

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159637 B

(21) Patentansøgning nr.: 1908/83

(51) Int.Cl.⁵ A 23 G 3/00

(22) Indleveringsdag: 28 apr 1983

(41) Alm. tilgængelig: 31 okt 1983

(44) Fremlagt: 12 nov 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 apr 1982 FR 8207586

(71) Ansøger: *ROQUETTE FRERES; 62136 Lestrem, FR

(72) Opfinder: Bernard *Boursier; FR, Guy *Bussiere; FR, Francis *Devos; FR, Michel *Huchette; FR

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Sukkerfrie bolsjer og fremgangsmåde til deres fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 2053651

US pat. nr. 26959, 4238510

(57) Sammendrag:

1908-83

Bolsje på basis af sukkerfrit "kogtsukker" indeholdende dels, som sukkerfrit kogtsukker, et hydrogeneret stivelseshydrolysat fremstillet ud fra et stivelseshydrolysat med et DE på 42 til 60, dels en mængde gummi arabicum beliggende mellem 1 og 8 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 2 og 6 vægt%, og/eller en mængde CMC beliggende mellem 0,2 og 2 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 0,3 og 1,2%.

Bolsjerne udmærker sig ved nedsat hygroskopicitet og nedsat tendens til flydning.

DK 159637 B

Den foreliggende opfindelse angår bolsjer af sukkerfri brændtsukkertype ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte, samt angår en fremgangsmåde til deres fremstilling, som angivet i krav 5.

5 Udtrykket "brændtsukker" betegner inden for sukker-vareindustrien de hårde bolsjer, der er velkendte for forbrugeren og har en skør konsistens og et glasagtigt udseende.

 Sædvanlige brændtsukker-bolsjer består traditionelt
10 af en blanding af saccharose og glucosesirup, der er dehydratiseret ved kogning eventuelt i vakuum. I tilfælde af bolsjer af den sukkerfrie brændtsukker-type er det sædvanligt at erstatte blandingen af saccharose og glucosesirup med sorbitol-sirupper eventuelt indeholdende
15 mannitol, eller mere nyligt med hydrogenerede stivelseshydrolysater.

 Bolsjer fremstillet med sorbitol-sirupper eventuelt indeholdende mannitol har to væsentlige ulemper, nemlig:
- det lange tidsrum, der er nødvendigt for at nå fuld-
20 stændig hårdning, hvilket generer den kontinuerede funktion af fabrikationsanlægget,
- krystallisationsfænomener som følge af den store mængde sorbitol i de foreliggende sirupper.

 På grund af fluiditeten af den kogte masse er det
25 endvidere ved fremstilling af disse bolsjer nødvendigt at benytte en fremgangsmåde med indhældning i forme, i varmen (ca. 120°C), af den sukkerfrie brændtsukkermasse, mens det i tilfælde af klassiske brændtsukker-bolsjer også er muligt at benytte opskæring af en brændtsukker-pølse, der
30 er afkølet til ca. 70-80°C.

 Med henblik på at forbedre kvaliteten af disse bolsjer har fabrikanterne af sukkerfrie brændtsukker-bolsjer foreslået at tilsætte gummi arabicum til blandingerne af sorbitol-mannitol, hvilket gummi arabicum har til opgave
35 at forhale eller hindre rekrySTALLISATIONEN af sorbitolet.

 Anvendelse ved fremstilling af sukkerfrie brændtsukker-bolsjer af hydrogenerede stivelseshydrolysater i

stedet for sorbitol-sirupper har gjort det muligt at undlade anvendelsen af gummi arabicum, idet de således fremstillede bolsjer ikke udviser krystallisationsfænomener og kun kræver betydeligt forkortede hærningstider.

5 Endvidere ligner fremstillingen af sukkerfrie brændtsukker-bolsjer ved hjælp af nævnte hydrolysater i høj grad fremstillingen af klassiske brændtsukker-bolsjer og muliggør således både formning ved indhældning i forme og formning ved opskæring af en pølse.

10 De første hydrogenerede stivelseshydrolysater, der blev foreslået i praksis, var dem, der vindes ud fra stivelseshydrolysater med et dextrose-ækvivalent (DE) på 30 til 40.

15 De ud fra disse hydrolysater vundne bolsjer viser så at sige en totalt amorf tilstand, er uimodtagelige for krystallisation, uden at det er nødvendigt at benytte tilsætninger af gummi arabicum, og bevarer derfor altid et glasagtigt udseende.

20 De er imidlertid ikke frie for ulemper. De er således mindre søde og gør det derfor nødvendigt at benytte kunstige sødemidler, såsom saccharinater eller cyclamater eller aspartam, og endvidere har de en ikke ubetydelig cariogen karakter.

25 Den første af nævnte ulemper har kunnet elimineres ved hjælp af hydrogenerede stivelseshydrolysater vundet ud fra stivelseshydrolysater med et højere DE beliggende mellem 42 og 60.

30 Den anden ulempe er nyligt elimineret ved anvendelse af hydrogenerede stivelseshydrolysater, der yderligere indeholder en mængde på mindre end 3%, fortrinsvis mindre end 1,5%, af polyoler med en polymerisationsgrad (eller DP) højere end 20.

35 Sukkerfrie brændtsukker-bolsjer på basis af disse hydrogenerede stivelseshydrolysater udviser således ikke de ulemper, der findes hos sukkerfrie brændtsukker-bolsjer på basis af tidligere hydrolysater.

Andre ulemper knytter sig imidlertid til anvendelsen af hydrogenerede stivelseshydrolysater vundet ved

hydrogenering af stivelseshydrolysater med et DE på 42 til 60.

Den første af disse ulemper hænger sammen med et løbnings- eller flydnings-fænomen, som findes hos det materiale, der udgør bolsjerne, hvilket fænomen, der er 5 temmeligt langsomt ved 20°C, men accelereres med stigende temperatur, i det lange løb giver sig udtryk i en deformation af bolsjerne, der handelsmæssigt er skadelig.

Den anden ulempe ligger i den ikke ubetydelige hy- 10 groskopiske karakter af disse bolsjer som følge af, at sukkervareprodukter på basis af disse hydrogenerede stivelseshydrolysater skal bringes til et vandindhold lavere end 2%, fortrinsvis lavere end 1%, hvilket medfører en tendens til at genoptage vand ved lagring.

15 Flydningsfænomenet kan formindskes betydeligt ved at sænke bolsjernes resterende fugtighedsindhold til en værdi lavere end ca. 1%, men denne sænkning er meget vanskelig at realisere på det industrielle stade og medfører under alle omstændigheder en meget betydelig forværring 20 af bolsjernes hygroskopiske karakter, med det resultat at bolsjerne viser en stærkere tendens til at klæbe til papiremballage.

Det skal bemærkes, at fugtigheden eller vandindholdet i brændtsukker-bolsjer, ved målinger foretaget i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er bestemt ved 25 metoden ifølge Karl Fisher.

US patentskrift US-A-4.238.510 beskriver sukkerfrie belægningskompositioner, der kan anvendes til brændtsukker-bolsjer (hard candies), og også bolsjer af denne type, 30 på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat, såsom de i US-E-26.959 beskrevne, med et dextroseækvivalent (DE) beliggende mellem 20 og 60 og indeholdende 4-20% sorbitol og 20-65% maltitol. Belægningskompositionerne kan indeholde et bindemiddel, såsom gummi arabicum, og et filmogent 35 middel, såsom carboxymethylcellulose.

Britisk patentskrift GB-A-2.053.651 beskriver sukkerfrit tyggegummi på basis af gummi og hydrogeneret stivelseshydrolysat svarende til dem, der er nævnt i den foreliggende ansøgning. I tilfælde af belagt tyggegummi kan det indre indeholde de samme elementer tillige med fortykningsmidler, såsom CMC, pectin eller alginater.

Formålet med den foreliggende opfindelse har navnlig været at tilvejebringe en løsning, der gør det muligt samtidigt at afhjælpe ovennævnte to ulemper, mens hidtil formindske af den ene har medført forstærkning af den anden, hvorfor teknikeren hidtil har måttet lade sig nøje med et kompromis mellem de to.

På basis af en lang række undersøgelser har det nu vist sig, at nævnte to ulemper samtidigt effektivt kan formindskes eller endog elimineres ved i det hydrogenerede stivelseshydrolysat, der indgår i de sukkerfrie brændtsukker-bolsjer, at inkorporere en effektiv mængde af gummi arabicum eller carboxymethylcellulose eller CMC, hvilket var så meget mere uventet, som erstatningen af blandinger af sorbitol og mannitol med hydrogenerede stivelseshydrolysater netop havde gjort det muligt at undgå den anvendelse af gummi arabicum, der tidligere havde været nødvendig som middel til bekæmpelse af den meget lange hærdeningstid og af krystallisationen, og hvilken undgåelse har været betragtet som en betydelig fordel.

Bolsjer af sukkerfri brændtsukkertype ifølge opfindelsen er således karakteriseret ved, at de indeholder

- dels, som sukkerfrit brændtsukker, et hydrogeneret stivelseshydrolysat fremstillet ud fra et stivelseshydrolysat med et DE på 42 til 60, fortrinsvis beliggende mellem 45 og 60 og navnlig mellem 45 og 55, og forøvrigt med følgende indhold, udtrykt på basis af det tørre hydrolysatmateriale:

et sorbitolindhold på 0,1 til 19%, fortrinsvis 0,2 til 17%,

et maltitolindhold på 35 til 80%, fortrinsvis 35 til 65% og navnlig 40 til 58%.

idet resten til 100% udgøres af polyoler med en polymerisationsgrad (DP) over 2, og

- 5 - dels en mængde gummi arabicum beliggende mellem 1 og 8 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 2 og 6 vægt%, og/eller en mængde CMS beliggende mellem 0,2 og 2 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 0,3 og 1,2%.

- 10 Det foretrækkes, at det hydrolysat, som bolsjerne indeholder som sukkerfrit brændtsukker, har et indhold lavere end 3%, navnlig lavere end 1,5%, af produkter med DP højere end 20.

- Fordelen ved opfindelsen ligger i, at tilstedeværelsen af gummi arabicum eller CMC ikke modvirker de ikke-cariogene egenskaber af sidstnævnte hydrogenerede stivelseshydrolysater.
- 15

- Det kan i visse tilfælde være fordelagtigt i det hydrogenerede stivelseshydrolysat, der indgår i de sukkerfrie brændtsukker-bolsjer ifølge opfindelsen, at inkorporere en mængde mannitol, der kan gå op til 10 vægt%, men i almindelighed er beliggende mellem 1 og 8 vægt% af bolsjernes totale masse.
- 20

- Denne inkorporering gør det muligt yderligere at formindske de endelige bolsjers tendens til at genoptage vand og dermed deres allerede stærkt reducerede tilbøjelighed til at være klæbende, og den gøres mulig af tilstedeværelsen af gummi arabicum og/eller CMC.
- 25

- Den kendsgerning, at sukkerfrie brændtsukker-bolsjer ifølge opfindelsen kan udvise et endeligt vandindhold højere end 1%, navnlig fra 1 til 3%, som følge af tilstedeværelsen af gummi arabicum eller CMC i den masse, der underkastes den dehydratiserende kogning, gør det i almindelighed muligt at gennemføre dehydratationen ved en temperatur lavere end den temperatur, der normalt er nød-
- 30

vendig ved fravær af disse ifølge opfindelsen foreskrevne produkter. Denne fordel kan have væsentlige praktiske virkninger på fabrikationen.

I tilfælde af inkorporering af gummi arabicum kan
5 kogetemperaturen i praksis vælges ca. 5-15°C lavere end de temperaturer, der tidligere har været nødvendige ved fremstilling af sukkerfrie brændtsukker-bolsjer på basis af hydrogenerede stivelseshydrolysater.

Denne sænkning af kogetemperaturen, hvor lille den
10 end kan synes, er meget interessant, da den muliggør fremstilling af bolsjer ved vanddamptryk af størrelsesordenen 8 bar i stedet for de 10 bar, der var nødvendige ved de tidligere anvendte temperaturer, som var af størrelsesordenen 160-170°C. Den gør det med andre ord unød-
15 vendigt at gøre brug af specielt tilpassede anlæg, og de klassiske anlæg, der anvendes ved fremstillingen af brændtsukker-bolsjer, forbliver således anvendelige.

Heraf følger, at man ved fremstilling af bolsjer ifølge opfindelsen successivt

- 20 - i det hydrogenerede stivelseshydrolysat, foruden de klassiske additiver, inkorporerer en tilstrækkelig mængde gummi arabicum og/eller CMC og eventuelt op til 10 vægt% mannitol,
- bringer den således vundne blanding til en temperatur
25 over 140°C,
- opretholder denne temperatur i et vakuum på mindst 700 mm Hg, indtil fugtighedsindholdet i blandingen er bragt til en værdi lavere end 3 vægt%, navnlig fra 3 til 1 vægt%,
- 30 - hælder den således vundne masse i forme eller, fortrinsvis, former en pølse heraf, hvorefter bolsjerne skæres, og
- emballerer de efter formning og afkøling således vundne confitureprodukter.

35 Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eks-

empler, hvori er beskrevet de til grund for opfindelsen liggende undersøgelser foretaget henholdsvis i laboratorium og i forsøgsanlæg.

5 Eksempel 1

Ved en første forsøgsrække er foretaget en udvælgelse blandt mange fortykningsmidler valgt blandt:

- algeekstrakter: carrageenaner, agar-agar,
- vegetabiliske kautsjukker: guar, johannesbrød, tragant-
- 10 gummi, gummi arabicum,
- produkter udviklet af mikroorganismer: zanthan og dextran,
- synteseprodukter: carboxymethylcellulose (eller CMC), polyvinylpyrrolidon (eller PVP), carboxymethylstivelse,
- 15 der blev anvendt ved fremstillingen af bolsjer bestående af et hydrogeneret stivelseshydrolysat (HAH 1) med følgende sammensætning (procenter udtrykt på basis af tørstoffet) og vundet ved hydrogenering af et stivelseshydrolysat med et DE på 48,2:

20	DP 1	7,0
	DP 2	51,5
	DP 3	18,0
	DP 4 til DP 10	15,5
	DP 10 til DP 20	6,7
25	DP 20	1,3.

Den til disse første forsøg anvendte fremgangsmåde var følgende:

- blanding af produktet og hydrolysatet,
- kogning af blandingen i kobberbeholder på elektrisk
- 30 plade indtil temperaturen 180°C , med hyppig omrøring,
- udhældning af den kogte masse på kold marmor, efter at temperaturen 180°C var nået,

- opskæring af den til 60-80°C afkølede masse i bolsjer på 15 x 15 mm,
- emballering af bolsjerne.

De på hvert af de således fremstillede bolsjer udførte prøver, der havde til formål at vurdere kvalitetene i henseende til flydning og hygroskopicitet, var følgende:

1) Flydningsprøve

Bolsjerne (ikke indpakkede) blev anbragt i en exsiccator indeholdende en mættet lithiumchloridopløsning, der i exsiccatoren sikrede en relativ fugtighed beliggende mellem 10 og 15%.

For at accelerere fænomenet blev exsiccatoren holdt ved nøjagtigt 50°C i en lukket ovn.

Løbning eller flydning eller "cold flow" blev vurderet med tiden og betegnet dårlig, middel eller god alt efter den overflade, som bolsjet optog efter en uges prøvetid.

(God: optaget overflade den samme ved begyndelsen og ved afslutningen af prøven).

(Dårlig: Overflade mindst fordoblet ved prøvens afslutning).

2) Hygroskopicitetsprøve

Bolsjer (ikke-emballerede) med kendt vægt blev anbragt ved 20°C i en exsiccator indeholdende en mættet opløsning af natriumnitrit, der i exsiccatoren sikrede en relativ fugtighed på 66%. Vægten af bolsjerne blev kontrolleret dagligt i 6 dage.

De resultater, der blev opnået for de i forskellige koncentrationer anvendte fortykningsmidler (udtrykt i procenter baseret på hydrolysatets tørstof), er samlet i Tabel I.

Resultatet blev betragtet som:

- godt, hvis bolsjet havde optaget mindre end 2,5% vand efter 6 dage,
- dårligt, hvis bolsjet havde optaget mere end 3% vand efter 6 dage.

Resultaterne opnået både ved flydningsprøven og ved hygroskopicitetsprøven er samlet i nedenstående Tabel I:

20

Tabel I

Undersøgte produktfamilier	Produktart og anvendt mængde (vægt% baseret på hydrolysat-tørstof)	Hygroskopicitet	Flydning
25	Alge-ekstrakter		
	Carrageenan Kappa kendt under mærket "GENULACTA CSP" og markedsført af HERCULES	1% 2% 3%	god middel god
30	Carrageenan Kappa kendt under mærket "GENUGEL TOR-2" og markedsført af HERCULES	5%	dårlig
	Carrageenan af i varmen gelerende blanding kendt under mærket "GELOGEN 4" og markedsført af CECA	5%	dårlig
	Carrageenan-geleringsmiddel kendt under mærket "SATTAGEL SIA" og markedsført af CECA	5%	god
35	Carrageenan-fortykningsmiddel kendt under mærket "SATTAGUM E" og markedsført af CECA	5%	middel
	Carrageenan-fortykningsmiddel kendt under mærket "AUBYGEL MR 50" og markedsført af CECA	5%	dårlig

(fortsættes)

Tabel I (fortsat)

	Undersøgte produkt-familier	Produktart og anvendt mængde (vægt% baseret på hydrolysat-tørstof)	Hygro-skopi-citet	Flyd-ning
5	Alge-ekstrakter	Carrageenan-fortykningsmiddel kendt under mærket "AUBGYM X2" og markedsført af CECA 5%	dårlig	middel
		Carrageenan-fortykningsmiddel kendt under mærket "AUBGYM DM" og markedsført af CECA 5% 7%	dårlig dårlig	dårlig dårlig
10		Agar-agar 5%	middel	middel
	Vegetabil-ske kaut-sjukker	Guar 2% 3% 5%	middel middel middel	dårlig dårlig dårlig
		Johannesbrød 5%	middel	middel
		Tragantgummi 5%	middel	god
15		Gummi arabicum 1,5% 3% 4% 5%	middel god god god	middel god god god
20	Produkter stammende fra mikro-organismer	Xanthan 0,3% 0,5%	middel vanske-lig at koge	middel
		Dextran 70 000 5% 7,5% 10% 12,5%	dårlig dårlig dårlig dårlig	middel god god god
25		Dextran 5 000 000 0,5% 1% 2%	dårlig dårlig middel	dårlig dårlig god
		Dextran 200 000 - 300 000 1% 2%	dårlig dårlig	god god
30	Syntese-produkter	PVP (polyvinylpyrrolidon) umuligt, for meget skum		
		Carboxymethylcellulose mar-kedsført under betegnelsen "CMC RL 160" (substitutions-grad D.S. = 0,7 - lille viskositet) af HERCULES 5%	middel	god
35		Carboxymethylcellulose mar-kedsført under betegnelsen "CMC 9 M 65 F" (substituti-onsgrad D.S. = 0,9 - middel viskositet) af HERCULES 5% 4%	god middel	god god

(fortsættes)

Tabel I (fortsat)

	Undersøgte produkt-familier	Produktart og anvendt mængde (vægt% baseret på hydrolysat-tørstof)		Hygro-skopi-citet	Flyd-ning
5	Syntese-produkter (fortsat)	Carboxymethylcellulose mærkedsført under betegnelsen "CMC 7 M F" (substitutionsgrad D.S. = 0,7 - middel viskositet - levnedsmiddelkvalitet) af HERCULES	5%	god	god
10			3%	middel	middel
		Carboxymethylstivelse (substitutionsgrad D.S. = 0,17)	5%		

Af de i Tabel I samlede resultater fremgår, at carboxymethylcellulose anvendt i en mængde på 5% og gummi arabicum anvendt i en mængde på 3% , 4% og 5% giver gode resultater ved hygroskopicitets- og flydnings-prøverne.

For bedre at vurdere deres virkning anvendtes disse produkter til en anden forsøgsrække, ved hvilken betingelserne ved kogning og vurdering blev modificeret lidt.

Ved disse forsøg blev følgende produkter sammenlignet:

- hydrogeneret stivelseshydrolysat (HAH 1) defineret ovenfor (kontrol),
- 25 - HAH 1 med tilsætning af gummi arabicum (eller GA) i en mængde på 3% ,
- HAH 1 med tilsætning af carboxymethylcellulose (eller CMC) 7 MF i en mængde på 0,5% ,
- HAH 1 med tilsætning af carboxymethylcellulose (eller CMC) 7 MF i en mængde på 0,7% .

Ved denne anden forsøgsrække førtes kogningen ikke til en given temperatur, men til en given vægt, dvs. til et bestemt indhold af resterende vand.

Til dette formål blev den elektriske plade og kogebeholderen anbragt på en vægt, og udviklingen af den kogte masses vægt (forøgelse af tørstoffet) aflæstes øjeblikkeligt, efterhånden som vandet fordampede.

For hver af de ovennævnte kompositioner blev der kogt bolsjer på en sådan måde, at indholdet af resterende vand var 1%, 1,5% og 2%.

Den endelige kogetemperatur, der svarede til det
5 ønskede indhold af resterende fugtighed, blev noteret for hvert forsøg.

De nedenfor beskrevne undersøgelser og målinger anvendtes til hvert af forsøgsprodukterne. Resultaterne er samlet i nedenstående Tabel II.

10 1) Klæbningsprøve

Prøveemnerne holdtes i en atmosfære med 66% relativ fugtighed i 60 timer. Vandoptagningen lå da mellem 0,5 og 1%.

Det til karakterisering af klæbning anvendte appa-
15 rat kan være det under mærket "INSTRON 1122" kendte.

Et stykke brændtsukker med form som et parallelepipedum blev anbragt mellem dette apparats måle-skruestikbakker, således at den opad dirigerede overflade af stykket var anbragt horisontalt. En lap bærende en vægt på 330 g
20 blev anbragt på den opad dirigerede overflade af bolsjet og holdt på plads under vægtens indflydelse i 15 sekunder.

Den kraft (udtrykt i Newton), der var nødvendig for at løsne lappen, målt derefter.

Jo større klæbning, desto større nævnte kraft.

25 2) Hygroskopicitetsprøve

Målingen var identisk med den ved de foregående forsøg beskrevne.

I tabel II er anført de gennemsnitlige vægtstigninger for hver bolsjetype efter 1, 2, 3 og 6 dage samt de-
30 formationen af bolsjet efter 6 dage, nemlig:

- meget betydelig deformation: noteret 10 (løbning)
- ingen deformation: noteret 0.

3) Flydningsprøve

Denne prøve var identisk med den ovenfor beskrevne.
35 Løbningen blev vurderet ved tal fra 0 til 10, idet 0 repræsenterer en løbning på nul, og 10 repræsenterer en meget betydelig løbning.

Sammenlignet med resultaterne opnået med bolsjer på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat (HAH 1) alene, fører anvendelsen af gummi arabicum eller CMC ved fremstillingen af bolsjer til:

- 5 - en sænkning af kogetemperaturen (resultater findes i Tabel II) for samme indhold af resterende vand, navnlig tydelig for 1% vand. Denne temperatur er 192°C for bolsjet på basis af HAH 1 alene, 185°C i nærværelse af gummi arabicum, 188°C i nærværelse af CMC,
- 10 - en formindskelse af hygroskopiciteten (mindre vandoptagning) ledsaget af en mindre deformation af bolsjet ved afslutningen af hygroskopicitetsprøven,
- en bedre opførsel i henseende til flydning.

- Sammenlignet med gummi arabicum giver CMC bolsjer
- 15 med større modstand mod flydning, men lidt mere klæbende under betingelserne ved den ovenfor anførte klæbningsprøve.

Tabel II

		Kontrol			GA ved 3 %			CMC ved 0,5 %			CMC ved 0,7 %		
Bolsjets endelige vandindhold	1	1,5	2		1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
	192	178	165		185	175	166	188	178	167	188	178	167
Kogetemperatur													
Klæbning: Kraft i N	5,6	5,4	5,6		5,3	4,9	4,8	6,8	6,9	6,8	6,4	5,1	5,6
Hygro-skopicitet	0,83	0,67	0,67		0,62	0,58	0,57	0,59	0,79	0,77	0,79	0,79	0,71
	1,35	1,14	1,15		1,02	0,96	0,95	0,98	1,15	1,12	1,14	1,18	1,04
	1,77	1,49	1,53		1,33	1,24	1,24	1,26	1,34	1,32	1,34	1,39	1,21
	3,41	3,00	3,10		2,64	2,50	2,47	2,39	2,37	2,25	2,34	2,40	2,37
	9	9	10		8	7	7	4	5	6	5	4	4
Deformation efter 6 dage													
Flydning	4	7	10		2	5	7	1	3	7	1	3,5	4

Vægtstigning i % efter
 1 dag
 2 dage
 3 dage
 6 dage
 Deformation efter 6 dage

efter 6 prøvedage

Af resultaterne i Tabel II fremgår interessen for GA og CMC ved forbedringen af bolsjer på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat ved sammenligning af hygroskopiciteten af bolsjer (med og uden GA og/eller CMC) med omtrent samme opførsel ved flydningsprøven.

De tilsvarende værdier er samlet i nedenstående Tabel III:

Tabel III

	Kon- trol	HAH 1 + GA ved 3%	HAH 1 + CMC ved 0,5%	HAH 1 + CMC ved 0,7%
Flydning	4	5	3	3
Vandindhold i %	1	1,5	1,5	1,5
Kogetemperatur (°C)	192	175	178	178
Hygroskopicitet efter 6 dage (%)	3,41	2,50	2,37	2,40
Deformation efter hygroskopicitets- prøve	9	7	5	4

20

Det fremgår af denne tabel, at tilstedeværelsen af en lille procentmængde gummi arabicum eller CMC gør det muligt at sænke kogetemperaturen og samtidigt i høj grad at formindske hygroskopiciteten af produktet (op til 30% ved disse prøver) og begrænse den med en vandabsorption forbundne deformation..

Eksempel 2

Laboratorieprøverne blev kompletteret med lignende prøver på klassisk materiel i sukkervareindustrien.

Følgende operationstrin:

- indføring i et kogeapparat af mærket "OTTO HÄNSEL" af 30 kg HAH1, defineret i Eksempel 1, med 75% tørstof,
- eventuel dispergering af gummiarter eller andre produkter direkte i kogeapparatet under omrøring,
- kogning i 10 til 15 minutter og derefter påføring af af vakuum (700 mm Hg) i $2\frac{1}{2}$ minut,
- afkøling på koldt bord,

16.

- passage på pølseapparat ved ca. 80°C ,
 - afkølingskæde - afgang fra kæde ved 50 til 54°C ,
 - emballering på automatisk emballeringsapparat,
- gennemførtes successivt under de nedenfor anførte betin-
- 5 gelser:
- HAH 1 alene ved 160°C og 150°C (Prøve 1 og 2),
 - blanding af HAH 1 og 3,5% gummi arabicum ved 150°C og 140°C (Prøve 3 og 4),
 - blanding af HAH 1 og 0,8% og derefter 0,4% agar-agar
- 10 ved 140°C (Prøve 5 og 6),
- blanding af HAH 1 og 0,8% carrageenan (mærke "SATIAGEL MR") ved 140°C (Prøve 7).

I nedenstående Tabel IV er for hver prøve samlet de under fabrikationen indsamlede observationer og måle-

15 resultaterne vedrørende resterende vandindhold (Karl Fisher-metode), hygroskopicitetsprøven og flydnings- eller "cold-flow"-prøven beskrevet ovenfor.

Tabel IV

Prøve Nr.	HAH med 75% tørstof (kg)	Gummi- arabi- cum- pulver (kg)	Agar- agar (kg)	SATIA- GEL MR (kg)	Kogetem- peratur °C	Observationer	H ₂ O %	Hygrosko- picitet		Flydning 10 meget dårlig 1 meget god
								efter 7 dage	efter 15 dage	
1	30	-	-	-	160		1,43	+2,87	+5,57	3
2	30	-	-	-	150	Meget flydende, deformeres let ved afgang fra køletunnel	2,11	+2,68	+5,29	8
3	30	0,79	-	-	150	Temmeligt viskøs	1,37	+2,21	+4,10	1
4	30	0,79	-	-	140	Svag farvning Let forarbejdning	2,44	+2,01	+3,68	7
5	30	-	0,18	-	140	Meget elastisk og trækkende tekstur, passerer ikke på maskine	2,08	+2,36	+4,51	7
6	30	-	0,09	-	140	Meget elastisk, meget trækkende, betydelig saumentrækning, passerer ikke på maskine	1,98	+2,65	+5,20	8
7	30	-	-	0,18	140	For elastisk, meget farvet, passerer ikke på maskine	-	-	-	-

5 Endvidere konstateres, at bolsjerne fra Prøve 1 viser god flydningsopførsel, men en betydelig hygroskopicitet.

De ved laboratorieprøverne fundne resultater bekræftes således at disse industrielle prøver. Som følge af tilsætningen af gummi arabicum muliggør en 10°C formindsket kogetemperatur opnåelse af bolsjer på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat udvisende bedre flydningsopførsel og nedsat hygroskopicitet sammenlignet med en kontrol uden indhold af gummi arabicum.

Bolsjerne indeholdende carreegeenan og agar-agar har således ikke kunnet fremstilles normalt, da den af nævnte produkter bibragte elastiske tekstur generer operationen af rulleapparatet og emballeringsapparatet.

30 Eksempel 3

35 Anvendelsen af mannitol kunne være af interesse med henblik på at begrænse hygroskopiciteten af bolsjer derved, at nævnte produkt, efter en lille vandoptagning af bolsjet, kunne føre til en fin overflade-rekrystalli-

sation, hvorved der tilvejebringes en "barriere", der virker til at bremse overføring af fugtighed.

Imidlertid var, som de følgende prøver vil vise, inkorporering af alene mannitol ved fremstillingen af bolsjer på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat udvisende et DE før hydrogenering på 42-60, ikke fordelagtig, da den i virkeligheden i betydelig grad forstærkede bolsjernes tendens til flydning.

I dette eksempel blev prøverne gennemført på et hydrogeneret stivelseshydrolysat (HAH 2) med følgende sammensætning (procenter udtrykt på basis af tørstof):

	DP 1	3,6
	DP 2	54,0
	DP 3	18,1
15	DP 4 til DP 10	10,7
	DP 10 til DP 20	8,7
	DP > 20	4,9.

Før hydrogenering havde dette hydrolysat et DE i nærheden af 47,6.

Fremstillingsmetoden for bolsjerne var identisk med metoden beskrevet i Eksempel 1.

I Tabel V er samlet de resultater, der er registreret i henseende til deformationen efter hygroskopicitetsprøven, i henseende til vurdering af overflade-rekrystallisation og i henseende til flydningsprøven, for bolsjer fremstillet dels med det hydrogenerede stivelseshydrolysat (HAH 2) alene, dels med blandinger af HAH 2 og henholdsvis 5, 7,5 og 10% mannitol (procenterne udtrykt på basis af hydrolysatets tørstof), idet kogetemperaturen var 180°C.

Tabel V

Prøve Nr.	Mannitol %	Deformation efter hygroskopicitetsprøve	Vurdering af overflade-rekrystallisation	Vurdering af flydning
1	0	9	ingen	4
2	5	5	+	10
3	7,5	0	+++	10
4	10	0	+++	10

Betydning af symboler: + svag, ++middel, +++ stærk.

Af de i Tabel V samlede værdier fremgår, at bolsjerne indeholdende mannitol, og som har været underkastet hygroskopicitetsprøve, efter en lille vandoptagning udviste et fint, krystalliseret overfladelag, der bremsede eller endog afbrød enhver vandabsorption, og som derfor sikrede produktets konservering.

Det fremgår imidlertid af Tabel V, at denne anvendelse af mannitol alene også resulterer i en meget betydelig forøgelse af flydningsfænomenet, der gør forbedringen af bolsjernes konservering med mannitol usikker.

Den samtidige anvendelse af gummi arabicum og/eller CMC gør det derimod muligt at hindre bolsjets flydning, samtidig med at den fordelagtige virkning af mannitolet på produktets stabilitet bevares, således som det fremgår af de prøver, hvis resultater er samlet i Tabel VI. Disse prøver blev gennemført med 7,5% mannitol og stigende mængder (3%, 4% og til slut 5%) af gummi arabicum, idet kogetemperaturerne var 160, 170 og 180°C.

20

Tabel VI

25	Sammensætning af bolsje		Kogetemperatur (°C)	Deformation efter hygroskopicitetsprøve	Vurdering af overflade-rekrystallisation	Vurdering af flydning
	Indhold af mannitol	Indhold af gummi arabicum				
30	0	0	180	9	ingen	4
	7,5	3	160	0	+++	10
	7,5	3	170	0	+++	8
	7,5	3	180	0	+++	2
	7,5	4	160	0	+++	8
	7,5	4	170	0	+++	8
	7,5	4	180	0	++	1
	7,5	5	160	0	+++	7
	7,5	5	170	0	++	5
	7,5	5	180	0	++	0

35

Inkorporeringen af gummi arabicum hindrer således enhver deformation af produktet ved hygroskopicitetsprøven og sikrer, ved fyldestgørende kogetemperaturer, en god flydningsopførsel af bolsjer bestående af en blanding af hydrogeneret stivelseshydrolysat og mannitol.

Det er således muligt at kombinere en formindskelse af det "sukkerfri" bolsjes hygroskopicitet som følge af anvendelse af mannitol og en forbedring af flydningsopførslen som følge af inkorporering af gummi arabicum, hvilket alt i alt fører til en betydelig forbedring af stabiliteten ved konserveringen af bolsjer på basis af hydrogeneret stivelseshydrolysat.

P A T E N T K R A V

1. Bolsje af sukkerfri brændtsukkertype, kendet ved, at det indeholder dels, som sukkerfrit brændtsukker, et hydrogeneret stivelseshydrolysat fremstillet ud fra et stivelseshydrolysat med et DE på 42 til 60, fortrinsvis beliggende mellem 45 og 60 og navnlig mellem 45 og 55, og forøvrigt med følgende indhold, udtrykt på basis af det tørre hydrolysatmateriale:

et sorbitolindhold på 0,1 til 19%, fortrinsvis 0,2 til 17%,

et maltitolindhold på 35 til 80%, fortrinsvis 35 til 65% og navnlig 40 til 58%, idet resten til 100% udgøres af polyoler med en polymerisationsgrad (DP) over 2, og dels en mængde gummi arabicum beliggende mellem 1 og 8 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 2 og 6 vægt%, og/eller en mængde CMC beliggende mellem 0,2 og 2 vægt% baseret på slutproduktet, fortrinsvis mellem 0,3 og 1,2%.

2. Bolsje af sukkerfri brændtsukkertype ifølge krav 1, kendet ved, at det hydrolysat, som det indeholder som sukkerfrit brændtsukker, har et

indhold lavere end 3%, navnlig lavere end 1,5%, af produkter med DP højere end 20.

3. Bolsje af sukkerfri brændtsukkertype ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder op til 10 vægt% mannitol baseret på bolsjets totale masse.

4. Bolsje af sukkerfri brændtsukkertype ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en mængde mannitol beliggende mellem 1 og 8% af bolsjets totale masse.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af bolsjer af sukkerfri brændtsukkertype ifølge et hvilket som helst at kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at man successivt:

- 15 - i det hydrogenerede stivelseshydrolysat, foruden de klassiske additiver, inkorporerer en tilstrækkelig mængde gummi arabicum og/eller CMC og eventuelt op til 10 vægt% mannitol,
- bringer den således opnåede blanding til en temperatur
20 over 140°C,
- opretholder denne temperatur i et vakuum på mindst 700 mm Hg, indtil blandingens fugtighedsindhold er bragt til en værdi lavere end 3 vægt%, navnlig fra 3 til 1 vægt%.
- 25 - emballerer de således opnåede confitureprodukter efter formning og afkøling.