

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 340**

51 Int. Cl.:

A23L 27/00 (2006.01)

A23G 3/34 (2006.01)

A23G 3/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2020 PCT/EP2020/067337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020 WO20260194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2020 E 20734012 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2023 EP 3989741**

54 Título: **Composición en partículas que contiene cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino**

30 Prioridad:

26.06.2019 EP 19182574

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2023

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM B.V. (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

**ORLOVIC, MARIJA y
VAN KRIEKEN, JAN**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 948 340 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

Composición en partículas que contiene cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a una composición en partículas que contiene un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Más particularmente, la invención se refiere a una composición en partículas que comprende partículas de malato que comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Los ejemplos de dichos cocrystal incluyen ácido málico de malato de hidrógeno sódico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) y bis(hidrógeno L-malato de potasio)·ácido málico y trimalato de tetrahidrógeno dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

[0002] La invención se refiere además a un método para preparar las partículas de malato antes mencionadas y al uso de estas partículas de malato como ingrediente alimentario.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Van Havere et al. (Crystal structure of bis(potassium hydrogen L-malate) malic acid, $2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research (1985), 15(1), 45-52) describen la estructura cristalina del bis(hidrógeno de L-malato de potasio)·ácido málico.

[0004] Fleck et al. (Dielectric and Pyroelectric Properties of Lithium Hydrogen Dimalate, $\text{LiH}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$. Z. Naturforsch. 41a, 1289-1296 (1986); recibido el 5 de julio de 1986) describe cómo se preparó $\text{LiH}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$ a partir de una solución acuosa que contenía cantidades estequiométricas de LiOH y ácido málico (1:2). Los monocristales grandes (15x8x6 mm) podrían crecer mediante la evaporación lenta de H_2O de la solución acuosa a 290 K.

[0005] El ácido málico (ácido 2-hidroxibutanodioico) es el ácido principal en muchas frutas, incluidos los albaricoques, moras, arándanos, cerezas, uvas, mirabelles, melocotones, peras, ciruelas y membrillos y está presente en concentraciones más bajas en otras frutas, como los cítricos. . También contribuye a la acidez de las manzanas verdes (no maduras). El sabor del ácido málico es muy claro y puro en el ruibarbo, una planta para la cual es la principal sustancia aromática. El ácido málico se utiliza como aditivo alimentario en bebidas no carbonatadas, vinos, productos de confitería, goma de mascar, postres y productos horneados.

[0006] Es bien conocido el recubrimiento de artículos de confitería con una mezcla de polvos de azúcar y ácido (llamado "recubrimiento ácido con azúcar"). El uso de ácido málico en polvo en el recubrimiento ácido con azúcar está asociado con problemas de estabilidad que surgen del hecho de que el ácido málico es higroscópico. El polvo de ácido málico atrae mucha humedad de su entorno y presenta deliquesencia. Este proceso tiene un impacto adverso en la apariencia del producto, pero también en su sabor y textura, y por lo tanto puede conducir a una vida útil reducida.

[0007] Con el fin de mejorar la estabilidad del ácido málico, se sabe cómo recubrir el ácido málico con materiales de recubrimiento tales como grasa o malato de hidrógeno sódico. Purac® Powder MA es un polvo de ácido málico disponible comercialmente recubierto con malato de hidrógeno sódico. El polvo contiene un 42-50 % (p/p) de malato de hidrógeno sódico y un 50-58 % (p/p) de ácido málico.

[0008] US 2008/014312 describe una partícula de calidad alimentaria que comprende una configuración de recubrimiento de núcleo donde el recubrimiento comprende una o varias capas, cada una de las cuales está hecha de una composición que comprende al menos el 50 % en peso de un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado, donde dicho ácido policarboxílico parcialmente neutralizado comprende al menos un grupo carboxílico en forma de ácido y al menos un grupo carboxílico en forma de sal y donde el núcleo comprende al menos un ácido de calidad alimentaria o una de sus sales. El ejemplo 1 describe la preparación de una mezcla de partículas de ácido málico recubiertas de malato de hidrógeno monosódico, partículas de malato de hidrógeno monosódico recubiertas de malato de hidrógeno monosódico y aglomerados de ácido málico y malato de hidrógeno monosódico recubiertos de malato de hidrógeno monosódico.

[0009] Aunque el recubrimiento de partículas de ácido málico con malato de hidrógeno sódico mejora significativamente la estabilidad de la humedad, incluso estas partículas de ácido málico recubiertas sufren absorción de humedad y, por lo tanto, son intrínsecamente inestables. Además, los polvos que contienen dichas partículas recubiertas tienden a ser no homogéneos porque la composición de las partículas recubiertas varía con el tamaño de las partículas. Esto puede convertirse en un problema si se produce segregación de polvo, p. ej., durante el transporte. Además, el tamaño de partícula no puede controlarse fácilmente como consecuencia de esta falta de homogeneidad.

[0010] WO 2019/063623 describe una composición acidulante en partículas que comprende un 20-70 % en peso de ácido málico, un 3-40 % en peso de ácido láctico y un 0-40 % en peso de ácido alimentario seleccionado entre ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido tartárico y ácido acético y combinaciones de los mismos, en donde la composición acidulante comprende:

- un 40-90 % en peso de partículas M que comprenden un cocrystal de ácido málico y ácido policarboxílico parcialmente neutralizado seleccionado entre ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, donde dichas partículas M contienen al menos un 30 % en peso. % de ácido málico y al menos un 30 % en peso del ácido policarboxílico parcialmente neutralizado;
- un 5-60 % en peso de partículas L que comprenden cocrystal de ácido láctico y ácido carboxílico al menos parcialmente neutralizado seleccionado entre ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, donde dichas partículas L contienen al menos un 30 % en peso de ácido láctico y al menos un 30 % en peso del ácido carboxílico al menos parcialmente neutralizado; y

donde la combinación de partículas M y partículas L constituye al menos el 50 % en peso de la composición acidulante.

[0011] Los ejemplos de la solicitud de patente internacional antes mencionada describen mezclas de polvo que comprenden un 80 % en peso de Purac Powder MA (42-50% en peso de malato de hidrógeno sódico y 50-58% en peso de ácido málico), producidas en un secador de lecho fluido mediante la pulverización de una solución acuosa de ácido láctico sobre un lecho de partículas de lactato de calcio. Purac Powder MA normalmente contiene un 40-50 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno sódico.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0012] Los inventores han descubierto inesperadamente que se pueden producir cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino en forma de polvos que presentan una higroscopicidad muy baja y que son capaces de impartir un sabor agrio que es muy similar al del ácido málico. Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición en partículas que comprende al menos un 1 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y que comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.

[0013] Las partículas de malato de la presente invención siguen fluyendo libremente incluso a altas temperaturas y alta humedad. Además, la composición de las partículas de malato no varía con el tamaño de la partícula.

[0014] Los ejemplos de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino que están incluidos en la presente invención incluyen dimalato de trihidrógeno sódico y trimalato de tetrahidrógeno dipotásico. El cocrystal de dimalato de trihidrógeno sódico se puede representar mediante la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, mientras que el cocrystal de trimalato de tetrahidrógeno de potasio se puede representar mediante la fórmula $2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.

[0015] Aunque los inventores no desean limitarse a la teoría, se cree que cuando estos cocrystal entran en contacto con la saliva se disocian instantáneamente en malato²⁻ o malato de hidrógeno⁻, Na^+/K^+ y H^+ . Por tanto, el sabor del ácido málico se libera inmediatamente tras el consumo de productos comestibles que han sido recubiertos con las partículas de malato de la presente invención.

[0016] Otro aspecto de la invención se refiere al uso de partículas de malato que contienen al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino como ingrediente alimentario.

[0017] Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar un producto comestible, donde dicho método comprende combinar una composición en partículas según la presente invención con uno o más ingredientes alimentarios.

[0018] Otro aspecto de la invención se refiere a un producto comestible que contiene al menos un 0.05 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.

[0019] Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso de preparación de partículas de malato que comprenden cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Dicho proceso comprende:

- proporcionar partículas de cristales de siembra que contienen al menos un 80 % en peso de material cristalino seleccionado entre ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos;
- proporcionar una solución acuosa de malato, donde dicha solución contiene sodio y malato en una relación molar de 4:10 a 6:10 o que contiene potasio y malato en una relación molar de 5.5:10 a 7.5:10;
- rociar la solución acuosa de malato sobre las partículas de cristal de siembra;
- eliminar el agua de las partículas recubiertas.

[0020] Otro aspecto más de la invención se refiere a un proceso de preparación de partículas de malato que comprenden cocristales de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Dicho proceso comprende:

- proporcionar partículas de ácido málico que contengan al menos un 80 % en peso de ácido málico;
- proporcionar partículas de malato de hidrógeno sódico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno sódico o partículas de malato de hidrógeno potásico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno potásico;
- combinar 100 partes en peso de partículas de ácido málico con 100-138 partes en peso de partículas de malato de hidrógeno sódico o 220-300 partes en peso de malato de hidrógeno potásico; y 1-10 partes en peso de agua;
- someter la combinación resultante a cizalladura mecánica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0021] En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición en partículas que comprende al menos un 1 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.

[0022] El término "cocrystal", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material monofásico cristalino compuesto por dos o más compuestos iónicos o moleculares diferentes en una relación estequiométrica, que no son ni solvatos ni sales simples.

[0023] El patrón de difracción de rayos X de un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno sódico, identificado como dimalato de trihidrógeno sódico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), se muestra en la figura 1.

[0024] Además de las partículas de malato, la composición en partículas de la presente invención puede comprender otros componentes en partículas, como polvos de azúcar, sal o ácido.

[0025] En una realización de la invención, las partículas de malato representan la mayor parte de la composición de partículas. Por consiguiente, la composición de partículas comprende al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 75 % en peso, más preferiblemente al menos un 90 % en peso de las partículas de malato.

[0026] En otra realización de la invención, la composición en partículas comprende una mezcla de azúcar y partículas de malato. Una mezcla de este tipo se puede utilizar adecuadamente para el recubrimiento ácido con azúcar de productos de confitería. De acuerdo con esta realización, la composición en partículas comprende del 1 al 95 % en peso de partículas de malato y del 5 al 99 % en peso de partículas de azúcar, más preferiblemente del 2 al 50 % en peso de partículas de malato y del 50 al 98 % en peso de partículas de azúcar. Aún más preferiblemente, la composición en partículas comprende del 3 al 30 % en peso de partículas de malato y del 60 al 97 % en peso de partículas de azúcar. Preferiblemente, la combinación de azúcar y partículas de malato constituye al menos el 60 % en peso, más preferiblemente al menos el 80 % en peso de la composición de partículas.

[0027] Según una realización particularmente preferida, las partículas de malato de la presente invención comprenden:

- un 75-100 % en peso del cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino;
- un 0-25 % en peso de uno o más ácidos orgánicos seleccionados entre el grupo de ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido fumárico; y

donde la combinación del cocrystal y uno o más ácidos orgánicos constituye al menos el 90% en peso de las partículas de malato. Más preferiblemente, la combinación de cocrystal y ácido málico constituye al menos el 95 % en peso de las partículas de malato.

[0028] El contenido de agua de las partículas de malato normalmente no supera el 5 % en peso, más preferiblemente el contenido de agua no supera el 3% en peso.

5 [0029] Para alguna aplicación es beneficioso proporcionar partículas de malato que se componen casi exclusivamente del cocrystal. De acuerdo con esta realización, las partículas de malato contienen al menos el 90 %, preferiblemente al menos el 95 % en peso del cocrystal.

10 [0030] También puede ser beneficioso ajustar el perfil de sabor de las partículas de malato incluyendo una pequeña cantidad de uno o más de los ácidos orgánicos mencionados anteriormente. En consecuencia, en una realización preferida, las partículas de malato comprenden:

- un 75-95 % en peso del cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino;
- un 5-25 % en peso de uno o más ácidos orgánicos.

15 Más preferiblemente, las partículas de malato de esta realización comprenden un 5-25% en peso de ácido málico.

20 [0031] Según una realización particularmente preferida, el cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino es un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno sódico o un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno potásico. Aún más preferiblemente, el cocrystal es dimalato de trihidrógeno sódico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^- \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o trimalato de tetrahidrógeno dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-] \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Más preferiblemente, el cocrystal empleado de acuerdo con la presente invención es dimalato de trihidrógeno sódico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^- \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

25 [0032] Las partículas de malato en la composición de partículas de la presente invención tienen preferiblemente un diámetro promedio ponderado en masa en el rango de 50 a 1000 μm , más preferiblemente de 150 a 750 μm .

[0033] La composición en partículas tiene típicamente un diámetro promedio ponderado en masa en el rango de 50 a 1000 μm , más preferiblemente de 150 a 750 μm .

30 [0034] El diámetro promedio ponderado en masa se puede determinar adecuadamente usando un juego de tamices de diferentes tamaños de malla.

35 [0035] Otra realización de la invención se refiere al uso de partículas de malato que contienen al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino como ingrediente alimentario.

[0036] Preferiblemente, las partículas de malato empleadas son partículas de malato como las definidas anteriormente en este documento. De acuerdo con una realización particularmente preferida, el presente uso comprende la aplicación de las partículas de malato como un recubrimiento sobre la superficie de un producto comestible, por ejemplo, un producto de confitería.

40 [0037] Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar un producto comestible, donde dicho método comprende combinar una composición en partículas según la presente invención con uno o más ingredientes alimentarios.

45 [0038] En una realización, el presente método comprende combinar la composición en partículas con azúcar. En esta realización, la composición en partículas contiene preferiblemente al menos un 20 % en peso, más preferiblemente al menos un 30 % en peso de partículas de malato, de la manera más preferible al menos un 50 % en peso de partículas de malato. Mezclando la composición en partículas con azúcar se puede preparar una composición de recubrimiento que se puede usar adecuadamente para el recubrimiento ácido con azúcar de productos de confitería.

50 [0039] En otra realización, el presente método comprende la aplicación de la composición en partículas sobre la superficie de un producto comestible, por ejemplo, un producto de confitería. En esta realización, la composición en partículas comprende preferentemente del 1 al 95 % en peso de partículas de malato y del 5 al 99 % en peso de partículas de azúcar, más preferentemente del 2 al 50 % en peso de partículas de malato y del 50 al 98 % en peso de partículas de azúcar.

60 [0040] Otro aspecto de la invención se refiere a un producto comestible que contiene al menos un 0.05 % en peso, más preferiblemente del 0.15 al 30 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.

[0041] De acuerdo con una realización particularmente preferida, el producto comestible se recubre con las partículas de malato. Más preferiblemente, el producto comestible se recubre con una mezcla de partículas de malato y partículas de azúcar. Aún más preferiblemente, el producto comestible se recubre con una composición en partículas que contiene partículas de malato y partículas de azúcar tal como se describe anteriormente.

[0042] El producto comestible de la presente invención es preferiblemente un producto de confitería, más particularmente un caramelo blando.

[0043] Otro aspecto más de la invención se refiere a un proceso de preparación de partículas de malato que comprenden cocristales de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Dicho proceso comprende:

- proporcionar partículas de cristales de siembra que contienen al menos un 80 % en peso de material cristalino seleccionado entre ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos;
- proporcionar una solución acuosa de malato, donde dicha solución contiene sodio y malato en una relación molar de 4:10 a 6:10 o que contiene potasio y malato en una relación molar de 5.5:10 a 7.5:10;
- rociar la solución acuosa de malato sobre las partículas de cristal de siembra;
- eliminar el agua de las partículas recubiertas.

[0044] El material cristalino en las partículas de cristal de siembra se selecciona preferiblemente a partir de ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos, en donde el ácido orgánico se selecciona entre ácido málico, ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el material cristalino se selecciona entre ácido málico cristalino, sal cristalina de ácido málico y combinaciones de los mismos. De la manera más preferible, el material cristalino es cocristal de ácido málico y malato de hidrógeno sódico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o cocristal de ácido málico y malato de hidrógeno potásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

[0045] La solución acuosa de malato que se rocía sobre las partículas preferiblemente contiene malato en una concentración de al menos 1 mol/l, más preferiblemente de al menos 1.5 mol/l, de la manera más preferible de 2-5 mol/l.

[0046] La solución acuosa de malato tiene preferiblemente un contenido de materia seca del 20-70 % en peso, más preferiblemente del 25-65 % en peso y de la manera más preferible del 30-60 % en peso.

[0047] La solución acuosa de malato se prepara preferiblemente a partir de ácido málico disolviendo ácido málico en agua y añadiéndole un agente neutralizante. Más preferiblemente, se prepara una solución de malato de sodio totalmente neutralizada disolviendo ácido málico en agua y añadiéndole un agente neutralizante, y que se mezcla con una solución de ácido málico en agua de manera que se obtiene la proporción deseada de sodio y malato o potasio y malato.

[0048] Las partículas de cristal de siembra se emplean preferiblemente en el presente proceso en una cantidad que representa un 3-70 %, más preferiblemente un 5-60 %, incluso más preferiblemente un 9-50 % en peso de las partículas recubiertas obtenidas después de eliminar el agua.

[0049] La solución acuosa de malato se pulveriza preferiblemente sobre un lecho fluidizado de las partículas de cristal de siembra. La temperatura de este lecho fluidizado se encuentra preferiblemente en el rango de 40-100 °C, más preferiblemente en el rango de 42-90 °C, aún más preferiblemente en el rango de 44-80 °C, de la manera más preferible en el rango de 45-70 °C.

[0050] Además de agua, malato y cationes de sodio o potasio, la solución acuosa de malato preferiblemente no contiene otros componentes en una concentración de más del 0.1 % en peso.

[0051] La solución acuosa de malato se puede preparar disolviendo ácido málico y malato de hidrógeno sódico o malato de hidrógeno potásico en agua. Alternativamente, la solución acuosa de malato se puede preparar disolviendo ácido málico e hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en agua. Otra alternativa es preparar la solución acuosa de malato disolviendo ácido málico y malato disódico o malato dipotásico.

[0052] De acuerdo con una realización particularmente preferida del proceso, la pulverización de la solución acuosa de malato y la eliminación del agua de las partículas recubiertas se llevan a cabo simultáneamente.

[0053] En una realización preferida del presente proceso, la pulverización y la eliminación del agua se llevan a cabo en un secador de lecho fluidizado. En otra realización preferida, la pulverización y la eliminación del agua se llevan a cabo en un secador por pulverización a favor de la corriente con reciclado de finos hacia la boquilla de pulverización (para actuar como cristales de siembra).

[0054] Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso de preparación de partículas de malato que comprenden cocristales de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino. Dicho proceso comprende:

- proporcionar partículas de ácido málico que contengan al menos un 80 % en peso de ácido málico;
- proporcionar partículas de malato de hidrógeno sódico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno sódico o partículas de malato de hidrógeno potásico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno potásico;
- combinar 100 partes en peso de partículas de ácido málico con 100-138 partes en peso de partículas de malato de hidrógeno sódico o 200-300 partes en peso de malato de hidrógeno potásico; y 1-10 partes en peso de agua;
- someter la combinación resultante a cizalladura mecánica.

[0055] Preferiblemente, los procesos descritos antes producen partículas de malato tal como se ha definido en el presente documento anteriormente.

[0056] La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0057] Se produjeron polvos que contienen cocristales de malato de hidrógeno sódico y ácido málico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), en lo sucesivo denominado MASHM cristalino, utilizando un granulador de lecho fluidizado por lotes a escala de laboratorio.

[0058] En primer lugar, se produjeron cristales de siembra de MASHM mediante cristalización a partir de una solución acuosa que contenía cantidades equimolares de malato de hidrógeno sódico y ácido málico, y posterior molienda hasta un diámetro medio ponderado en masa de aproximadamente 200 μm . Se prepararon tres composiciones de cristales de siembra diferentes. Una composición de cristal de siembra constaba de cristales de MASHM (composición 1). Se prepararon dos composiciones de cristales de siembra (composiciones 2 y 3) mezclando los cristales de MASHM con partículas de ácido málico en las proporciones que se muestran en la tabla 1.

[0059] Además, se preparó una solución de pulverización acuosa que contenía 1304 mM de $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_5$ y 1304 mM de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.

Tabla 1

Composición de siembra	MASHM [% en peso]	MA [% en peso]
1	100	0
2	70	30
3	40	60

[0060] A continuación, se cargó el granulador con los cristales de siembra para producir un lecho fluidizado de cristales de siembra que se calentó hasta 55 °C. Cuando se hubo alcanzado la temperatura deseada del lecho, se inició la pulverización de la solución acuosa. Durante la pulverización, la temperatura del lecho se mantuvo a 55 °C. La cantidad total de solución de pulverización acuosa que se pulverizó sobre el lecho de cristales de siembra fue de 3.18 ml/g en el caso de la composición de siembra 1 y de 4.46 ml/g en el caso de las composiciones de siembra 2 y 3.

[0061] Una vez finalizada la pulverización, los polvos se descargaron del granulador. Los polvos tenían un diámetro medio ponderado en masa de aproximadamente 300 μm .

[0062] Se produjo otro polvo mezclando en seco el polvo MASHM y el polvo de ácido málico en una relación de peso de 85:15 (Polvo 4).

[0063] Las composiciones de los 4 polvos así preparados y de una referencia que consiste en un polvo de ácido málico comercialmente disponible (Purac® Powder MA - partículas de ácido málico recubiertas con malato de hidrógeno sódico) se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	% en peso			
	MASHM	C ₄ H ₆ O ₅	C ₄ H ₅ NaO ₅	Humedad
Polvo 1	99.7			0.3
Polvo 2	89.5	10		0.5
Polvo 3	79.5	20		0.5
Polvo 4	84.7	15		0.3
Referencia		50-58	42-50	≤2

[0064] El contenido de MASHM de las muestras se comprobó mediante análisis DSC. Los análisis DSC muestran transiciones de fase endotérmicas y exotérmicas en la muestra mientras se calienta. Se conocen los picos de fusión de MASHM y ácido málico. El área bajo el pico está correlacionada con la cantidad del material y se compara con el área bajo el pico de fusión de la muestra MASHM pura (confirmada con análisis de rayos X). Luego, la composición se confirma mediante análisis de balance de masa o contenido de Na, K. De esta forma se confirmó que los polvos 1, 2, 3 y 4 cristalizaron completamente en MASHM.

[0065] La higroscopicidad de estos cinco polvos se determinó a 30°C y una humedad relativa del 75 %. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Absorción de agua después de 14 días (% en peso)
Polvo 1	0.0
Polvo 2	6.8
Polvo 3	11.5
Polvo 4	10.6
Referencia	14.1

[0066] El resultado para el polvo 1 está en consonancia con el resultado de las pruebas dinámicas de sorción de vapor de este material que apenas mostraron cambios en la masa del producto después de una adsorción del 0 al 90 % de humedad, lo que indica que el material no es higroscópico.

Ejemplo 2

[0067] Los polvos ácidos descritos en el ejemplo 1 se usaron para preparar ositos de gominola con recubrimiento ácido de azúcar como se describe a continuación.

[0068] Los ositos de gominola (Haribo, NL) se trataron con vapor para hacer la superficie pegajosa y luego se realizó un recubrimiento ácido con una mezcla del 12 % en peso de polvo ácido y el 88 % en peso de azúcar fina. Se introdujeron dos caramelos con recubrimiento ácido de azúcar en una bolsa de vacío junto con 1 gramo de composición de recubrimiento extra ácida, y se selló el paquete. Las bolsas se almacenaron durante cuatro semanas en un armario climatizado a 30 °C y 75 % de HR. Después del período de almacenamiento, el polvo fue evaluado visualmente por un panel de expertos.

[0069] Los resultados se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

Polvo de recubrimiento ácido	Apariencia después de 4 semanas
1	Estable
2	Estable
3	Empezando a atraer la humedad
4	Empezando a atraer la humedad
Referencia	Húmedo, partículas parcialmente disueltas

[0070] Los polvos de recubrimiento ácido 1-4 tenían todos un mejor aspecto que la referencia. La absorción de humedad fue menor para los polvos sin o con poco ácido málico libre.

- 5 [0071] Cuatro semanas después de la preparación, un panel de expertos evaluó los perfiles de sabor ácido de los ositos de gominola. El panel determinó la velocidad con la que se liberó la acidez, la intensidad de la acidez percibida y la duración de la acidez. Los resultados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5

Polvo de recubrimiento ácido	Liberación de la acidez (rápido a lento 1-9)	Intensidad de la acidez (baja a alta 1-9)	Duración de la acidez (corta a larga 1-9)
1	3.5	4.6	4.9
2	3.1	5.0	5.2
3	3.8	3.9	3.8
4	4.5	4.0	4.5
Referencia	3.2	4.8	4.3

- 10 [0072] Los resultados de la evaluación sensorial muestran que el perfil de acidez de los polvos de recubrimiento ácido 1-4 es equivalente o cercano al de la referencia. Los mejores resultados se obtuvieron con el polvo de recubrimiento ácido 2, compuesto por un 90 % de MASHM y un 10 % de ácido málico.

Ejemplo 3

- 15 [0073] Un recipiente de vidrio encamisado de 100 ml se cargó con 51.36 g (0.383 mol) de ácido DL-málico y 30.17 g de agua desmineralizada. El recipiente se conectó a un baño termostático circulante y se calentó a 55 °C mientras se agitaba con un agitador magnético hasta que los cristales de ácido málico se disolvieron por completo. A continuación, se añadió hidróxido de potasio al 50 % (9.37 g, 0.083 mol). La temperatura se elevó a 67 °C y se obtuvo una solución transparente de color amarillo. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, mientras se agitaba.

- 20 [0074] Para obtener cristales de siembra, se transfirió una pequeña cantidad del líquido a un vaso de aluminio abierto y se dejó concentrar a temperatura ambiente por evaporación lenta del agua. Después de dos semanas, toda el agua presente se había evaporado y se había formado un producto cristalino.

- 25 [0075] Un pequeño trozo de este material cristalino se usó como semilla en el resto del líquido (ahora en una botella de vidrio). Después de un fin de semana se formó una solución ligeramente turbia que contenía pequeños cristales.

- 30 [0076] El análisis de los cristales mostró que estos consistían en bis(hidrógeno de DL malato potásico)-ácido málico.

Ejemplo 4

- 35 [0077] Un recipiente de vidrio encamisado de 100 ml se cargó con 51.26 g (0.382 mol) de ácido DL-málico, 15.50 g de agua desmineralizada y 9.39 g de hidróxido de potasio al 50 % (0.084 mol). El recipiente se conectó a un baño termostático circulante y se calentó a 40 °C mientras se agitaba con un agitador magnético hasta que el ácido málico se disolvió por completo. A continuación, la solución se enfrió lentamente. A 30 °C, se añadió algo de la suspensión de cristales obtenida del ejemplo 1 como cristales de siembra. El enfriamiento adicional hasta 21.5°C no dio como resultado mucha formación de cristales. Después de una noche, se formó una suspensión viscosa que contenía cristales similares a agujas/varillas.

- 40 [0078] Después de otros 3 días de agitación lenta, la suspensión se filtró (200 mbar) en un filtro de papel de 55 mm. El tiempo de filtración fue de aproximadamente 5 minutos. No se aplicó lavado.

- 45 [0079] La tarta de cristales (8.38 g) se secó durante 2.5 horas a temperatura ambiente y a una presión inferior a 10 mbar. El producto seco (7.49 g) se molió en un mortero y una maja.

[0080] El análisis de los cristales mostró que consistían en bis(hidrógeno de DL malato potásico)-ácido málico.

[0081] Las pruebas dinámicas de sorción de vapor de este material cristalino revelaron que el material era estable a humedades de hasta el 70 %, pero comenzaba a absorber humedad a niveles más altos de humedad.

REIVINDICACIONES

1. Composición en partículas que comprende al menos un 1 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.
2. Composición en partículas según la reivindicación 1, en la que las partículas de malato comprenden:
 - un 75-100 % en peso del cocrystal;
 - un 0-25 % en peso de uno o más ácidos orgánicos seleccionados entre el grupo de ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido fumárico; y
 donde la combinación del cocrystal y uno o más ácidos orgánicos constituye al menos el 90% en peso de las partículas de malato.
3. Composición en partículas según la reivindicación 2, en la que las partículas de malato contienen al menos un 90 %, preferiblemente al menos un 95 % en peso del cocrystal.
4. Composición en partículas según la reivindicación 2, en la que las partículas de malato comprenden:
 - un 75-95 % en peso del cocrystal;
 - un 5-25 % en peso de uno o más ácidos orgánicos.
5. Composición en partículas según la reivindicación 4, en la que las partículas de malato comprenden del 5 al 25 % en peso de ácido málico.
6. Composición en partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de partículas comprende al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 75 % en peso, más preferiblemente al menos un 90 % en peso de las partículas de malato.
7. Composición en partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición en partículas comprende del 1 al 95 % en peso de partículas de malato y del 5 al 99 % en peso de partículas de azúcar.
8. Composición en partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cocrystal es un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno sódico o un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno potásico.
9. Composición en partículas según la reivindicación 8, en la que el cocrystal es dimalato de trihidrógeno sódico representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.
10. Proceso de preparación de partículas de malato que comprende un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino, donde dicho proceso comprende:
 - proporcionar partículas de cristales de siembra que contienen al menos un 80 % en peso de material cristalino seleccionado entre ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos;
 - proporcionar una solución acuosa de malato, donde dicha solución contiene sodio y malato en una relación molar de 4:10 a 6:10 o que contiene potasio y malato en una relación molar de 5.5:10 a 7.5:10;
 - rociar la solución acuosa de malato sobre las partículas de cristal de siembra para producir partículas recubiertas;
 - eliminar el agua de las partículas recubiertas.
11. Proceso de preparación de partículas de malato que comprende un cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino, donde dicho proceso comprende:
 - proporcionar partículas de ácido málico que contengan al menos un 80 % en peso de ácido málico;
 - proporcionar partículas de malato de hidrógeno sódico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno sódico o partículas de malato de hidrógeno potásico que contengan al menos un 80 % en peso de malato de hidrógeno potásico;
 - combinar 100 partes en peso de partículas de ácido málico con 100-138 partes en peso de partículas de malato de hidrógeno sódico o 200-300 partes en peso de malato de hidrógeno potásico; y 1-10 partes en peso de agua;
 - someter la combinación resultante a cizalladura mecánica.
12. Uso de partículas de malato que contienen al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino como ingrediente alimentario.

13. Método para preparar un producto comestible, donde dicho método comprende combinar una composición en partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 con uno o más ingredientes alimentarios.

5 14. Producto comestible que contiene al menos un 0.05 % en peso de partículas de malato, donde dichas partículas de malato tienen un diámetro de 50 a 1000 μm y comprenden al menos un 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato de hidrógeno de metal alcalino.

15. Producto comestible según la reivindicación 14, donde el producto comestible es un producto de confitería.

