie de una masa de bombón duro extrudido como un ejemplo comparativo

60 Figura 10 muestra la superficie de una masa de bombón duro extrudido, preparada con aglomerados de la presente invención.

Ejemplos:Ejemplo 1 producción de aglomerados

5 A) producción de un complejo de apatita-proteína

10 Para producir el compuesto de apatita-gelatina, se colocan 2000 ml de agua desmineralizada en un vaso de vidrio de 4 litros con la temperatura constante a 25°C, en la cual se disuelven 44.10 g (0.30 mol) de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemicals p.a.). Separadamente a esto, se disuelven 35 g de gelatina (tipo A, DGF-Stoess, Eberbach) en 350 ml de agua desmineralizada a aproximadamente 50°C. Se combinan ambas soluciones y se agita vigorosamente con un agitador de hélice. Se ajusta el pH a 7.0 usando base acuosa diluida.

15 A esta gelatina y solución de sal de calcio se añaden homogéneamente mediante bombeo, usando un ajuste automático de alimentación, con agitación vigorosa en el curso de 120 min, 300 ml de una solución 0.6 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ que se había ajustado previamente a pH 7.0. El pH es mantenido constante a pH 7.0 mediante adición controlada de base acuosa diluida. Una vez terminada la adición, se agita adicionalmente la solución por 24 h. Se carga entonces la dispersión en tubos de centrifuga y se separa el contenido de sólidos mediante centrifugación. Mediante extracción de los residuos por cinco veces agitando en agua de desmineralización y luego nueva centrifugación, se extraen sustancialmente las sales, de modo que no es detectable ya cloruro. Se obtiene un material compuesto de apatita-gelatina.

20

B) Producción del isomalt GS o aglomerado de isomalt

25 Se empaqueta isomalt GS-PA o ST-PA seco y en polvo en un lecho de un aglomerador de lecho fluido y se fluidiza el lecho.

30 Se dispersa en agua el material compuesto de apatita-gelatina obtenido en el paso A anteriormente, para obtener una dispersión que comprende 88% de agua y 22% del compuesto de apatita-gelatina. La dispersión tiene una temperatura de 55 a 60°C y es sometida a un proceso intenso de agitación para obtener una estructura gelatinosa bastante sólida con una distribución homogénea de sus componentes. Mediante un sistema de atomización de cabeza/fondo se atomiza el material compuesto en dispersión acuosa, en una corriente fluidizante de aire sobre el material de alcohol de azúcar isomalt GS-PA en polvo (para la preparación de recubrimientos de gomas de mascar) o isomalt ST-PA (para la preparación de caramelos duros). La proporción de la dispersión acuosa al alcohol de azúcar sólido es de 5 a 20% de dispersión acuosa a 80 a 95% del alcohol de azúcar. La rata de atomización para la dispersión es de 500 g/min a 5000 g/min, la cantidad atomizada es de 15 kg/h a 100 kg/h y la presión de atomización es de 2,5 bar a 4,0 bar. La aglomeración tiene lugar por 60 minutos. Después de ello, se secan los aglomerados con un flujo constante de aire a 80°C de temperatura de entrada de aire por 20 min, con lo cual los aglomerados tienen una temperatura de 50 a 60°C. Los aglomerados son entonces fraccionados por tamaño en una máquina de tamización (clasificador de volteo/máquina oscilante de criba) para obtener aglomerados de 0,1 a 0,5 μm . Las Figuras 1 y 2 muestran aglomerados de la presente invención. La Figura 1 es una foto microscópica de aglomerados a base de isomalt GS-F con un contenido de 1 % en peso de material compuesto de hidrocoloide de calcio y la figura 2 de un aglomerado a base de isomalt-GS-PA que comprende 1 % en peso del material compuesto de hidrocoloide de calcio.

35

40

45 El análisis EDX (compara ejemplo 6) de aglomerados que contienen isomalt GS-PA ($\leq 50 \mu\text{m}$) o isomalt GSF (100 a 800 μm) (cada uno con un contenido de 1% de material compuesto en apatita-gelatina) muestra para los aglomerados base de isomalt GS-PA una distribución tridimensional particularmente uniforme y homogénea del componente de calcio a través de la totalidad del aglomerado, mientras para el aglomerado a base de GS-F se observa una distribución de componente de calcio enriquecida en su superficie.

50

La tabla 1 a continuación lista los parámetros físicos y químicos de un aglomerado preparado de acuerdo con el proceso anterior.

Tabla 1

Producto	d05	d95	d'	n	Contenido de agua (KF)	Densidad aparente	Densidad compactada	Ángulo de reposo	Fluidez/ tiempo de flujo (6 mm)
	[mm]	[mm]	[mm]		[g/100g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[°]	[s/100g]
Isomalt GS aglomerado con material compuesto de apatita-gelatina	0,67	0,08	0,37	2,0	2,8	0,49	0,59	34,7	46,9

Ejemplo 2 Goma de mascar recubierta

5

Tabla 2

Receta de recubrimiento	Cantidad
Aglomerado del ejemplo 1 (que comprende 1% de material compuesto de apatita-gelatina y 99% de isomalt GS)	6500 g
Agua	3390 g
Aspartame	5 g
Acesulfame K	5 g
Dióxido de titanio	100 g
Temperatura de solución	65 °C
Aroma	50 g
Cera de pulimiento	12 g
Veces de recubrimiento	163 min
Núcleos	7,5 kg

- 10 Se han recubierto 7,5 kg de núcleos de goma de mascar convencional en un proceso convencional de recubrimiento duro a 65°C por 163 minutos, usando los aglomerados de ejemplo 1 como ingrediente principal en la receta de recubrimiento indicada arriba. El recubrimiento de la goma de mascar suministró excelentes propiedades organolépticas, ópticas y sensoriales, en particular mostró una distribución particularmente uniforme del material compuesto de hidrocoloide de calcio.
- 15 El contenido de cenizas (800°C, grav.) (basado en el contenido en el recubrimiento) de diferentes muestras de gomas de mascar recubiertas en g/100 g fue de 0,56 a 2,17. El contenido total de nitrógeno (KJ) fue en g/kg de 0,56 a 1,52.

Ejemplo 3 caramelos duros de menta

Tabla 3

	0,25% de material compuesto de apatita- gelatina en aglomerado, ^x muestra 1 [g/100g]	0,5% de material compuesto de apatita- gelatina en aglomerado, ^x muestra 1 [g/100g]	0,25% de material compuesto de apatita- gelatina en aglomerado, ^x muestra 2 [g/100g]	0,5% de material compuesto de apatita- gelatina en aglomerado, ^x muestra 2 [g/100g]
Aglomerado del ejemplo 1	71,00	76,10	68,87	71,40
Agua	28,35	23,07	30,30	27,77
Acesulfame K	0,05	0,05	0,05	0,05
Aspartame	0,05	0,05	0,05	0,05
Saborizante de menta (860.172 TD 1191 Firmenich)	0,50	0,50	0,50	0,50
Mastercote azul	0,05	0,05	0,05	0,05
^x : El remanente de la sustancia del aglomerado es isomalt ST				

- 5 Los ingredientes son mezclados y se llevan a ebullición a 155°C a 160°C, se enfrían y moldean para obtener un caramelo hervido duro.
- 10 Los caramelos tienen una buena transparencia y claridad, una distribución uniforme de sus componentes de calcio y una superficie suave. Muestran excelente comportamiento de vida útil.

Ejemplo 4 Propiedades sensoriales de bombones duros - prueba comparativa

- 15 La evaluación sensorial de los bombones duros de la presente invención mostró, en comparación con caramelos duros comparativos como se preparan a continuación, los siguientes resultados:

Tabla 4

	Bombones duros de aglomerados de la presente invención	Bombones duros de aglomerados de la presente invención (1,0 en peso de contenido de material compuesto *)	Bombones duros de mezcla de control (0,5 % en peso de contenido de material compuesto, sin aglomerados*)	Bombones duros de mezclas de control (1,0 en peso de contenido de material compuesto, sin aglomerados *)
Viscosidad	0,9	2,0	0,8	1,9
Comportamiento al chupar	0,5	1,2	1,0	2,0
Rugosidad	0,0	0,25	1,25	2,0
^x : el remanente es isomalt ST				

- 20 Los bombones duros de comparación fueron producidos como sigue, en una marmita de cocción:
- Caliente isomalt y agua a 170°C en una marmita de cocción, enfríe,
 - Añada separadamente un material compuesto de apatita-gelatina y caliente a 155°C
 - Añada los otros ingredientes
- 25 - Haga los bombones duros.

Ejemplo 5 Productos comprimidos/comprimidos

Tabla 5

Comprimidos de menta	Isomalt GS [g/100g]
Aglomerado del ejemplo 1	97,35
Sabor de menta (29 00 43 Symrise)	1,50
Mentol (163592 Symrise)	0,50
Compritol, compañía Gattefoss's	0,50
Acesulfame K	0,05
Aspartame	0,10

5

Tabla 6

Comprimidos naranja	Isomalt GS [g/100g]
Aglomerado del ejemplo 1	98,4
Sabor a naranja (648764 Symrise)	0,50
Compritol, compañía Gattefoss's	0,50
Ácido cítrico	0,50
Comprimidos naranja	Isomalt GS [g/100g]
Aspartame	0,10

10

Los ingredientes de las recetas identificadas anteriormente fueron producidos en mezcladores de corte de arado. El tiempo de mezcla fue, a 150 rpm, de 4 minutos. Se produjeron comprimidos con una prensa Fette 1200 rotativa de formación de pellas (30.000 comprimidos/h). Los comprimidos tenían un diámetro de 12 mm, eran redondos y tenían un peso de 500 mg.

15

Se repitió el mismo procedimiento con la receta de la tabla 6. La Figura 3 muestra la fuerza de fractura de los comprimidos, en dependencia frente a la fuerza de presión aplicada.

Ejemplo 6 efectos de productos de confitería que comprenden los aglomerados, sobre la salud dental

20

Se han preparado los productos de confitería listados en la tabla 12, que comprenden los aglomerados de ejemplo 1. La cantidad del material compuesto de apatita-gelatina dada abajo es calculada sobre la base del producto final de confitería (para productos recubiertos basados únicamente en el recubrimiento) y no en el aglomerado que contiene el compuesto.

Tabla 7

Producto	Material compuesto de apatita-gelatina	Lote
Bombón duro/ mentol	1%	MS 234/6
Bombón duro/ mentol	1%	MS 234/6
Bombón duro/ mentol	1%	MS 260/3
Bombón duro/ mentol	0,6%	MS 260/2
Bombón duro/ mentol	0,2%	MS 260/1
Bombón duro/ mentol	placebo	MS 165/1
Bombón duro/ mentol	1%	MS 234/3
Bombón duro/ mentol	2%	MS 234/4
Gomas de mascar recubiertas	1%	H 2919
Gomas de mascar recubiertas	2%	H 2919
Gomas de mascar recubiertas	1%	sin
Gomas de mascar recubiertas	2%	sin
Comprimidos / mentol	1%	MS 235/1
Comprimidos / mentol	2%	MS 235/2

Producto	Material compuesto de apatita-gelatina	Lote
Comprimidos / mentol	1%	MS 261/3
Comprimidos / mentol	0,6%	MS 261/2
Comprimidos / mentol	0,2%	MS 261/1
Comprimidos / mentol	1%	MS 262/3 - gránulos
Comprimidos / mentol	0,6%	MS 262/2 - gránulos
Comprimidos / mentol	0,2%	MS 262/1 - gránulos
Comprimidos / mentol	placebo	2 RE 444
Bombón blando	1%	MS 234/7

5 La solución de SBF (fluido corporal simulado) es una solución que es equivalente a la saliva natural en lo que se refiere a las relaciones de concentración de los iones inorgánicos. Este fluido modelo no toma en cuenta el contenido de carbonato de la saliva o sus componentes orgánicos. En la tabla abajo se resume la composición. respecto a la formación de hidroxapatita, SBF, como la saliva natural, está sobresaturada en calcio y fosfato.

Composición de SBF

10

Tabla 8

Ion	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fosfato	Cl ⁻	pH
Concentración [mmol/l]	1.8	14.0	21.0	4.7	30	6.5

15 Con objeto de preparar una solución de inmersión, se disolvieron 6 g del producto de confitería dado en la tabla 12 y hecho de los aglomerados de ejemplo 1, en 30 g de agua desionizada. Dependiendo de la concentración inicial de los aglomerados en los productos de confitería, esto dio como resultado una solución que contenía entre 12 y 60 mg de material compuesto de apatita-gelatina (equivalente a una concentración de 0.04 a 0.2 % en peso).

20 Las soluciones son de fácil preparación partiendo de los bombones duros. En el caso de las gomas de mascar recubiertas, por medios mecánicos se retiró de la masa de masticación primero la concha que contiene el ingrediente activo. Los productos comprimidos del lote MS 235/x mostraron formación de espuma y floculación, lo cual fue menos pronunciado en el caso de los lotes MS 261/x y 262/x.

25 Tabla 9: relaciones de concentración del material compuesto de apatita-gelatina en las soluciones de inmersión empleadas

Concentración de material compuesto de apatita-gelatina en el producto de confitería*	Concentración de material compuesto de apatita-gelatina en la solución de inmersión	Cantidad de material compuesto de apatita-gelatina en la solución de inmersión
1%	0.2%	60 mg
0.6%	0.12%	36 mg
0.2%	0.04%	12 mg
0	0	0

*Para gomas de mascar recubiertas: concentración en el recubrimiento

30 Se diseccionaron discos de dentina con un tamaño de aproximadamente 0.8 x 0.8 cm, de las raíces del diente bovino y luego se pulieron. Los experimentos de inmersión con los discos de dentina pretendían imitar la situación de masticación dentro de la boca.

35 Se empleó un aparato automático de inmersión, para llevar a cabo los experimentos de inmersión. El aparato es capaz de sumergir los discos de dentina en las soluciones de ingrediente activo de una manera alternante, con lo cual puede ajustarse individualmente el tiempo de inmersión.

El siguiente ejemplo refleja un programa típico de inmersión:

1) inmersión en solución de ingrediente activo por 2 min

5 2) inmersión en la solución SBF por 15 min (la solución SBF es cambiada cada 2 horas)

3) repita el ciclo por aproximadamente 8 h

10 Después de completar el programa de inmersión, se cepillan por 30 segundos los discos de dentina, usando un cepillo dental suave y una mezcla (agua/glicerol). Se enjuagan entonces los discos con SBF y se secan al aire.

ESEM (Microscopía electrónica de barrido ambiental)

15 La muestra que va a ser probada es mantenida en un microscopio electrónico de barrido convencional, a un elevado vacío de 10^{-5} Torr. Las investigaciones fueron llevadas a cabo usando un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) Philips XL-30 con EDAX-EDX. Las mediciones fueron llevadas a cabo en modo de bajo vacío a una presión de vapor de agua de aproximadamente 0.7 Torr. El voltaje del cátodo fue 20 kV. Para las mediciones, se fijaron los discos de dentina a un portador de aluminio usando película adhesiva conductora. Todos los discos fueron probados antes y después del tratamiento. Las pruebas antes del tratamiento fueron realizadas para identificar áreas adecuadas con túbulos de dentina expuestos. Se marcaron áreas adecuadas rayando con un escalpelo. Se almacenaron imágenes representativas a una magnificación de 1,000x, 2,000x, y 4,000x. Se humedecieron los

20 discos con un Fluido Corporal Simulado (SBF), antes del primer tratamiento.

25 La investigación después del tratamiento también se enfocó en las áreas marcadas previamente. El procedimiento subsiguiente fue idéntico al de las pruebas antes.

EDX (análisis por rayos X con dispersión de energía)

30 El EDX es un procedimiento clásico que es usado para análisis con resolución espacial de las áreas cercanas a la superficie de cuerpos sólidos o para la caracterización de capas delgadas. El procedimiento EDX analiza el espectro de emisión de rayos X causado por la irradiación de una muestra con electrones (rayo de electrones en un microscopio de barrido electrónico). El análisis de las líneas espectrales en el espectro de rayos X permite identificar la composición elemental de la muestra y cuantificarla por medio de la intensidad. Frecuentemente el EDX es combinado con métodos de microscopía de electrones (REM o TEM). El barrido con un rayo primario de electrones

35 enfocado finamente permite tomar una imagen de la distribución elemental en la superficie de la muestra, con elevada resolución espacial.

40 La prueba detecta la deposición del material similar a la dentina, sobre los especímenes. Puede hacerse buen seguimiento a la formación del material, mediante el grado de oclusión de los túbulos de dentina. La oclusión de los túbulos de dentina es una medida de la eficacia de la formulación probada, en la eliminación de sensibilidad de los dientes.

Resultados

45 Se probaron dos muestras placebo (bombón duro y masa básica de producto comprimido) frente a su efecto de neomineralización. No fue evidente el cierre de los túbulos de dentina, después de la inmersión. El almacenamiento de los discos de dentina en SBF, es decir sin tratamiento con una solución de inmersión, no conduce a un cierre de los túbulos de dentina.

50 Bombones duros

El presente ejemplo muestra que los túbulos abiertos de dentina pueden ser cerrados efectivamente, sumergiendo los discos de dentina en una solución que está hecha de bombones duros que comprenden los aglomerados de la presente invención. Las capas así generadas aparecen muy suaves en el microscopio electrónico y no pueden ser retiradas del diente por medios mecánicos (cepillado, tratamiento en un baño de ultrasonido). Se obtiene un cierre no sólo con caramelo con un contenido de material compuesto de apatita-gelatina de 1 % en peso (peso seco de caramelo), sino también a concentraciones menores (0.6 y 0.2 % en peso). Las capas producidas con las menores

55 concentraciones de ingrediente activo e igual tiempo de inmersión son más delgadas, lo cual fue evidente en microscopio electrónico, a partir de una diferencia en la relación de contraste de túbulo cerrado a material circundante.

60

La composición de las capas en términos de su relación cuantitativa de calcio-fósforo corresponde a la de la hidroxapatita natural.

Las Figuras 4 y 5 muestran discos de dentina después del tratamiento con soluciones de inmersión hechas de bombones duros: 0.6 % en peso de material compuesto de apatita-gelatina en un bombón duro (figura 4) vs. 0.2 % en peso de material compuesto de apatita-gelatina en un bombón duro (figura 5).

5 Productos comprimidos

El uso de la masa cruda de productos comprimidos en polvo y libres de estearato de magnesio, del segundo lote (MS 261/x) condujo a una mineralización efectiva. Como antes, se observó el crecimiento de las capas en todas las concentraciones de apatita-gelatina empleadas en la investigación (0.2 - 1 % en peso de material compuesto de apatita-gelatina en la masa cruda). El material construido es suave y mecánicamente resistente.

Las Figuras 6 a 8 muestran el tratamiento de discos de dentina con soluciones de inmersión hechas de productos comprimidos que comprenden los aglomerados de ejemplo 1: no tratado (figura 6); tratamiento con granulado de producto comprimido que contiene 1.0% de material compuesto de apatita-gelatina (figura 7); tratamiento con producto granulado comprimido que contiene 0.2% de material compuesto de apatita-gelatina (figura 8).

Gomas de mascar recubiertas

Los aglomerados que contienen el material compuesto de apatita-gelatina estuvieron presentes sólo en el material de recubrimiento, mientras el núcleo permanece libre de ellos. Los experimentos usando gomas de mascar recubiertas del primer lote muestran que puede alcanzarse el cierre de los túbulos de dentina, mediante la formación de una capa densa de hidroxí apatita. También pudo observarse en el segundo lote la formación de una capa suave y mecánicamente estable que cierra los túbulos de dentina de una manera homogénea.

25 Propiedades sensoriales

Los bombones duros, comprimidos y gomas de mascar recubiertas que contienen el aglomerado, desplegaron propiedades sensoriales superiores. Mediante inspección visual sólo pudieron detectarse áreas homogéneas del material compuesto de apatita-gelatina. La superficie de los productos se siente muy suave.

30 Ejemplo 7 prueba comparativa SEM

Para propósitos de comparación, se han hecho también fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de masas de bombón duro, en las que se ha usado el material compuesto de apatita-gelatina en la receta de la masa de bombón duro sin ser aglomerada primero con por lo menos un alcohol de azúcar, en contraste con masas de bombón duro hechas de aglomerados de la presente invención.

La Figura 9 muestra partículas de apatita-gelatina (agrupaciones) sobre una masa de bombón duro disuelta parcialmente, que comprenden el material compuesto de apatita-gelatina en forma pura y no en forma de los presentes aglomerados. Las partículas de la apatita-gelatina sobre la superficie de la masa de bombón duro causan rugosidad y un sentimiento sensorial desagradable. Incluso ellas pueden ser observadas visualmente.

La Figura 10 muestra una masa de bombón duro disuelta parcialmente, que comprende los aglomerados de la invención. El material compuesto de apatita-gelatina está distribuido homogéneamente. No pueden observarse partículas agrupadas de apatita-gelatina, ni ópticamente ni por SEM.

Así, puede verse claramente que el uso de los aglomerados de la presente invención que comprenden el por lo menos un alcohol de azúcar en forma aglomerada, junto con el material compuesto de apatita-gelatina, mejora drásticamente la distribución, en particular conduce a una distribución homogénea y finamente dividida del componente de calcio en el producto y conduce a productos mejorados.

REIVINDICACIONES

1. Aglomerado que comprende un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar, en el que el material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende una sal de calcio y un componente de hidrocoloide, en el que el aglomerado comprende 0.05 a 5.0 % en peso del material compuesto de hidrocoloide de calcio, basado en el peso seco del aglomerado, en el que el aglomerado comprende el por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , y en el que el aglomerado es preparado mediante un proceso que comprende a) el suministro de un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , b) distribución del material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar en un lecho fluido bajo condiciones adecuadas para aglomerarlos y en el que en una primera fase del paso b) el por lo menos un alcohol de azúcar es distribuido en el lecho fluido y en una segunda fase el material compuesto de hidrocoloide de calcio es atomizado bajo presión dentro del lecho fluido, y en el que los aglomerados producidos en los pasos a) y b) de proceso, anteriores, exhiben una distribución homogénea del por lo menos un alcohol de azúcar, la sal de calcio y el componente de hidrocoloide a través de dichos aglomerados, y en el que dichos aglomerados tienen un diámetro de 63 a 1000 μm .
2. Aglomerado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglomerado comprende el por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 50 μm .
3. Aglomerado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal de calcio, el material compuesto de hidrocoloide de calcio o ambos están cubiertos por uno o más agentes de modificación de superficie.
4. Aglomerado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que por lo menos 90% del aglomerado (basado en el peso seco de aglomerado) son el material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar.
5. Producto de confitería, que comprende el aglomerado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 y que es una goma de mascar, un caramelo duro, un caramelo blando, un producto de chocolate, un caramelo de leche, una goma, un malvavisco, un turrón, una bolita, un dulce de azúcar, una pastilla, un fundente, una jalea o un comprimido.
6. Producto de confitería de acuerdo con la reivindicación 5, que contiene un aditivo de producto seleccionado del grupo de a) fosfato de calcio amorfo-fosfopéptido de caseína (CPP-ACP), b) fosfato de tetracalcio / fosfato de dicalcio, c) un sistema de dos fases que comprende un compuesto de calcio soluble en agua y un fosfato inorgánico soluble en agua en combinación con por lo menos un compuesto de flúor soluble, d) sal de potasio, e) sal de estroncio, f) una combinación de iones estroncio y zinc, g) una enzima modificada que comprende una enzima y un dominio polianiónico, h) partículas de vidrio bioactivo, i) un complejo de arginina, calcio, carbonato y dicarbonato, y j) una combinación de ellos.
7. Producto de confitería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que el producto de confitería es un producto recubierto.
8. Producto de confitería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que es un caramelo duro, goma de mascar recubierta, caramelo blando recubierto o comprimido recubierto y en el que el aglomerado comprende, como el por lo menos un alcohol de azúcar, isomalt o isomalt GS.
9. Un proceso para la preparación de un aglomerado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar, en el que el material compuesto de hidrocoloide de calcio comprende una sal de calcio y un componente de hidrocoloide, y en el que el proceso comprende
- a) suministro de un material compuesto de hidrocoloide de calcio y por lo menos un alcohol de azúcar en forma de partículas, y en el que por lo menos 90% de dichas partículas tiene un diámetro inferior a 100 μm , y
- b) distribución del material compuesto de hidrocoloide de calcio y el por lo menos un alcohol de azúcar en un lecho fluido bajo condiciones adecuadas para aglomerarlos, y en el que en una primera fase del paso b) el por lo menos un alcohol de azúcar es distribuido en el lecho fluido y en una segunda fase, el material compuesto de hidrocoloide de calcio es atomizado bajo presión dentro del lecho fluido, y
- c) sujeción del aglomerado del paso b) a fraccionamiento de tamaño, en el que los aglomerados producidos por los pasos a) a c) de proceso arriba, exhiben una distribución homogénea del por lo menos un alcohol de azúcar, la sal de calcio y el componente de hidrocoloide a través de dichos aglomerados, y en el que dichos aglomerados tienen un diámetro de 63 a 1000 μm .

10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el material compuesto de hidrocoloide de calcio tiene una temperatura de 30 a 80°C, preferiblemente 55 a 60°C.
- 5 11. El aglomerado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para uso en un método para combatir de manera profiláctica o terapéutica los dientes sensibles al dolor en un animal o humano que lo requiere.
12. El aglomerado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para uso en un método para combatir de manera profiláctica o terapéutica la caries, en un animal o humano que lo requiere.
- 10 13. El aglomerado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para uso en un método para remineralizar de manera profiláctica o terapéutica los defectos dentales, en un animal o humano que lo requiere.
- 15 14. El producto de confitería de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 8 que contiene una cantidad efectiva de dicho aglomerado para uso en un método para combatir de manera profiláctica o terapéutica los dientes sensibles al dolor, en un animal o humano que lo requiere.
- 20 15. El producto de confitería de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 8 que contiene una cantidad efectiva de dicho aglomerado para uso en un método para combatir de manera profiláctica o terapéutica la caries, en un animal o humano que lo requiere.
- 25 16. El producto de confitería de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 8 que contiene una cantidad efectiva de dicho aglomerado para uso en un método para remineralizar de manera profiláctica o terapéutica los defectos dentales, en un animal o humano que lo requiere.

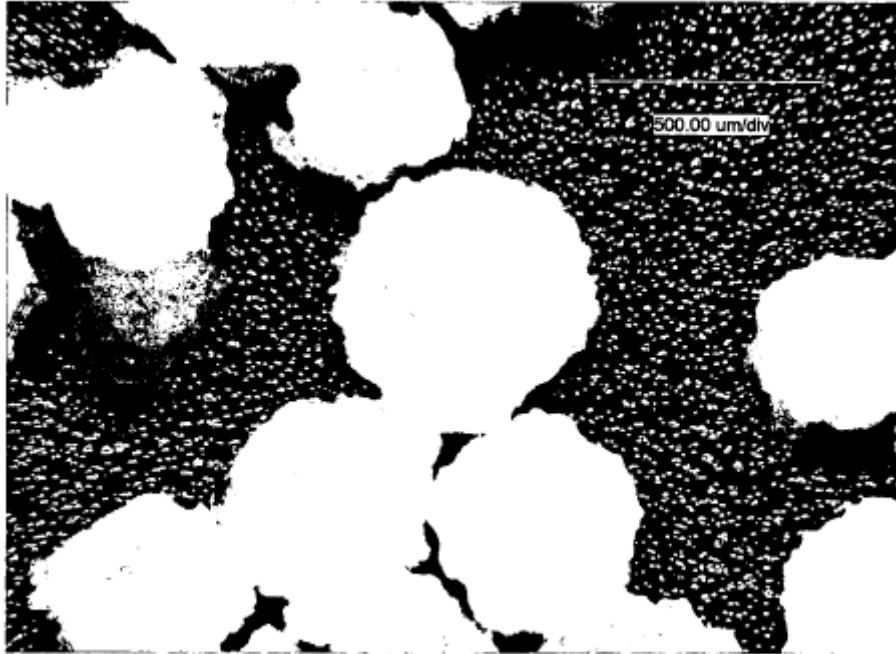


Figura 1

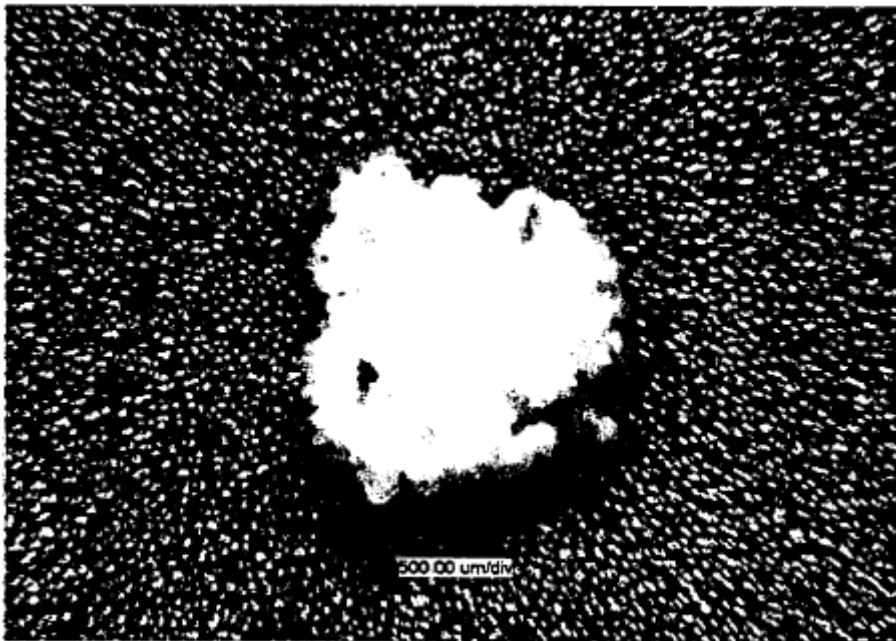


Figura 2

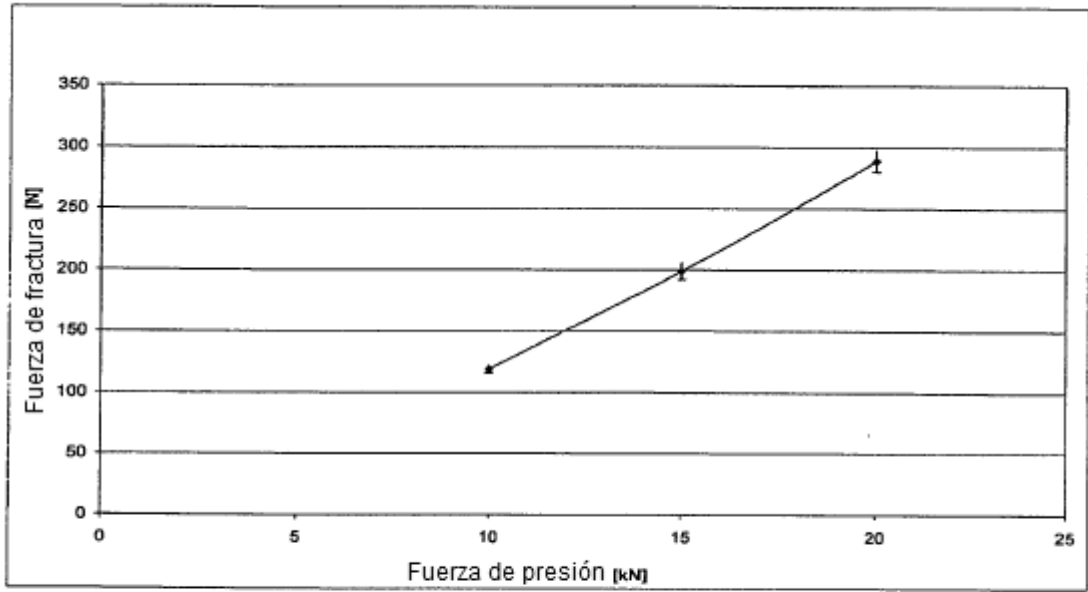


Figura 3

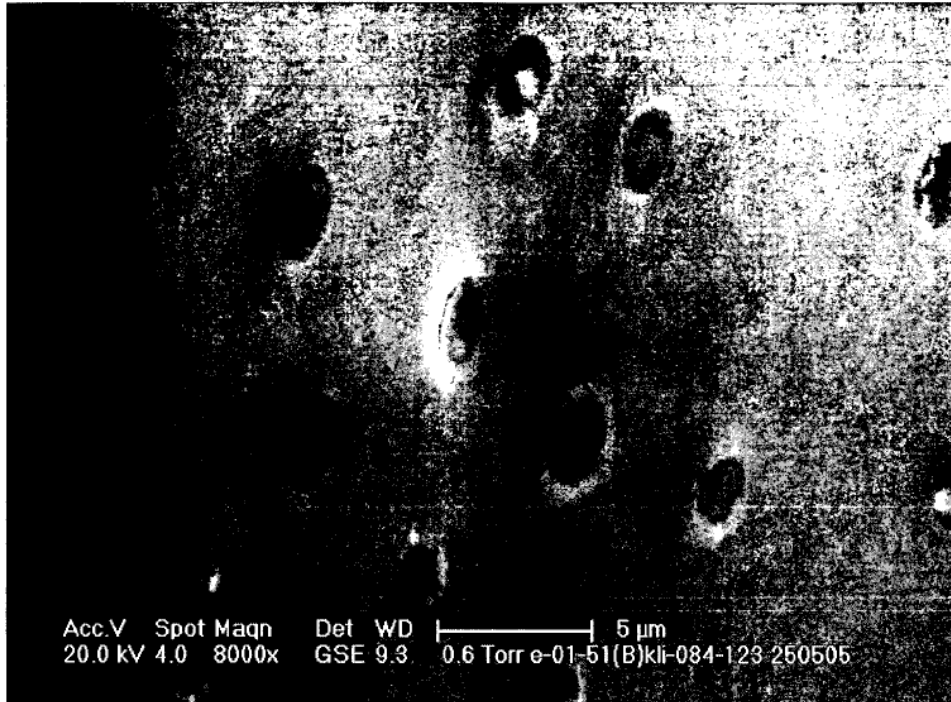


Figura 4

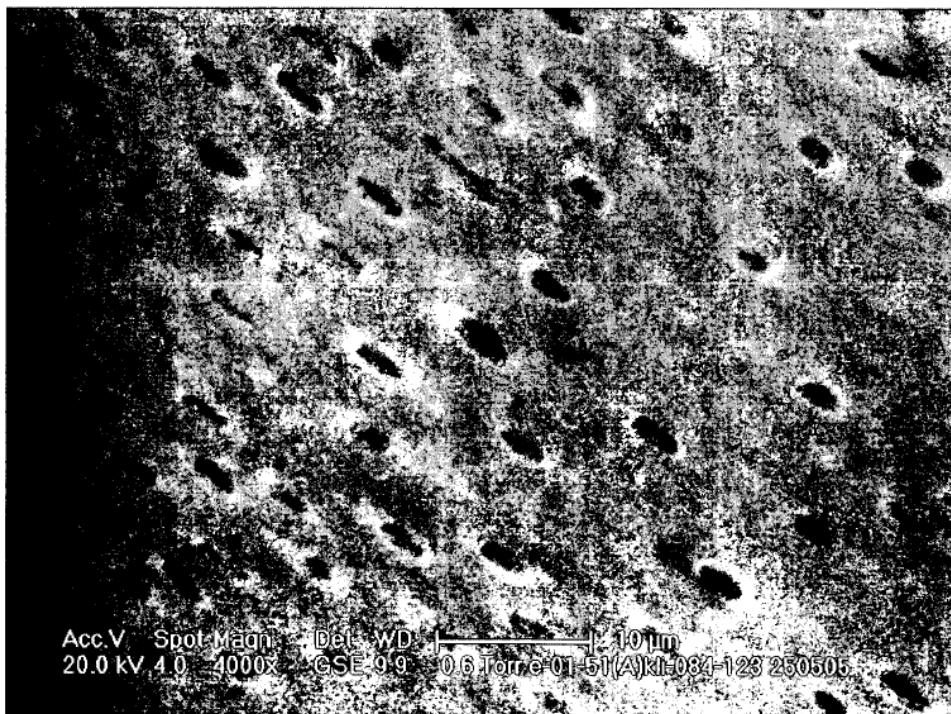


Figura 5

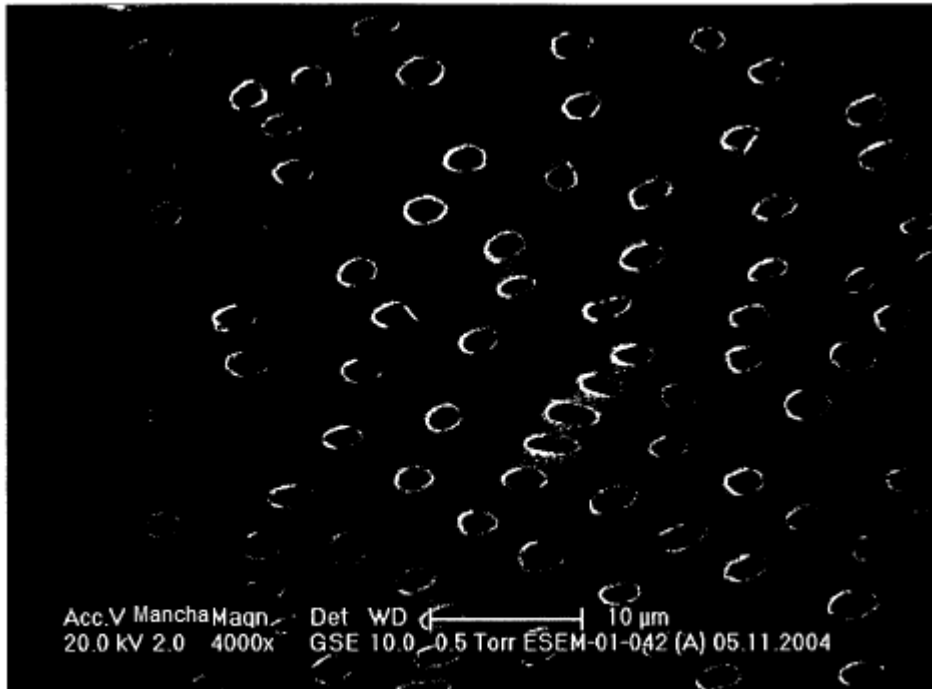


Figura 6

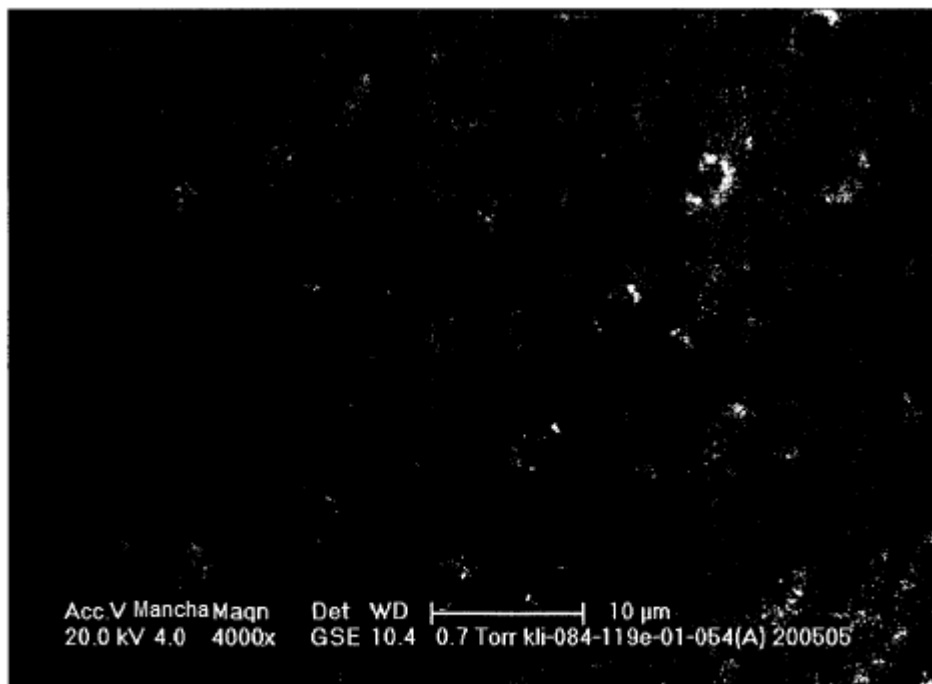


Figura 7

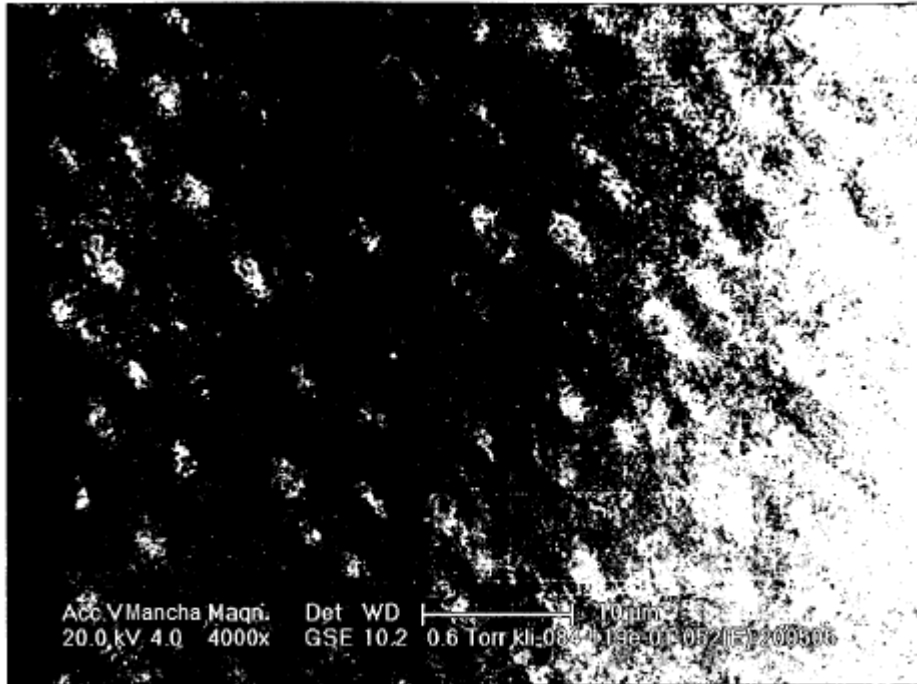


Figura 8

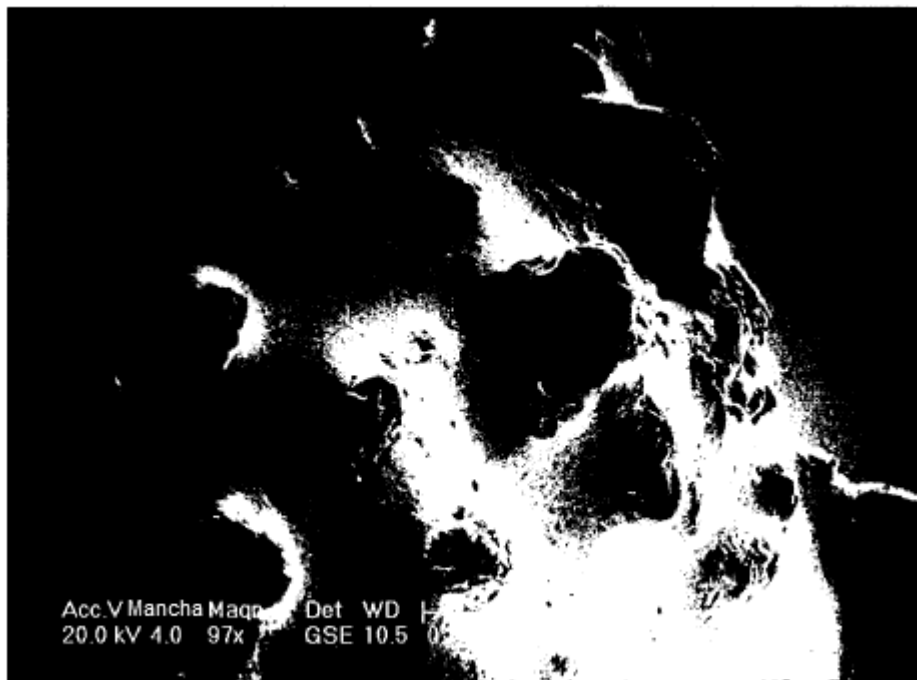


Figura 9

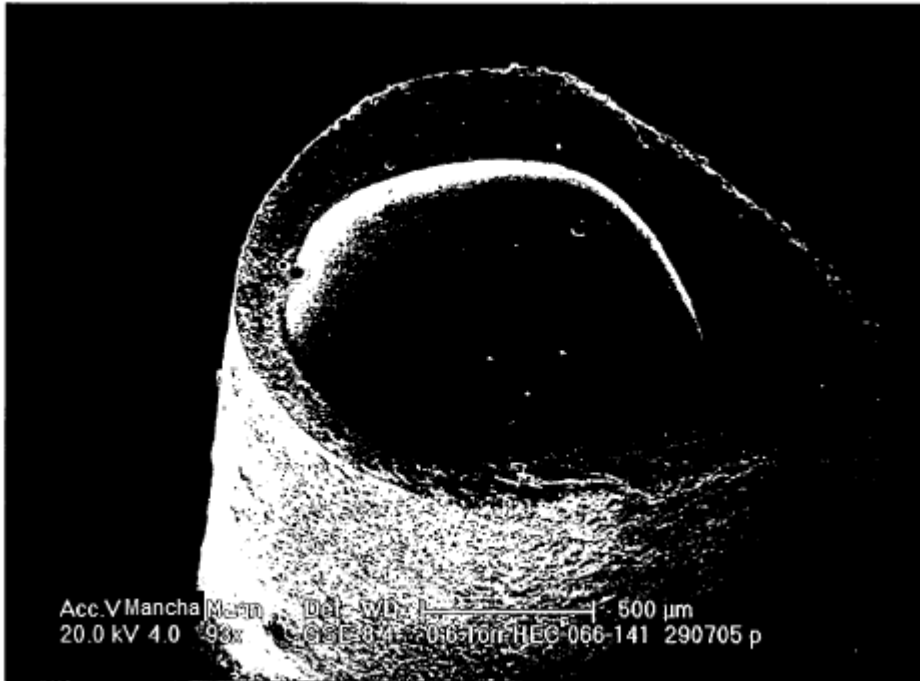


Figura 10