

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **3 003 884**

51 Int. Cl.:

A23G 1/32 (2006.01)
A23G 3/34 (2006.01)
A23G 3/36 (2006.01)
A23G 4/02 (2006.01)
A23G 4/04 (2006.01)
A23G 4/06 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2021** **PCT/EP2021/085727**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2022** **WO22129072**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2021** **E 21835758 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 4262422**

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

30 Prioridad:

17.12.2020 EP 20215219

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
11.03.2025

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM B.V. (100.00%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

MARMOLEJO, CYNTHIA BERENICE;
ORLOVIC, MARIJA;
NEO, HAI LING HAZELINE;
HOUWELINGEN-DE JONG, DIRKJE y
VAN ARENDONK, WILLY GIJSBERTA CORNELIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 003 884 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 forma de partículas que contiene cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición en forma de partículas que comprende partículas de malato que comprenden al menos 70 % en peso de cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino. La invención proporciona además un método para preparar tal composición en forma de partículas.

La composición en forma de partículas de la presente invención se puede aplicar de forma ventajosa en o sobre productos de confitería, especialmente en revestimientos de azúcar duros y blandos, pastilla de confite y chocolate.

Antecedentes de la invención

10 El ácido málico (ácido 2-hidroxibutanodioico) es el ácido principal en muchas frutas, incluyendo albaricoques, moras, arándanos, cerezas, uvas, mirabeles, melocotones, peras, ciruelas y membrillo y está presente en concentraciones más bajas en otras frutas, tales como los cítricos. También contribuye a la acidez de manzanas verdes (sin madurar). El sabor del ácido málico es muy claro y puro en el ruibarbo, una planta para la que es la principal sustancia de sabor. El ácido málico se utiliza como aditivo alimentario en bebidas no carbonatadas, vinos, confites, goma de mascar, postres y productos horneados.

El revestimiento de azúcar, o simplemente revestimiento, es un método para añadir una "cáscara" de confite a confites o nueces. Los confites populares que emplean este proceso en su fabricación incluyen grageas, M&M, gobstoppers, konpeito y gominolas. Las gominolas utilizan un revestimiento blando, mientras que los otros tres son ejemplos de revestimiento duro.

20 Los "revestimientos" duros y blandos se realizan ambos de manera similar, pero con diferentes ingredientes y a diferentes velocidades. El "revestimiento" duro es un proceso en el cual se aplica una fina capa de un azúcar o una solución de alcohol de azúcar a núcleos individuales en rotación, seguido de evaporación de la humedad de manera que el azúcar o el alcohol de azúcar cristalicen en una capa fina. Este proceso se repite hasta que se obtiene el espesor deseado del revestimiento duro. Cualquier material que no se deforme por su propio peso y rote libremente (sin superficies planas que puedan pegarse entre sí) es un candidato para el revestimiento duro. El revestimiento blando usa un jarabe que no cristalizará, tal como glucosa. Para ayudar al secado, se añade azúcar en polvo o azúcar glas durante la rotación.

25 El documento WO 2019/063623 describe una composición acidulante en forma de partículas que comprende 20-70 % en peso de ácido málico, 3-40 % en peso de ácido láctico y 0-40 % en peso de ácido alimenticio seleccionado de ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido tartárico y ácido acético y combinaciones de los mismos, donde la composición acidulante comprende:

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

Los ejemplos de la solicitud de patente internacional anteriormente citada describen mezclas de polvo que comprenden 80 % en peso de PURAC Powder MA (42-50 % en peso de malato ácido de sodio y 50-58 % en peso de ácido málico), producidas en un secador de lecho fluido pulverizando una solución acuosa de ácido málico parcialmente neutralizado sobre un lecho de partículas de ácido málico. El polvo MA PURAC contiene típicamente 40-50 % en peso de cocristal de ácido málico e hidrogeno malato de sodio.

El documento WO 2020/260194 describe una composición en forma de partículas que comprende al menos 1 % en peso de partículas de malato, teniendo dichas partículas de malato un diámetro de 50-1000 µm y que comprende al menos 70 % en peso de cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

50 Van Haver *et al.* (Crystal structure of bis(potassium hydrogen L-malate)-malic acid, $2[K^+(C_4H_5O_5)] \cdot C_4H_6O_5$, *Journal of Crystallography and Spectroscopic Research* (1985), 15(1), 45-52) describen la estructura cristalina de bis(L-malato ácido de potasio)-ácido málico.

Fleck *et al.* (Dielectric and Piroelectric Properties of Lithium Hydrogen Dimaleate, $\text{LiH}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$. *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). Se pudieron cultivar monocristales grandes (15x8x6 mm) por evaporación lenta de H_2O de la solución acuosa a 290 K.

5 Compendio de la invención

Los autores de la invención han desarrollado un malato en polvo que puede aplicarse adecuadamente en y sobre productos de confitería para impartir notas de sabor ácidas. El malato en polvo está compuesto por partículas que comprenden al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

10 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición en forma de partículas que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm y que comprende al menos 50 % en peso de partículas de malato, comprendiendo dichas partículas de malato al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino. Ejemplos de dicho cocrystal incluyen malato ácido de sódico-ácido málico ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) y bis(L-malato ácido de potasio)-ácido málico y trimalato tetraácido dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5]$).

15 La composición en forma de partículas de la presente invención se aplica de forma ventajosa en o sobre productos de confitería de tal manera que las partículas de malato permanecen en gran medida intactas. Aunque los autores de la invención no desean estar limitados por la teoría, se cree que cuando las partículas de malato entran en contacto con la saliva, el cocrystal de ácido málico y el malato ácido de metal alcalino se disocia instantáneamente en malato²⁻ o malato ácido-, Na^+/K^+ y H^+ . Por tanto, el suave sabor ligeramente ácido del ácido málico se libera inmediatamente tras el consumo de productos de confitería que contienen las partículas de malato de la presente invención.

20 El malato en polvo de la presente invención ofrece la ventaja de que permanece fluido incluso a altas temperaturas y alta humedad y que la composición de las partículas de malato no varía con el tamaño de partícula. Así, el malato en polvo puede ser proporcionado en forma de un polvo fino moliendo un malato en polvo grueso hasta el tamaño de partículas deseado.

25 Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método para preparar un malato en polvo pulverizado, comprendiendo dicho método:

- proporcionar un malato en polvo grueso que contiene al menos 90 % en peso de partículas de malato que comprenden al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino, teniendo dicho malato en polvo grueso un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de al menos 100 μm ;
- 30 • reducir el tamaño de partícula del malato en polvo grueso para producir un malato en polvo pulverizado que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen que es al menos un 50 % menor que el malato en polvo grueso.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a un producto de confitería que comprende al menos uno de:

- un revestimiento de azúcar duro o blando que contiene 0,1-6 % en peso de partículas de malato;
- 35 • una pastilla de confite que contiene al menos 0,1-50 % en peso de partículas de malato
- chocolate que contiene al menos 0,1-30 % en peso de partículas de malato;

donde las partículas de malato contienen al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

40 Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un confite con cáscara dura, comprendiendo dicho procedimiento:

- proporcionar un núcleo comestible cohesivo;
- aplicar al menos una capa de revestimiento de jarabe sobre dicho núcleo comestible, comprendiendo dicho jarabe edulcorante cristizable seleccionado de azúcares cristalizables, alcoholes de azúcar cristalizables y combinaciones de los mismos; y
- 45 • aplicar al menos otra capa de revestimiento que comprende partículas de malato que contienen al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición en forma de partículas que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm y que comprende al menos 50 % en peso de partículas de malato, comprendiendo dichas partículas de malato al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

El término "malato", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a ácido málico, sales de ácido málico y combinaciones de los mismos.

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

El término "azúcar", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a monosacáridos y disacáridos de sabor dulce.

El término "alcohol de azúcar" tal como se usa en la presente memoria se refiere a poliol de sabor dulce que no es un azúcar y que contiene 6-12 átomos de carbono.

El término "jarabe", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un líquido viscoso, espeso que consiste principalmente en una solución de azúcar y/o alcohol de azúcar en agua.

El término "cristalizable", tal como se usa en la presente memoria en relación con azúcares o alcoholes de azúcar, se refiere a la capacidad del azúcar o alcohol de azúcar para existir en un estado cristalino a 20 °C y temperatura atmosférica.

El término "cristalino" o "cristalizado" significa que un material está en un estado cristalino a 20 °C y presión atmosférica.

Las distribuciones del tamaño de partícula tal como se mencionan en la presente memoria pueden determinarse adecuadamente por medio de difracción láser (Malvern).

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

La composición en forma de partículas de la presente invención es particularmente adecuada para aplicación en o sobre productos de confitería debido a su estabilidad, el suave sabor ligeramente ácido instantáneo proporcionado por las partículas de malato y debido a que puede proporcionarse en forma de un polvo muy fino (muy relevante para, por ejemplo, el revestimiento de azúcar).

La composición en forma de partículas tiene preferiblemente un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 40-170 μm , lo más preferiblemente 80-160 μm .

Preferiblemente, las partículas de malato en la composición en forma de partículas tienen un $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm , más preferiblemente 40-170 μm , lo más preferiblemente 80-160 μm .

Según una forma de realización preferida, la composición en forma de partículas tiene la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 1 \mu\text{m};$$

$$40 \mu \leq D_{50} \leq 200 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 320 \mu\text{m};$$

donde el % en volumen de partículas con diámetros menores que D_x es igual a x % en volumen y donde el % en volumen de partículas con diámetros mayores que D_x es igual a (100-x) % en volumen. Incluso más preferiblemente, la composición en forma de partículas tiene la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 5 \mu\text{m};$$

$$60 \mu \leq D_{50} \leq 140 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 280 \mu\text{m};$$

Las partículas en la composición en forma de partículas tienen preferiblemente un espacio $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ que no excede de 3,5, más preferiblemente un espacio que no excede de 3,0.

Las partículas de malato en la composición en forma de partículas contienen preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, y lo más preferiblemente al menos 95 % en peso del cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

5 Además de las partículas de malato, la composición en forma de partículas de la presente invención puede comprender otros componentes en forma de partículas, tales como polvos de azúcar, sal o ácido.

En una forma de realización preferida de la invención, las partículas de malato representan la mayor parte de la composición en forma de partículas. Por consiguiente, la composición en forma de partículas comprende preferiblemente al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, lo más preferiblemente al menos 90 % en peso de las partículas de malato.

10 El contenido de agua de la composición en forma de partículas típicamente no supera el 5 % en peso, más preferiblemente el contenido de agua no supera el 3 % en peso.

Según una forma de realización particularmente preferida, el cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino es un cocrystal de ácido málico y malato ácido de sodio o un cocrystal de ácido málico y malato ácido de potasio. Incluso más preferiblemente, el cocrystal es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o trimalato tetraácido dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Lo más preferiblemente, el cocrystal empleado según la presente invención es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

Otro aspecto más de la invención se refiere a un método para preparar un malato en polvo pulverizado, comprendiendo dicho método:

- 20 • proporcionar un malato en polvo grueso que contiene al menos 90 % en peso de partículas de malato que comprenden al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino, teniendo dicho malato en polvo grueso un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de al menos 100 μm ;
- reducir el tamaño de partícula del malato en polvo grueso para producir un malato en polvo pulverizado que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen que es al menos un 50 % menor que el del malato en polvo grueso.

25 Preferiblemente, las partículas de malato en el malato en polvo grueso tienen un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de al menos 200 μm , lo más preferiblemente 250-600 μm .

Las partículas de malato del malato en polvo grueso contienen preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, y lo más preferiblemente al menos 95 % en peso del cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

30 El contenido de agua de las partículas de malato en el malato en polvo grueso preferiblemente no excede el 5 % en peso, más preferiblemente el contenido de agua no excede el 3 % en peso.

Según una forma de realización particularmente preferida, el cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino en el malato en polvo grueso es un cocrystal de ácido málico y malato ácido de sodio o un cocrystal de ácido málico y malato ácido de potasio. Incluso más preferiblemente, el cocrystal es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o trimalato tetraácido dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Lo más preferiblemente, el cocrystal empleado según la presente invención es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

Preferiblemente, el presente método produce un malato en polvo pulverizado que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm , más preferiblemente 40-170 μm , lo más preferiblemente 70-160 μm .

40 Según otra forma de realización preferida, el método produce un malato en polvo pulverizado que tiene la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 1 \mu\text{m};$$

$$40 \mu \leq D_{50} \leq 200 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 300 \mu\text{m};$$

45 donde el % en volumen de partículas con diámetros menores que D_x es igual a x % en volumen y donde el % en volumen de partículas con diámetros mayores que D_x es igual a (100-x) % en volumen.

En una forma de realización del presente método, el malato en polvo grueso se prepara:

- proporcionando partículas cristalinas iniciadoras que contienen al menos 80 % en peso de material cristalino seleccionado de ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos;

- proporcionando una solución acuosa de malato, conteniendo dicha solución sodio y malato en una relación molar de 4:10 a 6:10 o conteniendo potasio y malato en una relación molar de 5,5:10 a 7,5:10;
- pulverizando la solución acuosa de malato sobre las partículas cristalinas iniciadoras para producir partículas revestidas;

- 5 • eliminando el agua de las partículas revestidas.

El material cristalino en las partículas cristalinas iniciadoras se selecciona preferiblemente de ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos, donde el ácido orgánico se selecciona de 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 de ácido málico cristalino, sal cristalina de ácido málico y combinaciones de los mismos. Incluso más preferiblemente, el material cristalino es cocrystal de ácido málico y malato ácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o cocrystal de ácido málico y malato ácido de potasio ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Lo más preferiblemente, el material cristalino es cocrystal de ácido málico y malato ácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

10

15

La solución acuosa de malato que se pulveriza sobre las partículas contiene preferiblemente malato en una concentración de al menos 1 mol/l, más preferiblemente de al menos 1,5 mol/l, lo más preferiblemente de 2-5 mol/l.

La solución acuosa de malato tiene preferiblemente un contenido de materia seca de 20-70 % en peso, más preferiblemente de 25-65 % en peso y lo más preferiblemente de 30-60 % en peso.

20

La solución acuosa de malato se prepara preferiblemente a partir de ácido málico disolviendo ácido málico en agua y añadiendo un agente neutralizante a la misma. Más preferiblemente, se prepara una solución de malato sódico totalmente neutralizada disolviendo ácido málico en agua y añadiendo un agente neutralizante a la misma, 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.

25

Las partículas cristalinas iniciadoras se emplean preferentemente en el presente método en una cantidad que representa 3-70 %, más preferentemente 5-60 %, incluso más preferentemente 9-50 % en peso de las partículas revestidas obtenidas después de la eliminación del agua.

30

La solución acuosa de malato se pulveriza preferiblemente sobre un lecho fluidizado de las partículas cristalinas iniciadoras. La temperatura del lecho de este lecho fluidizado está preferiblemente en el intervalo de 40-100 °C, más preferiblemente en el intervalo de 42-90 °C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 44-80 °C, lo más preferiblemente en el intervalo de 45-70 °C.

35

Además de agua, malato y cationes y sodio o potasio, la solución acuosa de malato preferiblemente no contiene otros componentes en una concentración de más del 0,1 % en peso.

La solución acuosa de malato puede prepararse disolviendo ácido málico y o bien malato ácido de sodio o malato ácido de potasio en agua. De forma alternativa, la solución acuosa de malato puede prepararse 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.

Según una forma de realización particularmente preferida del método, la pulverización de la solución acuosa de malato y la eliminación de agua de las partículas revestidas se llevan a cabo de forma simultánea.

40

En una forma de realización preferida del presente método, la pulverización y la eliminación de agua se llevan a cabo en un secador de lecho fluidizado. En otra forma de realización preferida, la pulverización y la eliminación de agua se llevan a cabo en un secador por pulverización a favor de corriente con finos reciclados a la boquilla de pulverización (para que actúen como cristales iniciadores).

En una forma de realización alternativa de la presente invención, el malato en polvo grueso se prepara:

45

- proporcionando partículas de ácido málico que contienen al menos 80 % en peso de ácido málico;
- proporcionando partículas de malato ácido de sodio que contienen al menos 80 % en peso de malato ácido de sodio o partículas de malato ácido de potasio que contienen al menos 80 % en peso de malato ácido de potasio;
- combinando 100 partes en peso de las partículas de ácido málico con, bien 100-138 partes en peso de las partículas de malato ácido de sodio o bien 200-300 partes en peso de malato ácido de potasio; y 1-10 partes en peso de agua;

50

- sometiendo la combinación resultante a cizallamiento mecánico.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un producto de confitería que comprende al menos uno de:

- un revestimiento de azúcar duro o de azúcar blando que contiene 0,1-6 % en peso de partículas de malato;
- una pastilla de confite que contiene al menos 0,1-50 % en peso de partículas de malato;
- chocolate que contiene al menos 0,1-30 % en peso de partículas de malato;

5 donde las partículas de malato contienen al menos 70 % en peso de cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

El producto de confitería de la presente invención tiene preferentemente un peso en el intervalo de 0,2-500 g, más preferentemente de 0,4-400 g, lo más preferentemente de 0,5-350 g.

10 El revestimiento de azúcar duro o de azúcar blando del producto de confitería contiene preferiblemente 0,5-5,0 % en peso, más preferiblemente 1,0-4,5 % en peso y lo más preferiblemente 2,0-4,0 % en peso de las partículas de malato.

La pastilla de confite del producto de confitería contiene preferiblemente 0,2-45 % en peso, más preferiblemente 0,5-40 % en peso y lo más preferiblemente 1,0-30 % en peso de las partículas de malato.

El componente de chocolate del producto de confitería contiene preferiblemente 0,2-25 % en peso, más preferiblemente 0,5-20 % en peso y lo más preferiblemente 1,0-15 % en peso de las partículas de malato.

15 Las partículas de malato que están contenidas en el revestimiento, pastilla de confite o chocolate tienen preferiblemente un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm . Más preferiblemente, estas partículas de malato tienen un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 50-170 μm , lo más preferiblemente 80-160 μm .

20 Según una forma de realización preferida, las partículas de malato tienen la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 1 \mu\text{m};$$

$$40 \mu \leq D_{50} \leq 200 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 320 \mu\text{m};$$

25 donde el % en volumen de partículas con diámetros menores que D_x es igual a x % en volumen y donde el % en volumen de partículas con diámetros mayores que D_x es igual a (100-x) % en volumen. Incluso más preferiblemente, las partículas de malato tienen la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 5 \mu\text{m};$$

$$60 \mu \leq D_{50} \leq 1400 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 280 \mu\text{m};$$

30 Las partículas de malato contienen preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, y lo más preferiblemente al menos 95 % en peso del cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

35 Según una forma de realización preferida, el cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino es dimalato triácido de sodio representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ o trimalato tetraácido dipotásico representado por la fórmula $2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Lo más preferiblemente, el cocristal es dimalato triácido de sodio representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.

40 El producto de confitería de la presente invención comprende preferentemente un núcleo comestible revestido con un revestimiento de azúcar duro, conteniendo dicho revestimiento de azúcar duro al menos el 50 % en peso de edulcorante cristalizado seleccionado de azúcares cristalizados, alcoholes de azúcar cristalizados y combinaciones de los mismos, conteniendo además dicho revestimiento de azúcar duro al menos el 0,1 % en peso de cocristal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

Preferiblemente, el revestimiento de azúcar duro tiene un espesor medio de 0,1-5 milímetros, más preferiblemente de 0,2-3 milímetros y lo más preferiblemente de 0,3-2,5 milímetros.

El revestimiento de azúcar duro de la presente invención contiene típicamente 10-300 capas de revestimiento, más preferiblemente 20-100 capas de revestimiento y lo más preferiblemente 30-60 capas de revestimiento.

45 Preferiblemente, el revestimiento de azúcar contiene al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso y lo más preferiblemente al menos 90 % en peso del edulcorante cristalizado

El uno o más azúcares que se aplican como el azúcar cristalizado en el revestimiento de azúcar duro se selecciona preferiblemente de sacarosa, glucosa, fructosa, galactosa y combinaciones de los mismos. Lo más preferiblemente, dicho azúcar se selecciona de sacarosa, glucosa, fructosa y combinaciones de las mismas.

- 5 El uno o más alcoholes de azúcar que se aplican como el alcohol de azúcar cristalizado se selecciona preferiblemente de sorbitol, maltitol, xilitol, isomaltitol, lactitol, manitol y combinaciones de los mismos. Lo más preferiblemente, el alcohol de azúcar se selecciona de xilitol, manitol, isomaltitol y combinaciones de los mismos.

Según una forma de realización particularmente preferida, el edulcorante cristalizado se selecciona de sacarosa, glucosa, fructosa y combinaciones de los mismos.

- 10 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un confite con revestimiento duro, comprendiendo dicho procedimiento:

- proporcionar un núcleo comestible cohesivo;
- aplicar al menos una capa de revestimiento de jarabe sobre dicho núcleo comestible, comprendiendo dicho jarabe edulcorante cristalizable seleccionado de azúcares cristalizables, alcoholes de azúcar cristalizables y combinaciones de los mismos; y
- 15 • aplicar al menos otra capa de revestimiento que comprende partículas de malato que contienen al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

El núcleo comestible cohesivo tiene típicamente un peso en el intervalo de 0,2-400 g, más preferiblemente de 0,3-250 g.

- 20 El jarabe que se emplea contiene preferiblemente 60-80 % en peso del edulcorante cristalizable, más preferiblemente 65-78 % en peso del edulcorante cristalizable.

El contenido de agua del jarabe está preferiblemente en el intervalo de 20-40 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 22-35 % en peso.

Juntos, el edulcorante y el agua constituyen preferiblemente 80-100 % en peso, más preferiblemente 90-100 % en peso del jarabe.

- 25 El azúcar cristalizable se selecciona preferiblemente de sacarosa, glucosa, fructosa, galactosa y combinaciones de las mismas. Lo más preferiblemente, el azúcar cristalizable se selecciona de sacarosa, glucosa, fructosa y combinaciones de las mismas.

- 30 El alcohol de azúcar cristalizable se selecciona preferiblemente de sorbitol, maltitol, xilitol, isomaltitol, lactitol, manitol y combinaciones de los mismos. Lo más preferiblemente, el alcohol de azúcar se selecciona de xilitol, manitol, isomaltitol y combinaciones de los mismos.

Según una forma de realización particularmente preferida, el edulcorante cristalizable se selecciona de sacarosa, glucosa, fructosa y combinaciones de las mismas.

- 35 Según una forma de realización particularmente preferida, las partículas de malato empleadas en el proceso de preparación de un producto de confitería revestido de azúcar duro se aplican en forma de una composición en forma de partículas como se especifica anteriormente en el presente documento.

El contenido de agua de las partículas de malato típicamente no excede el 5 % en peso, más preferiblemente el contenido de agua no excede el 3 % en peso.

- 40 En una forma de realización preferida, las partículas de malato contienen al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, lo más preferiblemente al menos 95 % en peso del cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

- 45 El cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino en las partículas de malato es preferentemente un cocrystal de ácido málico y malato ácido de sodio o un cocrystal de ácido málico y malato ácido de potasio. Incluso más preferiblemente, el cocrystal es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o trimalato tetraácido dipotásico ($2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Lo más preferiblemente, el cocrystal empleado según la presente invención es dimalato triácido de sodio ($\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS**Ejemplo 1**

Se produjeron usando un granulador de lecho fluidizado discontinuo a escala de laboratorio polvos que contienen cocristal de malato ácido de sodio 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 en el presente documento, denominados MASHM cristalinos.

En primer lugar, se produjeron cristales iniciadores de MASHM por cristalización en una solución acuosa que contenía cantidades equimolares de malato ácido de sodio y ácido málico, y posterior molienda hasta un diámetro medio ponderado en masa de aproximadamente 200 μm . Se prepararon tres composiciones diferentes de cristal iniciador. Una composición de cristal iniciador consistía en cristales de MASHM (Composición 1). Se prepararon dos composiciones de cristales iniciadores (Composiciones 2 y 3) mezclando los cristales de MASHM con partículas de ácido málico en las relaciones mostradas en la Tabla 1.

Además, se preparó una solución acuosa de pulverización, 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 iniciadora	MASHM [% en peso]	MA [% en peso]
1	100	0
2	70	30
3	40	60

A continuación, se cargó el granulador con los cristales iniciadores para producir un lecho fluidizado de cristales iniciadores que se calentó hasta 55 °C. Cuando se había alcanzado la temperatura de lecho deseada, se inició la pulverización de la solución acuosa de pulverización. Durante la pulverización, la temperatura del lecho se mantuvo a 55 °C. La cantidad total de solución acuosa de pulverización que se pulverizó sobre el lecho de cristales iniciadores fue de 3,18 ml/g en el caso de la composición iniciadora 1 y 4,46 ml/g en el caso de las composiciones iniciadoras 2 y 3.

Después de finalizar la pulverización, los polvos se descargaron del granulador. Los polvos tenían un diámetro medio ponderado en masa de aproximadamente 300 μm .

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

Las composiciones de los 4 polvos así preparados y de una referencia que consiste en un polvo de ácido málico disponible comercialmente (PURAC® Power MA - partículas de ácido revestidas con malato ácido de sodio) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	En % en peso			
	MASHM	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_5$	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 de referencia		50-58	42-50	≤ 2

El contenido de MASHM de las muestras se comprobó por medio de análisis de DSC. Los análisis de DSC muestran transiciones de fase endotérmicas y exotérmicas en la muestra mientras se está calentando. Los picos de fusión de MASHM y ácido málico son conocidos. El área bajo el pico se correlaciona con la cantidad del material y se compara con el área bajo el pico de fusión de la muestra de MASHM pura (confirmada con análisis de rayos X). La composición se confirma entonces mediante balance de masas o análisis de contenido de Na, K. De esta manera se confirmó que los polvos 1, 2, 3 y 4 se cristalizaron completamente en MASHM.

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

El resultado para el Polvo 1 está en línea con el resultado de las pruebas dinámicas de absorción de vapor de este material que apenas mostraron ningún cambio en la masa del producto después de una prueba de adsorción de 0 - 90 % de humedad, lo que indica que el material no es higroscópico.

Ejemplo 2

Se cargó un recipiente de vidrio encamisado de 100 ml con 51,36 g (0,383 moles) 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 completamente. A continuación, se añadió hidróxido de potasio al 50 % (9,37 g, 0,083 mol). La temperatura aumentó hasta 67 °C y se obtuvo una solución transparente, de color amarillo. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, mientras se agitaba.

Para obtener cristales iniciadores, se transfirió una pequeña cantidad del líquido a una copa de aluminio abierta y se dejó concentrar a temperatura ambiente por evaporación lenta de agua. Después de dos semanas se había evaporado toda el agua presente y se había formado un producto cristalino.

Se usó una pequeña pieza de este material cristalino como iniciador 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.

El análisis de los cristales mostró que estos cristales consistían en bis(DL-malato ácido de potasio)-ácido málico.

Ejemplo 3

Un recipiente de vidrio encamisado de 100 ml se cargó con 51,26 g (0,382 moles) de ácido DL-málico, 15,50 g de agua desmineralizada y 9,39 g de hidróxido de potasio al 50 % (0,084 moles). El recipiente se conectó a un baño termostático circulante y se calentó hasta 40 °C mientras se agitaba con un agitador magnético hasta que el ácido málico se disolvió completamente. A continuación, la solución se enfrió lentamente. A 30°C, se añadió algo de la suspensión de cristales obtenida del Ejemplo 1 como cristales iniciadores. 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 en forma de agujas/varillas.

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.

La torta de cristal (8,38 g) se secó durante 2,5 horas a temperatura ambiente y a una presión de menos de 10 mbar. El producto seco (7,49 g) se trituró en un mortero y su mano.

El análisis de los cristales mostró que consistían en bis(DL-malato ácido de potasio)-ácido málico.

Los ensayos dinámicos de absorción de vapor de este material cristalino revelaron que el material era estable a una humedad de hasta el 70 %, pero comenzó a absorber humedad a niveles más altos de humedad.

Ejemplo 4

5 Se produjo MASHM cristalino a escala de planta usando un granulador de lecho fluidizado discontinuo como se describe en el Ejemplo 1. A continuación, el polvo así obtenido se molió en un molino de pernos.

El molino de pernos tenía 480 pernos con una nervadura metálica. El molino mismo se enfrió con nitrógeno. El polvo de MASHM cristalino se introdujo en el molino a través de una estación de descarga de bolsas, un transporte de vacío y un tornillo de transporte y se molió.

Los ajustes de molino usados se muestran en la Tabla 4.

10

Tabla 4

Velocidad de rotación	3 000 rpm
Adición de nitrógeno	30 %
Rendimiento total	500 kg/h

La distribución del tamaño de partícula del polvo molido que fluye libremente fue la siguiente:

98% < 150 μm

90% < 100 μm

15 En total se produjeron 1140 kg de polvo molido y se envasaron en una bolsa de 20 kg en una caja.

Ejemplo 5

20 Se produjo MASHM cristalino a escala de planta usando un granulador de lecho fluidizado discontinuo como se describe en el Ejemplo 1. Casi el 100 % en peso del polvo así obtenido tenía un tamaño de partícula en el intervalo de 180 μm (determinado por tamices). A continuación, el polvo de MASHM se molió en un molino de impacto fino Hosokawa UPZ 160, usando una unidad de molienda de disco de pernos.

Los ajustes de molino usados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Velocidad de rotación	3 000 rpm
Frecuencia	100 %
Rendimiento total	30 kg/h

Las características del polvo molido de flujo libre así obtenido se muestran en la Tabla 6.

25

Tabla 6

Densidad aireada (g/ml)	0,787
Densidad compactada (g/ml)	1,033
D ₁₀ (μm) ¹	13
D ₅₀ (μm) ¹	86
D ₉₀ (μm) ¹	263

D _{3,2} (μm) ¹	19
D _{4,3} (μm) ¹	137
Absorción dinámica de vapor 20 °C/90 % HR	≤ 2 % de absorción de humedad
Calorimetría diferencial de barrido	T _{fusión} : 158/160 °C

¹ Malvern Mastersizer 3000 50 kPa (0,5 bar)

El polvo molido también se tamizó sobre 3 tamaños de tamiz para determinar la distribución del tamaño de partícula. El resultado se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7

	% en peso
>710 μm	0,06
180-710 μm	10,44
106-180 μm	26,37
<106 μm	63,13

5

Después de 1 semana de almacenamiento a 40 °C/75 % de HR, se encontró que el polvo molido todavía era fácil de fluir.

Ejemplo 6

El polvo de MASHM molido del Ejemplo 5 se usó para preparar gomas de mascar duras.

- 10 Se usó un sistema de bandeja giratoria cerrada con 1200 mm de diámetro interno. Se colocaron 35 kg de centros de goma de mascar (0,9 g) dentro de la bandeja rotatoria en forma de tulipán. El jarabe absorbente prefabricado contenía 68 % en peso de una combinación de manitol y xilitol, 28 % en peso de agua, 3 % en peso de goma arábiga y 1 % en peso de dióxido de titanio. El jarabe absorbente se colocó en un tanque de amortiguación desde el cual el jarabe se podía bombear a través de una boquilla al interior de la bandeja giratoria. El jarabe se mantuvo a 75-80 °C.
- 15 Los centros de goma de mascar se revistieron aplicando 17 "capas", comprendiendo cada revestimiento 1-5 capas de revestimiento. Los detalles del procedimiento se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	Capa n.º								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Número de capas	2	2	3	3	1	1	2	1	2
Jarabe (ml)	200	250	300	300	325	200	250	200	200
Aroma (ml)						50			50
Polvo molido (ml)								50	
Glaseado (ml)									
Tiempo de distribución (s)	30	28	30	30	30	30	30	60	30

	Capa n.º								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tiempo de secado (s)	270	270	270	220	270	220	240	250	320

	Capa n.º							
	10	11	12	13	14	15	16	17
Número de capas	1	1	10	4	1	1	3	1
Jarabe (ml)	250	200	300	250	200	200	300	
Aroma (ml)								
Polvo molido (ml)		50		50		80		
Glaseado (ml)								50
Tiempo de distribución (s)	40	60	35	60	60	60	40	200
Tiempo de secado (s)	260	390	260	210	210	210	200	600

5 Las gomas de mascar así obtenidas se almacenaron durante 5 meses. Las gomas de mascar se evaluaron por un panel una semana y 5 meses después de la producción. El aspecto del producto no había cambiado significativamente durante estos 5 meses. Después de 5 meses, se encontró que las gomas de mascar tenían el mismo nivel de acidez que una semana después de la producción.

Ejemplo 7

Se prepararon confites usando el polvo de MASHM molido del Ejemplo 5 sobre la base de las recetas mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9

	% en peso			
	1	2	3	A
Azúcar granulado ¹		93,8	96,3	97,1
Estearato de magnesio	1,0	1,0	1,0	1,0
Sabor a fresa		0,17	0,17	0,17
Polvo de MASHM molido	99,0	5,0	2,5	
Ácido málico tamizado				1,75

¹ Contiene 7,5 % en peso de gelatina (diámetro medio ponderado en masa aprox. 300 µm)

Los confites se prepararon mezclando los ingredientes mencionados anteriormente, seguido de la presión de la mezcla resultante en pastillas en una prensa de pastillas FETTE.

La higroscopicidad de las pastillas se determinó a diferentes temperaturas y humedades. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

	Absorción máxima de humedad (% en peso)			
	1	2	3	A
25 °C, 60 % RH	0,0	0,1	0,2	0,3
30 °C, 75 % RH	0,2	0,6	0,9	2,6
40 °C, 75 % HR	0,4	39,8	27,2	36,8

REIVINDICACIONES

1. Una composición en forma de partículas que tiene un diámetro $D_{4,3}$ medio ponderado en volumen de 20-180 μm y que comprende al menos 50 % en peso de partículas de malato, comprendiendo dichas partículas de malato al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.
- 5 2. Composición en forma de partículas según la reivindicación 1, donde las partículas de la composición en forma de partículas tienen la siguiente distribución de tamaño de partícula:

$$D_{10} \geq 1 \mu\text{m};$$

$$40 \mu \leq D_{50} \leq 200 \mu\text{m};$$

$$D_{90} \leq 320 \mu\text{m};$$
- 10 donde el % en volumen de partículas con diámetros menores que D_x es igual a x % en volumen y donde el % en volumen de partículas con diámetros mayores que D_x es igual a (100-x) % en volumen.
3. Composición en forma de partículas según la reivindicación 1 o 2, donde las partículas de malato contienen al menos el 80 % en peso, preferiblemente al menos el 90 % en peso del cocrystal.
- 15 4. Composición en forma de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el cocrystal es dimalato triácido de sodio representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ o trimalato tetraácido dipotásico representado por la fórmula $2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.
5. Composición en forma de partículas según la reivindicación 4, donde el cocrystal es dimalato triácido de sodio representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.
6. Un método para preparar un malato en polvo pulverizado, comprendiendo dicho método:
 - 20 • proporcionar un malato en polvo grueso que contiene al menos 90 % en peso de partículas de malato que comprenden al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino, teniendo dicho malato en polvo grueso un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de al menos 100 μm ;
 - reducir el tamaño de partícula del malato en polvo grueso para producir un malato en polvo pulverizado que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen que es al menos un 50 % menor que el malato en polvo grueso.
- 25 7. Método según la reivindicación 6, donde el método produce un malato en polvo pulverizado que tiene un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm .
8. Método según la reivindicación 6 o 7, donde el malato en polvo grueso se prepara:
 - 30 • proporcionando partículas cristalinas iniciadoras que contienen al menos 80 % en peso de material cristalino seleccionado de ácido orgánico cristalino, sal cristalina de ácido orgánico y combinaciones de los mismos;
 - proporcionando una solución acuosa de malato, conteniendo dicha solución sodio y malato en una relación molar de 4:10 a 6:10 o conteniendo potasio y malato en una relación molar de 5,5:10 a 7,5:10;
 - pulverizando la solución acuosa de malato sobre las partículas cristalinas iniciadoras para producir partículas revestidas;
 - 35 • eliminando el agua de las partículas revestidas.
9. Un producto de confitería que comprende al menos uno de:
 - un revestimiento de azúcar duro o de azúcar blando que contiene 0,1-6 % en peso de partículas de malato;
 - una pastilla de confite que contiene al menos 0,1-50 % en peso de partículas de malato;
 - chocolate que contiene al menos 0,1-30 % en peso de partículas de malato;
- 40 donde las partículas de malato contienen al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.
10. Producto de confitería según la reivindicación 9, donde las partículas de malato tienen un diámetro $D_{4,3}$ promedio ponderado en volumen de 20-180 μm .
- 45 11. Producto de confitería según la reivindicación 9 o 10, donde las partículas de malato contienen al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso del cocrystal.

12. Producto de confitería según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, donde el cocrystal es dimalato triácido de sodio representado por la fórmula $\text{Na}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ o trimalato tetraácido dipotásico representado por la fórmula $2[\text{K}^+(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)^-]\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.

5 13. Producto de confitería según la reivindicación 12, donde el cocrystal es dimalato triácido de sodio 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 14. Producto de confitería según cualquiera de las reivindicaciones 9-13, donde el producto de confitería comprende un núcleo comestible revestido con un revestimiento de azúcar duro, conteniendo dicho revestimiento de azúcar duro al menos 30 % en peso de edulcorante cristalizado seleccionado de azúcares cristalizados, alcoholes de azúcar cristalizados y combinaciones de los mismos, conteniendo además dicho revestimiento de azúcar duro al menos 0,1 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

15. Un procedimiento para preparar un producto de confitería revestido de azúcar duro, comprendiendo dicho procedimiento:

- proporcionar un núcleo comestible cohesivo;
- 15 • aplicar al menos una capa de revestimiento de jarabe sobre dicho núcleo comestible, comprendiendo dicho jarabe edulcorante cristalizable seleccionado de azúcares cristalizables, alcoholes de azúcar cristalizables y combinaciones de los mismos; y
- aplicar al menos otra capa de revestimiento que comprende partículas de malato que contienen al menos 70 % en peso de cocrystal de ácido málico y malato ácido de metal alcalino.

20

Figura 1

