



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 995**

51 Int. Cl.:
A23G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03776744 .9**

96 Fecha de presentación : **19.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1571914**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Confite de consistencia elástica basado en almidón.**

30 Prioridad: **20.12.2002 DE 102 60 963**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **InnoGEL AG.**
Bösch 71
6331 Hünenberg, CH

72 Inventor/es: **Müller, Rolf y**
Innerebner, Federico

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 307 995 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

Confite de consistencia elástica basado en almidón.

5 La presente invención se refiere a nuevos confites de consistencia elástica semejante a la del caucho, a base de una matriz de almidón, en la que la matriz posee un almidón presente (VS) con una tendencia a la retrogradación desde reducida hasta nula.

Estado de la técnica

10

Los confites a base de almidón actuales se pueden dividir en los dos grupos siguientes:

1. Confites a base de almidón, en los que los almidones utilizados tales como, por ejemplo, almidones con un elevado contenido en amilosa, muestran a las concentraciones utilizadas una marcada formación de gel. Estos geles de almidón muestran una estructura reticular unida entre sí a través de mallas tupidas, en donde los elementos reticulares están formados por granos homogéneos. En este caso, se producen altas resistencias de gel y estabilidades de forma, aun cuando estos geles, al igual que prácticamente todos los geles de almidón producidos hasta la fecha, son marcadamente frágiles y muestran sólo alargamientos a la rotura reducidos de, típicamente, <50%, en especial en comparación con los confites a base de gelatina.
2. Confites a base de almidón, en los que los almidones utilizados, a las concentraciones usadas, no exhiben una formación de gel digna de mención. Se trata, en este caso, de líquidos altamente viscosos, que permiten alargamientos elevados de >100% únicamente dentro de un estrecho intervalo de contenidos en agua. En este caso, el almidón se encuentra presente casi por completo en un estado amorfo. A este grupo de confites pertenecen, en especial, los caramelos denominados “ositos de gominola” (*Gummibärchen*) actuales, a base de almidón. En presencia de contenidos de agua más altos (es decir, con una humedad del aire más alta), así como a temperaturas más elevadas (verano), estos confites se tornan muy blandos y tienden a derretirse. En presencia de contenidos de agua más bajos (es decir, con una humedad del aire más reducida), así como a temperaturas más bajas (invierno), estos confites se tornan comparativamente más duros. Las propiedades de textura se diferencian de forma cualitativa y cuantitativamente manifiesta de los “ositos de gominola” de gelatina; de manera especial, hasta ahora no ha sido posible igualar con sustituyentes de almidón las propiedades elásticas semejantes a las del caucho de la gelatina. Adicionalmente, resulta especialmente molesta la pegajosidad de estos productos (se adhieren a los dientes).

35

Hoy en día, debido a la ausencia de alternativas viables, los caramelos gelificados y las gominolas tales como los conocidos “ositos de gominola”, se fabrican todavía predominantemente a base de gelatinas. No obstante, resulta deseable sustituir las gelatinas en los alimentos, dado el creciente descrédito de las gelatinas como productos animales, y como consecuencia del problema de la EEB (encefalopatía espongiforme bovina). Considerando la tendencia general y creciente de los usuarios a prescindir de productos de origen animal, y por respeto a los consumidores musulmanes y judíos que tienen prohibido el consumo de confites que, en su mayor parte, se basan en gelatinas de origen porcino, es deseable fabricar confites exentos de gelatinas.

45 Una alternativa adicional a los bombones de gominola de gelatina se basa en la pectina, si bien, por una parte, la pectina es comparativamente más cara y, por otra parte, los bombones de gominola de pectina carecen de la consistencia deseada y tienen un sabor peculiar no deseado.

50 En el terreno de los caramelos gelificados se utilizan, igualmente, gelatinas, así como agar y pectina. El agar, al igual que la pectina, es mucho más caro en comparación con el almidón, de modo que los caramelos gelificados a base de almidón representan una solución muy prometedora, con la condición de que el producto tenga la consistencia elástica deseada.

55 El documento WO 00/44241 describe mezclas de almidón que contienen una primera fracción compuesta por almidón reticulado, y una segunda fracción compuesta por almidón despolimerizado, en donde las mezclas de almidón pueden sustituir al menos una parte de las gelatinas en los alimentos, especialmente en los artículos de confitería (*Jelly Gum Confections*). Se obtiene un producto típico, las “gominolas de vino”, en las que se hacen hervir de forma continua o semi-continua azúcar, jarabe de glucosa y los almidones, y la mezcla se concentra a un contenido en sustancia seca de aproximadamente 75%, se evacúa y se enfría. A continuación, se agregan mezclando colorantes, aromas y ácidos. La solución obtenida de esta forma, de manera análoga al procesamiento de los confites de gelatina, siguiendo el procedimiento clásico de Mogul, se conforman en productos moldeados, en donde se utiliza almidón en polvo como molde.

65 El documento US 4.726.957 describe la fabricación de confites de gominola de gelatina (*Jelly Gum Confect*) a base de almidón por el procedimiento de Mogul. Mediante el uso de almidón con un elevado contenido en amilosa (65-80% de amilosa) se obtiene, por una parte, una viscosidad baja de la mezcla del almidón con los otros ingredientes del confite de gominola de gelatina (principalmente, azúcar, jarabe de glucosa, agua) y, por otra parte, se logra un comportamiento de gelificación rápido y elevadas resistencias del gel.

Una baja viscosidad de la mezcla es condición previa para la capacidad de colada. La reducción de la viscosidad hace posible un procedimiento optimizado, moldes más perfectos, y reduce la formación de hilos entre la boquilla de colada y la mezcla depositada en el molde. El ajuste de una viscosidad baja se alcanza a través de la conversión ácida o enzimática del almidón con un elevado contenido en amilosa. Los fragmentos de almidón que se generan en el curso del procedimiento son predominantemente lineales, puesto que se ha utilizado un almidón con un alto contenido en amilosa. De aquí resulta un comportamiento de cristalización óptimo, es decir, una elevada resistencia del gel. Dado que con respecto a la amilosa, los fragmentos exhiben un peso molecular reducido, y que como consecuencia de la viscosidad reducida, es posible incrementar la concentración del almidón, la gelificación transcurre de forma acelerada.

El documento EP 0 390 960 describe mejoras en la fabricación de productos gelificados que contienen almidón tales como confites de gominola de gelatina, por medio de la extrusión. Mediante el uso de un almidón con un alto contenido en amilosa, desecado por pulverización y pre-gelatinizado, con al menos 40% de amilosa, es posible optimizar el procedimiento de extrusión. El procedimiento se puede llevar a cabo a temperatura más baja, con lo que se soluciona, por ejemplo, el problema de la caramelización del azúcar, y se puede reducir el contenido en agua del producto extruido, o ajustarlo a un contenido final en agua deseado, de forma que no sea necesario someterlo a un proceso de desecación adicional.

El documento US 5.262.191 describe mejoras referidas a la fabricación de confites de gominolas de gelatina por medio de la tecnología de Mogul. Como componentes gelificantes, que confieren textura, se utilizan dos almidones, a saber, un almidón con un elevado contenido en amilosa, con un contenido en amilosa de al menos 50%, convertido a un pH muy bajo (<1), y un almidón modificado habitual o un almidón oxidado, con un contenido en amilosa $<35\%$. De este modo, se pueden obtener productos brillantes y traslúcidos. En el proceso de fabricación no se produce formación de hilos (*tailings*), y se puede reducir el tiempo transcurrido entre el vertido en el molde de Mogul y el envasado (tiempo de gelificación, tiempo de secado).

El documento EP 0 367 064 describe un método mejorado para la fabricación de confites de gominolas de gelatina, en el cual se utiliza un almidón que, tras la degradación, contiene amilopectina parcial o totalmente degradada, así como al menos 5%, preferentemente hasta 80% de amilosa de cadena corta. Este almidón, en la mezcla con los restantes componentes del confite, confiere una viscosidad baja, gracias a la que mejora el procesamiento de la colada. Adicionalmente, en comparación con los almidones con un elevado contenido en amilosa, se pueden utilizar temperaturas de cocción más bajas.

El documento EP 0 360 046 describe un procedimiento de colada de Mogul mejorado para la fabricación de confites de gominolas de gelatina. Como componente que confiere textura se utiliza un almidón con un contenido elevado en amilosa, con un contenido en amilosa de al menos 40%, solo o en combinación con un almidón convertido. Mediante la pre-gelatinización preliminar, en la que se aplican nuevos procedimientos, la mezcla de confite se puede cocer a una temperatura más baja, sin necesidad de que esto afecte a la calidad del producto.

El documento US 3.218.177 describe el uso conveniente de almidón con un elevado contenido en almidón en los confites de gominolas de gelatina, en donde el contenido en amilosa del almidón se halla dentro del intervalo de 40 hasta 75%, y en donde el almidón, en el curso del procedimiento, se cuece junto con otros componentes del confite y se gelatiniza a temperaturas $>135^{\circ}\text{C}$. El modelado se obtiene por colada, en la que se utiliza el procedimiento de Mogul habitual, o se pueden utilizar también moldes metálicos.

El documento EP 1 023 841 describe la sustitución parcial hasta total de la gelatina de los confites mediante el uso de almidón oxidado, preferentemente combinado con goma arábiga. En la oxidación del almidón, éste se hidroliza y tiene lugar una abertura de anillos y su carboxilación. De este modo, se reduce, por una parte, el peso molecular, con lo que disminuye la viscosidad de la solución de almidón y, por otra parte, se reducen las irregularidades, generadas por la carboxilación, de la tendencia a la cristalización del almidón. La fabricación de la mezcla de confite y el moldeo tienen lugar por métodos convencionales. De manera marginal, en el apartado de "procesos de fabricación más elaborados" se hace mención también a la extrusión para el moldeo.

Breve descripción de la invención

La misión de la invención se resuelve por un confite, un procedimiento para su fabricación, así como su uso según las reivindicaciones 1, 10 y 11.

Se ha encontrado que se pueden obtener confites a base de una matriz de almidón con propiedades elásticas semejantes a las del caucho, y alargamientos a la rotura elevados hasta muy elevados, sobre todo con texturas que son comparables con las de los productos a base de gelatina. La solución radica, en este caso, entre los dos grupos principales de confites a base de almidón, que se han descrito inicialmente en el estado de la técnica. Está compuesta por una matriz de almidón que, por una parte, presenta una fracción amorfa importante y, por otra parte, una red de almidón definida, con una baja densidad de reticulación. La matriz de almidón con la fracción amorfa representa un componente estructural que exhibe, al igual que en los ositos de gominola a base de almidón actuales, un comportamiento viscoso. Con la incorporación de una red de almidón definida y mínima, es posible reforzar esta estructura y se pueden introducir propiedades elásticas semejantes a las del caucho. Al contrario que los confites gelificados a base de almidón actuales, la red muestra una densidad de reticulación claramente reducida. Los puntos de acoplamiento

de la retícula son suficientes, por una parte, para impedir el flujo viscoso de la fracción amorfa de la estructura y, por otra parte, la densidad de reticulación es baja, o los elementos de unión entre los puntos de acoplamiento son lo suficientemente largos como para poder aplicar elevadas deformaciones sobre la estructura, sin desgarrar la retícula. Los elementos de unión se encuentran, en este caso, en un estado de ausencia de carga de la matriz, en una situación de alta entropía o en un estado similar a un ovillo, y pueden ser estirados en caso de carga. La fuerza de resiliencia es comparable a la elasticidad entrópica del caucho.

La invención se refiere, por lo tanto, en un sentido más estricto a la fabricación de estas retículas definidas con características elásticas semejantes a las del caucho. Las macromoléculas de almidón son, en comparación con las proteínas que forman retículas en la gelatina, rígidas e inflexibles, lo que dificulta el ajuste de un comportamiento elástico semejante al del caucho. Sin embargo, este problema se puede agudizar cuando se utilizan grandes macromoléculas de almidón y/o se modifican las macromoléculas, especialmente cuando éstas se encuentran sustituidas. Al prolongar las macromoléculas de almidón con grupos hidroxilo de las unidades de glucosa anhidra, o alargarlas por hidroxipropilación, se obtienen grados de libertad adicionales de la macromolécula, con lo que aumenta la movilidad.

Se ha encontrado que es posible obtener las ventajas de los confites basados en los actuales geles de almidón y las ventajas de los confites basados en almidón viscoso o amorfo, sin sus respectivos inconvenientes, cuando la matriz de almidón:

- tiene un almidón presente (VS) con una tendencia reducida a nula a la retrogradación;
- el VS tiene un grado de polimerización mayor que 1000;
- el VS tiene un contenido de amilosa en % menor que 20, y/o es un almidón modificado, es especial, almidón sustituido; en donde
- la fabricación del confite se lleva a cabo por extrusión de moldeo.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con el apartado A, cuando se utiliza un almidón de alto peso molecular con una tendencia reducida hasta nula a la retrogradación, en donde puede tratarse de un almidón ceroso (*waxy*) o de un almidón modificado, se obtiene, por una parte, una densidad de reticulación baja hasta nula; con una densidad de reticulación baja, se introducen puntos de fijación cristalinos o parcialmente cristalinos, de manera que se evita la formación de un flujo viscoso y, por otra parte, se hace posible un comportamiento elástico entrópico, lo cual da como resultado una elevada dilatabilidad. En el caso de usar un VS con tendencia reducida a la retrogradación es conveniente, y necesario si se utiliza un VS con tendencia nula a la retrogradación, la combinación del VS con un NS. En este caso, NS es un almidón de bajo peso molecular y exhibe buenas propiedades de cristalización; con el VS puede formar granos mezclados (granos heterogéneos), en donde los acoplamientos entre granos se realizan a través del VS. El uso de NS tiene la ventaja importante de que, por una parte, la densidad de reticulación resultante se puede ajustar de forma precisa por medio de la fracción usada de NS y, por otra parte, esta retícula se genera muy rápidamente, como consecuencia del reducido peso molecular del NS y de la velocidad de cristalización claramente incrementada con respecto a los almidones de alto peso molecular asociados, lo cual es ventajoso para el proceso de fabricación. Una ventaja adicional del NS de bajo peso molecular consiste en que, a través de su peso molecular, es posible influir sobre el tamaño de los granos heterogéneos y, en especial, reducirlo. Por un lado, esto es importante para la transparencia, ya que los granos cuyas dimensiones son al menos del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz visible, dan lugar a ausencia de transparencia u opacidad. Por otro lado, los granos más pequeños, que producen retículas de estructura fina, son convenientes también para un comportamiento elástico semejante al del caucho (relajación de esfuerzo reducida). Adicionalmente, el uso de NS representa, fundamentalmente, una ampliación de las posibilidades, y de las estructuras ajustables y el perfil de propiedades asociado con ellas, así como en lo que se refiere al procedimiento de fabricación.

De acuerdo con el apartado B, cuando se utiliza al menos un VS con un peso molecular reducido y con una tendencia más baja o nula a la retrogradación, el uso adicional de un NS para la formación de retículas elásticas semejantes a las del caucho no es opcional, sino necesario. También en este caso son aplicables las ventajas citadas de la utilización de NS. En general, las retículas obtenidas de acuerdo con el apartado B muestran, con respecto a las obtenidas en el apartado A, alargamientos a la rotura reducidos. Los alargamientos a la rotura disminuyen con el peso molecular del VS. En general, es posible contrarrestarlos mediante un grado de modificación elevado del VS. Por el contrario, se producen ventajas por la viscosidad igualmente reducida de la masa de confite tanto en su procesamiento como en el procedimiento de colada. Además, un alargamiento a la rotura reducido no necesariamente es inconveniente; por ejemplo, los confites gelificados exhiben, con respecto a las gominolas, una textura claramente más corta, la cual se puede ajustar también de acuerdo con el apartado B.

De acuerdo con los requisitos de la textura que se pretende conseguir y con el procedimiento de fabricación seleccionado, son convenientes también soluciones intermedias entre A y B. En este sentido, se puede mezclar un VS según A con un VS según B en cualquier relación deseada, con lo que se abre otro campo relativo a las texturas y a la viscosidad de la masa de confite durante su procesamiento.

La fracción A_N , con respecto a las propiedades mecánicas y al módulo de elasticidad, que es atribuible a la retícula y a sus propiedades mecánicas, exhibe sólo una dependencia reducida del contenido en agua, es decir, se produce una meseta en función de la humedad relativa del aire RH, en tanto que la fracción A_A , que es atribuible a la fase de almidón amorfo, muestra una fuerte dependencia del contenido en agua. A temperaturas menores que la temperatura de transición vítrea T_g , la fracción A_A domina las propiedades mecánicas, en tanto que por encima de T_g , es dominante la fracción A_N , de donde resulta una semi-meseta. La posición de la semi-meseta a lo largo del eje de RH se puede ajustar, por lo tanto, por los parámetros que influyen sobre T_g , en especial mediante plastificantes tales como polioles, por ejemplo, glicerina, sorbitol, maltitol. También el azúcar y los tipos de azúcares son efectivos en este sentido, si bien en menor medida que los polioles. De esta forma, en caso de un contenido bajo en polioles y humedades relativas del aire RH elevadas, se produce una semi-meseta, mientras que con un contenido alto en polioles y RH baja, es posible extenderla.

El nivel de la semi-meseta se determina, por una parte, por el contenido en plastificante, en donde un incremento del contenido de plastificante rebaja el nivel. Por otra parte, el nivel se determina por la densidad de reticulación, en el que un aumento de la densidad de reticulación eleva el nivel. Además, el nivel se establece también por la elección del VS (origen, peso molecular, contenido en amilosa, modificación, grado de la modificación).

La presente invención permite obtener una amplia gama de matrices de almidón con un comportamiento elástico semejante al del caucho, con texturas cortas hasta largas, y que se pueden utilizar de múltiples formas para diferentes artículos de confitería, en las que las matrices de almidón se pueden cargar con los elementos típicos para los correspondientes confites, tales como azúcar, tipos de azúcares, polioles, aromas, aditivos, etc., mostrando de este modo las siguientes características:

1. Un comportamiento elástico semejante al del caucho, en donde el grado de elasticidad se puede ajustar de manera definida mediante diversos parámetros de la formulación y del procedimiento, en especial por el tipo y fracción del NS. En particular, se puede obtener la elasticidad semejante a la del caucho típica de la gelatina.
2. Una meseta del módulo de elasticidad en función de la humedad relativa del aire RH, en donde el nivel de la semi-meseta se puede ajustar a lo largo del eje del módulo de elasticidad, es decir, de forma vertical, y la posición de la semi-meseta se puede ajustar a lo largo de la humedad relativa del aire RH, es decir, de forma horizontal. Como consecuencia de la meseta, se estabilizan las humedades del aire excesivamente altas en función de las propiedades de textura, es decir, al modificar la temperatura y la humedad del aire se producen fluctuaciones reducidas de las propiedades del producto.
3. Es posible obtener alargamientos a la rotura que se corresponden prácticamente con los registrados en los confites a base de gelatina, adaptándolos, además, a los requisitos de los productos específicos de confite (textura corta hasta larga).
4. La transparencia se puede ajustar para alcanzar tanto la opacidad, como valores semi-transparentes y transparentes.
5. Las propiedades de rotura se pueden ajustar desde la viscosidad hasta la fragilidad (semejante al vidrio).
6. Las propiedades de la superficie se pueden ajustar, sin necesidad de coadyuvantes, desde pegajoso hasta ausencia de pegajosidad.
7. La fabricación se puede llevar a cabo por los métodos habituales en el campo de la confitería, por ejemplo mediante técnicas de colada (técnica de Mogul) o extrusión de moldeo. Adicionalmente, la fabricación se puede realizar también por técnicas de moldeo por inyección.

Es necesario señalar que la matriz de almidón según la invención se puede combinar con sustancias adicionales, que se pueden utilizar como componentes que confieren estructura al confite, por ejemplo, con proteínas y pectinas, o polisacáridos tales como agar, goma arábiga, carragenina, harina de semillas de algarroba, xantana y similares. Adicionalmente, el confite según la invención, como resultado de los granos de almidón que contiene, posee una fracción prebióticamente eficaz.

60 *Almidones presentes (VS)*

Los almidones presentes pueden ser de cualquier origen, con la condición de que exhiban una tendencia reducida a la retrogradación. Pueden ser tanto nativos como modificados.

Para obtener una elasticidad entrópica suficiente de las matrices de almidón según la invención, se utilizan VS con grados de polimerización $DP_n > 150$, preferentemente > 300 , de forma todavía más preferente > 500 , en especial > 750 y, de manera especialmente preferente > 1000 .

ES 2 307 995 T3

De los almidones nativos, se utilizan como VS almidones con un contenido en amilosa <20%, preferentemente <15%, de forma todavía más preferente <10%, en especial <5% y, de forma especialmente preferente almidones cerosos tales como arroz ceroso, maíz ceroso, mijo ceroso o patata cerosa.

Para la utilización como VS resultan adecuados, adicionalmente, los almidones modificados, en especial almidones estabilizados contra la retrogradación mediante sustituciones, por ejemplo almidones acetilados, hidroxipropilados, hidroxietilados, fosforilados, oxidados, oxidados-acetilados, o los correspondientes almidones que, además, se encuentran químicamente reticulados (dialmidón fosfato, dialmidón adipato). En general, la adecuación de estos almidones aumenta con el grado de modificación.

En presencia de altos grados de sustitución, en el caso de almidones cerosos o heterocerosos, la tendencia a la retrogradación está tan reducida, que a las concentraciones utilizadas ya no se pueden formar retículas capaces de inducir un comportamiento elástico semejante al del caucho y una meseta del módulo de elasticidad. Por otra parte, estos almidones, en especial, los almidones con elevados grados de sustitución, tienen una capacidad de extensión especialmente marcada y conveniente. Sin embargo, mediante la combinación de estos VS con NS adecuados es posible obtener a base de estos almidones retículas ventajosas, las cuales se producen, entonces, al menos de manera parcial por heterocristalización de VS con NS.

Almidones capaces de formar retículas (NS)

Dado que sobre una fase amorfa sola no es posible ajustar un comportamiento elástico semejante al del caucho, y para estabilizar este comportamiento a lo largo de una gama extensa del RF, se introduce una retícula definida, a través de la cual se refuerza la estructura y se hace posible un comportamiento elástico semejante al del caucho. Preferentemente, se generan retículas que se acoplan con la fase amorfa. Este acoplamiento se puede alcanzar mediante la selección apropiada de NS, y por una adaptación del NS al VS, bajo condiciones adecuadas del procedimiento.

Como NS se utilizan almidones que contienen o están compuestos por amilosa. Las amilosas pueden ser tanto lineales como ramificadas y, eventualmente, pueden estar modificadas. Ejemplos de NS son amilosas de almidones nativos, en especial amilosas obtenidas por el fraccionamiento de almidones con un contenido en amilosa >23%, amilosas modificadas, en especial amilosas sustituidas o amilosas hidrolizadas, amilosas sintéticas, almidones de cereales, almidones de guisante, almidones con un alto contenido en amilosa, especialmente con un contenido en amilosa >30, preferentemente >40, todavía más preferente >60 y, de forma especialmente preferida, >90, almidones hidrolizados, en especial almidones hidrolizados con un alto contenido de amilosa, dextrinas gelificantes, almidones ligeramente convertidos (*fluidity starches*), almidones microcristalinos, almidones de la gama de sustituyentes de la grasa. Además, los NS pueden exhibir una fracción intermedia como la que contienen, por ejemplo, los almidones con un alto contenido en amilosa, y que se pueden obtener por fraccionamiento. En relación con su estructura y propiedades, la fracción intermedia se encuentra entre la amilosa y la amilopectina.

El grado de polimerización del NS es convenientemente <300, preferentemente <150, en especial <100, de forma más preferente <75 y, de forma especialmente preferente, <50.

Para la amilosa, existe la diferenciación habitual en Amilosa de Cadena Larga (LCA, en sus siglas en inglés) con DPn >100, y Amilosa de Cadena Corta (SCA, en sus siglas en inglés), con DPn <100. Los almidones capaces de formar retículas pueden tener LCA y/o SCA, aunque se prefieren SCA.

Amilosa de Cadena Corta (SCA)

Ejemplos de SCA son amilodextrinas, dextrinas lineales, dextrinas de Naegeli, almidones lintnerizados, eritrodextrinas o acrodextrinas, que constituyen diferentes designaciones y subgrupos de SCA.

Las SCA se pueden obtener, por ejemplo, por hidrólisis de LCA, mezclas de LCA-amilopectina o mezclas de amilopectinas. Las SCA especialmente apropiadas para formar retículas ventajosas se obtienen, por ejemplo, por hidrólisis de almidones procedentes de raíces y tubérculos, o de almidones heterocerosos o cerosos. La hidrólisis se puede llevar a cabo de forma química, por ejemplo, hidrólisis ácida y/o de forma enzimática tal como, por ejemplo, mediante amilasas o una combinación de amilasas (alfa-amilasa, beta-amilasa, amiloglucosidasa, isoamilasa o pululanasa). Los almidones que contienen amilosa se obtienen mediante hidrólisis ácida/enzimática combinada en forma de SCA, en donde las dos hidrólisis tienen lugar de manera simultánea o consecutiva. Dependiendo de esto, es posible obtener diferentes tipos de SCA a partir del mismo almidón. Adicionalmente, las características de la SCA están influidas también por el estado del almidón nativo durante la hidrólisis, por ejemplo, por el grado de hinchamiento de los granos de almidón. Se dispone, por lo tanto, de una extensa gama de SCA adecuadas. Se pueden obtener tipos adicionales por hidrólisis ácida/enzimática o hidrólisis enzimática a partir de almidones cerosos, con las que se obtienen hidrolizados de SCA con un DPn típico en torno a 22, las cuales son especialmente apropiadas para la presente invención.

Amilosa de Cadena Larga (LCA)

La amilosa contenida en el almidón nativo es, habitualmente, LCA, con un DPn >100. No obstante, el grado de polimerización DPn de LCA se puede reducir, por ejemplo, por hidrólisis ácida y/o hidrólisis enzimática y/u oxidación a valores <100, de manera que los almidones nativos correspondientemente modificados pueden tener también SCA.

En el estado de la técnica se describen múltiples procedimientos para fabricar SCA, LCA y mezclas de SCA y LCA. Ambos tipos de amilosa pueden ser obtenidos en forma pura, por una parte, así como en diferentes almidones disponibles en el comercio, eventualmente hidrolizados, en distintas fracciones.

Retículas convenientes

Las condiciones estructurales para el acoplamiento de la retícula con la fase amorfa o predominantemente amorfa del VS están determinadas por las longitudes de cadena CLw (A-AP) de las cadenas A laterales de la fracción de amilopectina, y por las longitudes de cadena de la fracción de amilosa. Las longitudes de cadena CLw (A-AP) de las cadenas A laterales de la fracción de amilopectina, para las amilopectinas de almidones con un contenido en amilosa <30, se encuentran dentro del intervalo de aproximadamente 10-20, en tanto que los almidones con un contenido elevado en amilosa muestran longitudes de cadena CLw algo mayores. Por el contrario, las amilasas pueden tener también longitudes de cadena CLw (AM) mucho mayores. Para las Amilasas de Cadena Larga (LCA), las longitudes de cadena CL (LCA) se encuentran típicamente dentro del intervalo de 100-1000, en donde los almidones de raíz y de tubérculo poseen longitudes de cadena claramente mayores que los almidones de cereal. Para las Amilasas de Cadena Corta (SCA), las longitudes de cadena CL (SCA) son <100 y, por lo general, de aproximadamente el mismo tamaño que los grados de polimerización DP (SCA), en donde CL (SCA) < DP (SCA). Dado que para los diversos almidones existen sólo ocasionalmente datos acerca del peso molecular medio CLw, en el análisis simplificado se utiliza la media numérica CLn de la distribución de longitudes de cadena o la media numérica DPn de la distribución del grado de polimerización. Por lo general, CLw es algo mayor que CLn, en donde la diferencia en las cadenas A laterales de la amilopectina es escasa, ya que poseen una distribución estrecha, en tanto que la diferencia en el caso de SCA es mayor y, en el caso de LCA, puede ser mucho mayor.

La longitud mínima de cadena de amilosa CLn (AM) o el grado mínimo de polimerización de amilosa DPn (AM), para obtener a través de la amilosa un acoplamiento de una retícula con la fase amorfa, se encuentra en aproximadamente CLn (AM) ~ CLn (A-AP), es decir, en torno a 10 - 20, siendo posibles acoplamientos ventajosos hasta aproximadamente CLn (AM) ~ 100. Por encima de este valor pueden formarse también retículas que no están acopladas con la fase amorfa, es decir, que están compuestas predominantemente por amilosa. Estas retículas exhiben propiedades inconvenientes en lo que se refiere a los requisitos impuestos tales como, por ejemplo, opacidad a RF mayores y, con respecto a las retículas acopladas, alargamientos a la rotura y viscosidades claramente reducidos.

Por esta razón la SCA como NS o como parte de NS resulta especialmente adecuada para la fabricación de retículas acopladas con la fase amorfa, en donde la estabilidad de los granos que forman los puntos de reticulación, es decir, su tamaño, disminuye con una CLn (AM) o DPn (AM) reducida y aumenta la transparencia.

Adicionalmente, resulta posible también lograr un acoplamiento ventajoso de la retícula con la fase amorfa usando LCA, cuando su longitud de cadena activa desde el punto de vista de la reticulación CLn,na (LCA) se encuentra en torno a la longitud de cadena de SCA, es decir, es <100.

En la longitud de cadena CLn (AM) es posible introducir irregularidades a través de reacciones químicas, en especial por la sustitución de grupos hidroxilo de la unidad monómera de la glucosa anhidra, por oxidación o reticulación. En una reacción química en el centro de gravedad de un segmento que se caracteriza por su longitud de cadena CL, la longitud de cadena activa en la reticulación de CL se divide por la mitad a 1/2CL. Por lo tanto, se pueden obtener retículas ventajosas sobre la base de LCA, por ejemplo, por hidroxipropilación o acetilación. Los grados de sustitución (DS) convenientes se encuentran, en este caso, dentro del intervalo de aproximadamente 0,01 - 0,50.

Por último, se pueden obtener retículas ventajosas sobre la base de LCA con CLn,na >100, cuando se logran condiciones adecuadas por medio de medidas procedimentales apropiadas, tales como, por ejemplo, moldeo con contenidos en agua comparativamente más bajos o temperaturas más bajas y/o tratamiento térmico a RF en el intervalo de 20-60%, y/o adición de RHS, en donde la asociación (de grandes dimensiones) de amilosa a las retículas de amilosa se ve reducida y la asociación (de pequeñas dimensiones) de amilosa con las cadenas A laterales resulta favorecida.

La utilización de NS se lleva a cabo en fracciones en %, referidas a VS + NS, de 1 - 40, preferentemente 1,5 - 30, en especial 2 - 20 y, de forma especialmente preferente 3 - 15.

Activación y estabilización de la amilosa

Para el ajuste de una retícula definida, se activa y, en especial, se estabiliza NS y, eventualmente, VS, antes o durante la mezcla con VS. Por medio de la activación, se consigue que la amilosa contenida en NS esté presente, al menos de manera parcial, en estado amorfo, de modo que tras la mezcla con VS pueda producirse una recombinación que dé lugar a una retícula. Mediante la estabilización es posible ejercer una influencia sobre el inicio de la formación de la retícula y el tipo de la misma.

ES 2 307 995 T3

En las solicitudes de patente WO 03/035026 A2 y WO 03/035044 A2 se ofrecen datos detallados sobre la activación, estabilización, germinación, sobreenfriamiento y agentes externos de nucleación.

5 *Sustancias que inhiben la retrogradación (RHS)*

Las RHS se pueden usar de manera ventajosa para confites elásticos semejantes al caucho a base de VS solo o de una combinación de VS y NS. Permiten influir sobre el comportamiento de retrogradación del VS, que es de importancia para la presente invención. La acción inhibidora de la retrogradación de estas sustancias obedece, por una parte, a la reducción del agua disponible como plastificante para el almidón, así como en la dilución de la fase de almidón, a través de lo cual, en ambos casos se dificulta la difusión de las macromoléculas de almidón y la incompatibilidad de RHS y almidón existente en relación con una cristalización. Ejemplos de RHS apropiadas son diversos tipos de azúcares (por ejemplo, sucrosa, sacarosa, fructosa, glucosa, maltosa, jarabe de glucosa, jarabe de maltosa, hidrolizados de almidón que contienen fructosa, etc.), oligosacáridos, mezclas de oligosacáridos, especialmente con DE >20, preferentemente >25, todavía más preferentemente >30 y, de forma especialmente preferente, >70, polidextrosa, maltodextrina, dextrina, pirodextrina, en especial con grados de ramificación Qb >0,05, preferentemente >0,10, de forma todavía más preferente >0,15 y, de forma especialmente preferente, >0,30, glucógeno, lactosa, etc.

20 *Plastificantes*

Con referencia a los plastificantes (WM), hay disponible una amplia gama de plastificantes para almidón (véase, por ejemplo, el documento WO 03/035062 A2 o WO 03/035044 A2) tales como, por ejemplo, glicerina, sorbitol, maltitol, manitol o xilitol. Se les puede usar solos o en distintas mezclas. Se prefiere especialmente la glicerina.

Azúcares, tipos de azúcares, coadyuvantes, aromas, colorantes, agentes de recubrimiento, aditivos, etc.

La presente invención pone a disposición un espectro de matrices de almidón que se pueden utilizar para diferentes artículos de confitería. Estas matrices de almidón se pueden rellenar con los mismos azúcares, tipos de azúcares, coadyuvantes, aromas, colorantes, aditivos, etc. que son habituales para los confites respectivos.

De los azúcares y tipos de azúcares, éstos son, por ejemplo, sucrosa, fructosa, dextrosa, maltosa, trehalosa, lactosa, lactulosa, trisacáridos tales como rafinosa, polioles tales como glicerina, eritritol, xilitol, sorbitol, manitol, galactitol, tagatosa, lactilol, maltitol, maltulosa, isomalt, hidrolizados de almidón hidrogenados, así como jarabes tales como jarabe de glucosa, jarabe de maíz rico en maltosa (*High Maltose Corn Syrup*), jarabe de maíz rico en fructosa (*High Fructose Corn Syrup*). Adicionalmente, se pueden utilizar los llamados edulcorantes bajos en calorías tales como sacarina, sucralosa, neotamo, aspartamo, alitamo, acesulfamo o azúcares naturales con alto poder edulcorante tales como, por ejemplo, estevia, en combinación con azúcares y tipos de azúcares habituales, o también de forma aislada.

Con respecto a coadyuvantes adicionales tales como ácido cítrico, jarabes de frutas, aromas, colorantes, grasas, ceras, cargas, sustancias de acción prebiótica tales como, por ejemplo, inulina o RS, agentes de recubrimiento, aditivos, etc., se hace referencia al estado de la técnica conocido. Asimismo, se hace referencia al estado de la técnica en lo que se refiere a las formas geométricas del confite según la invención.

Procedimiento

Básicamente, todos los componentes necesarios para el correspondiente confite se pueden mezclar entre sí, por ejemplo, por extrusión o un procedimiento de cocción. Para hacer posible una mezcla con contenidos bajos en agua, resulta conveniente, eventualmente, preparar por separado el NS, en especial disolverlo, y a continuación, mezclarlo con los restantes componentes. Existe, además, la posibilidad también de preparar, en primer lugar, los componentes de almidón, en donde VS y NS se preparan conjuntamente, o preparar por separado el NS y mezclarlo, luego, con el VS, tras lo que se agregan mezclando los restantes componentes del confite. Adicionalmente, los componentes de almidón VS y/o NS se pueden preparar también como productos de partida, utilizándolos en esa forma. Adicionalmente, la fabricación se puede llevar a cabo con los métodos habituales de confitería, por ejemplo, por técnicas de colada (técnica de Mogul) o extrusión de moldeo. Además, el moldeo se puede llevar a cabo mediante técnicas de moldeo por inyección, más costosas. El contenido en agua, en %, tras la fabricación, antes del posible acondicionamiento, se encuentra en el intervalo de 3 - 40, preferentemente 4 - 30, de forma todavía más preferente 5 - 20 y, de forma especialmente preferente, 5 - 15.

En relación con una descripción detallada de la preparación de VS y NS se hace referencia a las solicitudes de patente WO 03/035026 A2 y WO 03/035044 A2. Con respecto a datos detallados sobre los productos de partida, se hace referencia a la solicitud de patente alemana del 28.03.03 con el número de registro 103 14 418.8.

Ejemplos

Para los ejemplos de la patente, se fabricaron confites de consistencia elástica semejante al caucho, por una parte, con una amasadora Brabender y, por otra, por medio de un horno de microondas, obteniéndose resultados comparables. En ambos casos, NS se preparó por separado, mezclándolo después con los restantes componentes. En este caso, para el proceso de mezclado se trabajó con contenidos en agua dentro del intervalo de 10-20% y a temperaturas dentro del intervalo de 80-130°C. Las formulaciones de los ejemplos de la patente aparecen en las representaciones 1-11 y, a continuación, se explican detalladamente. Los ejemplos no se deben considerar restrictivos.

1. En la Figura 1 se representan las curvas de tensión/alargamiento obtenidas en el ensayo de tracción de muestras, que se encuentran en equilibrio con la humedad relativa del aire $RH = 43\%$, para diversas formulaciones de confites de consistencia elástica semejante a la del caucho a base de almidón (GSB), basados en una retícula que contiene un NS (cuyos puntos de acoplamiento se forman tanto por granos homogéneos, como por granos heterogéneos), así como para ositos de gominola de gelatina (GGB) y los ositos (de gominola) de almidón (SB) actuales. Las correspondientes formulaciones de GSB aparecen en la Tabla 1. Se demuestra que las curvas de tensión/alargamiento de la formulación básica GB17 se pueden ajustar mediante una variación del contenido en plastificante a una gama extensa y adaptarlas tanto cualitativa como cuantitativamente a las curvas de tensión/alargamiento de GGB, en tanto que SB exhiben un comportamiento cualitativa y cuantitativamente diferente.

Las curvas de tensión/alargamiento de GSB y GGB son típicas del comportamiento elástico semejante al del caucho (textura gomosa), en tanto que la curva de tensión/alargamiento de SB refleja un flujo plástico (textura viscosa).

2. En la Figura 2 se representan las curvas de tensión/alargamiento de las mismas muestras en equilibrio con $RH = 58\%$. Las curvas de tensión/alargamiento de GSB y GGB son comparables cualitativamente con los resultados a $RH = 43\%$, si bien, como consecuencia del mayor contenido en agua, tienen resistencias más bajas, en tanto que las resistencias de SB en el ensayo de tracción a esta humedad del aire son escasamente mensurables (flujo marcado con la mínima sollicitación). Considerando los resultados de la Figura 2, no es sorprendente que GGB y SB exhiban una textura completamente diferente y, por lo tanto, un comportamiento totalmente distinto al consumo (comportamiento al mordisco) (los contenidos en agua de GGB y SB en el momento de la adquisición corresponden aproximadamente al contenido de agua en equilibrio a $RH = 58\%$). Precisamente, el deseado comportamiento gomoso de GGB no se puede reproducir ni siquiera de manera aproximada en SB. Por el contrario, permiten que GSB tenga una textura prácticamente idéntica a la de GGB (véase GB17/1).

3. Con un incremento adicional de la humedad del aire a $RH = 75\%$ (Figura 3), se reducen claramente la resistencia y el alargamiento a la rotura de GGB, mientras que SB, en el ensayo de tracción llevado a cabo bajo estas condiciones, ya no resulta mensurable. A $RH = 75\%$, el carácter viscoso de la textura de SB se manifiesta de forma más clara, ya que las muestras fluyen ya bajo su propio peso. Las GGB a $RH = 75\%$, con respecto a $RH = 58\%$, son mucho más blandas, si bien no siempre tienen una textura gomosa. Por el contrario, la textura de GSB, a $RH = 75\%$, se diferencia poco de los comportamientos a $RH = 58\%$; la evolución de la curva de tensión/alargamiento de GB17/1 a $RH = 75\%$, hasta un alargamiento a la rotura algo reducido, es incluso casi idéntico a la curva de tensión/alargamiento de GGB a $RH = 58\%$. La estabilización de la textura de GSB a humedades del aire o contenidos en agua excesivamente elevados es una consecuencia de la retícula inherente. De este modo, GSB no sólo muestra una textura comparable a la de GGB, sino que las propiedades de GSB son, además, incluso menos sensibles ante las variaciones de RH o del contenido en agua que GGB.

4. En la Figura 4 se representa la evolución de los alargamientos a la rotura de GGB, GSB y SB en función de la humedad relativa del aire RH en equilibrio. Las curvas muestran, respectivamente, un nivel máximo en el intervalo de $RH = 35-45\%$, en donde dentro de este intervalo GGB alcanza los máximos alargamientos y SB los más bajos, en tanto que los alargamientos de GSB se encuentran en un nivel intermedio, en especial más próximos a los alargamientos de GGB. En el intervalo de $RH =$ alrededor de 60% , en donde la humedad del aire está en equilibrio con el contenido en agua, con el que se adquieren GGB y SB, los alargamientos a la rotura de GGB y GSB son prácticamente comparables, mientras que SB muestra en este caso alargamientos todavía mínimos. Además de los alargamientos máximos muy altos de GSB, en comparación con SB, resulta característico para GSB también un intervalo amplio de aproximadamente $25\% < RH < 85\%$, en el que se obtienen alargamientos $> 100\%$, en tanto que estos alargamientos para SB sólo se alcanzan en el intervalo de aproximadamente $25\% < RH < 50\%$. También en relación con esta propiedad, surge una clara diferencia entre GSB y SB, en donde GSB, con respecto a SB, no sólo tiene la ventaja de una textura elástica semejante a la del caucho, sino también la ventaja, incluso frente a la gelatina, de un campo de aplicación más amplio en relación con la RH .

5. En la Figura 5 se representa la evolución de los módulos de elasticidad para GGB, GSB y SB, en función de la humedad relativa del aire RH , en escala semilogarítmica. Mientras que el logaritmo de los módulos de elasticidad de GGB disminuye de forma casi lineal con la RH , se puede ajustar para GSB una meseta por encima de aproximadamente 50% de RH . Esto se corresponde con una textura aproximadamente constante frente a humedades del aire elevadas, y está condicionado por la presencia de una retícula. El nivel de la meseta se puede ajustar para un VS seleccionado variando el contenido en plastificante dentro de un amplio intervalo. Adicionalmente, por medio de un incremento del contenido en plastificante, se desplaza el intervalo lineal de la evolución del módulo de elasticidad hacia humedades del aire más bajas. Los azúcares y los tipos de azúcares, tales como son habituales en los confites, influyen de manera aproximadamente análoga a los plastificantes sobre la evolución del módulo de elasticidad, aun cuando su influencia

es menor. De aquí se deduce claramente que para un VS seleccionado, mediante el contenido el plastificante y, en menor grado, mediante el contenido en azúcares y tipos de azúcares, se puede obtener un amplio intervalo de texturas elásticas semejantes a las del caucho, desde blandas hasta duras, de donde se desprende el campo de aplicación de GSB en la sustitución de la gelatina en los ositos de gominola. Es posible ajustar otras texturas adicionales del confite, que poseen característicamente una meseta de la evolución del módulo de elasticidad a humedades del aire o contenidos en agua más elevados. Por ejemplo, la formulación GB17 exhibe una textura elástica semejante a la del caucho de dureza comparable a la de las gominolas.

6. A partir de las Figuras 6 y 7, sobre la base de las formulaciones GB16 y GB19 (ninguna de las cuales contiene NS), resulta evidente que también las retículas cuyos puntos de acoplamiento están formados por granos homogéneos, pueden mostrar una textura comparable a la de GGB. En general, en estas formulaciones, la estabilización de la textura ante humedades del aire elevadas es menos marcada y la meseta del módulo de elasticidad se encuentra a un nivel más bajo.

7. Para comparar el comportamiento elástico semejante al del caucho del confite según la invención con el de gelatina, se llevaron a cabo mediciones de tensión/alargamiento. Con este fin, muestras que se encontraban en equilibrio con RH = 58% fueron alargadas rápidamente hasta 50%, midiendo entonces la relajación de la tensión en función del tiempo. En la Figura 8 se muestran los resultados para gelatina, así como para una formulación elástica semejante al caucho, dura, GB17, y para una textura blanda de consistencia elástica semejante al caucho, GB32. Las correspondientes mediciones no se pudieron llevar a cabo para SB, dado que SB a una RH = 58% muestra un alargamiento a la rotura próximo a 0. En el comportamiento elástico semejante al del caucho es característica una curva de relajación, la cual tras un descenso inicial rápido, se aproxima de forma asintótica a una meseta. La altura de la meseta se puede interpretar como el grado de elasticidad semejante al caucho. En este sentido, GB32 exhibe un comportamiento de relajación prácticamente idéntico al de GGB, en tanto que GB17 muestra un grado incluso mayor de elasticidad semejante a la del caucho.

8. En la Figura 9 se representa, a escala semilogarítmica, la influencia de un plastificante y de NS sobre el módulo de elasticidad para formulaciones basadas en diálmidón adipato acetilado de maíz ceroso. Las formulaciones que contienen NS tienen una meseta de módulo de elasticidad que, como en el caso de GB11/2 se extiende a lo largo de un extenso intervalo de RH de aproximadamente 35%, mientras que las formulaciones sin NS muestran sólo un aplanamiento del módulo de elasticidad en las regiones de la meseta. También aquí se pone de manifiesto el efecto estabilizante de la retícula que, en estos casos, comprende granos al menos parcialmente heterogéneos. Resulta evidente que mediante una variación del contenido en plastificante se activa, por una parte, una traslación a lo largo del eje de RH y, por otra parte, para las formulaciones que contienen una fracción de NS, se asocia también una traslación a lo largo del eje del módulo de elasticidad, en donde el nivel de la meseta del módulo de elasticidad varía en un factor de hasta 20. De esta forma, por medio de la selección del contenido en plastificante, la curva del módulo de elasticidad se puede emplazar dentro de un extenso intervalo del diagrama de módulo de elasticidad/RH, a través de lo cual se dispone de la posibilidad de ajustar las texturas elásticas semejantes al caucho deseada desde dura (GB11/2) hasta blanda (GB9/2). En general, la traslación a lo largo del eje de RH no es independiente de la traslación a lo largo del eje del módulo de elasticidad para las formulaciones que contienen NS. De manera deseable, para lograr un espectro todavía mayor de texturas elásticas semejantes a las del caucho, existe la posibilidad de una traslación independiente a lo largo de los dos ejes del módulo de elasticidad y de RH.

9. Esto último resulta posible por medio del tipo y el contenido de NS, tal como muestra la Figura 10. Un incremento del contenido en NS se manifiesta por un desplazamiento de la meseta del módulo de elasticidad a módulos de elasticidad más altos, en donde un aumento del contenido en NS desde 3% hasta 15% eleva la meseta del módulo de elasticidad en un factor de aproximadamente 10, en tanto que la traslación a lo largo del eje RH es comparativamente baja. De este modo, con los parámetros del contenido en plastificante y del contenido en NS, es posible también ajustar el nivel de la meseta del módulo de elasticidad, y su situación con respecto a RH, dentro de un amplio intervalo a un valor deseado, mientras que, al mismo tiempo, también se pueden determinar los parámetros del contenido dentro del intervalo donde el logaritmo del módulo de elasticidad disminuye de forma lineal con RH a lo largo de ambos ejes. Cuando se varía, adicionalmente, también el VS seleccionado, aumenta todavía más el espacio disponible. Estas posibilidades de variación afectan, sin embargo, no sólo a la evolución del módulo de elasticidad como parámetro característico importante de la textura, sino que también se puede ajustar la capacidad de alargamiento, en donde, por ejemplo, un contenido elevado en NS reduce, por lo general, la capacidad de alargamiento y un grado de sustitución alto del VS eleva la capacidad de alargamiento. Adicionalmente, con los parámetros que están disponibles, se puede ajustar también el comportamiento a la rotura desde dúctil hasta quebradizo, la pegajosidad desde altamente pegajoso, con densidades de reticulación bajas, hasta no pegajoso con altas densidades de reticulación, así como la transparencia desde opaca, con granos homogéneos o heterogéneos grandes, hasta transparente, con granos heterogéneos pequeños. El tamaño de grano se regula en las formulaciones sin fracción NS por medio del grado de sustitución de VS y, en formulaciones con una fracción NS, además, por el grado de polimerización del NS y la cinética de cristalización.

10. En la Figura 11 se representan los alargamientos a la rotura de diversas formulaciones en función de la humedad relativa del aire. La comparación de GB28 y GB29 muestra la influencia de una fracción incrementada de azúcar y Jarabe Rico en Maltosa, donde se obtienen alargamientos mayores. La comparación de GB28, GB30 y GB32 muestra la influencia de la reducción del contenido en NS, en donde la reducción del contenido en NS permite alargamientos algo mayores, si bien la diferencia entre GB28 y GB30 es comparativamente baja, en tanto que una fracción de 0% en GB32 eleva claramente el alargamiento a la rotura, especialmente a una RH más baja. Con respecto a GB28, GB31

ES 2 307 995 T3

exhibe un contenido mayor en plastificante, a través de lo cual se pueden obtener alargamientos muy altos también a RH bajas.

En la formulación GB33 se utilizó un almidón modificado, ácido, degradado y esterificado, en combinación con NS. En este caso, los alargamientos se reducen claramente y se produce una textura corta como la adecuada, por ejemplo, para jalea. En el caso de la formulación GB34, se combinó el mismo almidón, con 80% de un almidón sustituido, de mayor peso molecular, mientras que en la formulación GB35, se combinó un almidón modificado acetilado/oxidado con 60% de un almidón sustituido, de mayor peso molecular. En ambos casos, se utilizó 10% de NS, de manera que contienen granos al menos parcialmente heterogéneos. Los alargamientos a la rotura medidos demuestran que, a través de estas combinaciones, se obtienen curvas de alargamiento a la rotura que son ajustables entre las curvas de alargamiento a la rotura de confites elásticos semejantes al caucho tales como, por ejemplo, en GB28 y GB30, y de confites de jalea como en el caso de GB33. Las correspondientes texturas se encuentran entre las texturas de las gominolas y las jaleas. Se trata, en este caso, de texturas novedosas.

TABLA 1

Formulaciones (los valores en % se refieren, respectivamente, al peso en seco y a la fracción VS; WM: plastificante, HMS: Jarabe Rico en Maltosa, NS1: DPn = aprox. 20, NS2: DPn = aprox. 100)

Nº	VS	NS	NS [%+]	WM [%]	HMS [%]	Azúcar [%]
GB9/1	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	0	10	20	30
GB9/2	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	5	10	20	30
GB10/1	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	0	20	20	30
GB10/2	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	5	20	20	30
GB11/1	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	0	30	20	30
GB11/2	Dialmidón adipato acetilado (maíz ceroso)	NS2	5	30	20	30
GB14/0	Dialmidón fosfato acetilado (tapioca)	NS1	0	20	20	30
GB14/1	Dialmidón fosfato acetilado (tapioca)	NS1	3	20	20	30
GB14/2	Dialmidón fosfato acetilado (tapioca)	NS1	5	20	20	30
GB14/3	Dialmidón fosfato acetilado (tapioca)	NS1	10	20	20	30
GB14/4	Dialmidón fosfato acetilado (tapioca)	NS1	15	20	20	30
GB16	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	Ninguno	-	20	25	40
GB17	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	5	20	30	45
GB17/1	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	5	24	30	45
GB17/2	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	5	26	30	45
GB17/3	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	5	28	30	45
GB19	Almidón hidroxipropilado (patata)	Ninguno	-	20	25	40
GB28	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	10	20	31	47
GB29	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	10	20	37	56
GB30	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS2	5	20	31	47
GB31	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	NS1	10	30	31	47
GB32	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca)	Ninguno	0	20	30	45
GB33	Almidón de patata ácido, hidrolizado, esterificado	NS1	10	20	30	45
GB34	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca) + almidón de patata ácido, hidrolizado, esterificado (80%)	NS1	10	20	30	45
GB35	Dialmidón fosfato hidroxipropilado (tapioca) + almidón de patata acetilado/oxidado (60%)	NS1	10	20	30	45

REIVINDICACIONES

1. Confite con textura elástica semejante a la del caucho a base de una matriz de almidón, en donde la matriz posee un almidón presente (VS) con una tendencia desde reducida hasta nula a la retrogradación, **caracterizado** porque el VS tiene un contenido en amilosa en % menor que 20 y/o es un almidón modificado, en especial sustituido; porque el VS tiene un grado de polimerización mayor que 1000; y porque la fabricación del confite se lleva a cabo por extrusión de moldeo.
2. Confite según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz posee, además, un almidón capaz de formar retículas (NS), en donde los elementos reticulantes de la matriz de almidón están formados por granos heterogéneos formados por heterocristalización del VS con el NS.
3. Confite a base de una matriz de almidón según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el confite tiene una meseta del módulo de elasticidad como función de la humedad relativa del aire.
4. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el confite tiene, en equilibrio con una humedad relativa del aire RH de 55-70%, con un alargamiento de 50%, una tensión al final de la fase de relajación en % >10.
5. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el confite tiene un alargamiento a la rotura en % >50 en un intervalo de humedad relativa del aire en % >30.
6. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque
 - a) la matriz de almidón tiene una retícula que ha sido formada por homo- y/o heterocristalización; y
 - b) tiene al menos un almidón presente con DPn >1000; y/o
 - c) tiene un almidón que es capaz de generar reticulación con DPn <300.
7. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque
 - a) el confite tiene un contenido en plastificante en % de 0-50; y
 - b) el confite tiene un contenido en azúcar y tipos de azúcares en % de 1-90; y
 - c) el confite tiene, eventualmente, una fracción de almidón capaz de generar reticulación en % de 1-50,en donde los datos en % en a), b) y c) se refieren, respectivamente, a los pesos en seco y a la fracción de almidón presente.
8. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el confite tiene al menos una sustancia inhibidora de la retrogradación, es especial glucógeno o una dextrina, con un grado de ramificación Qb >0,05.
9. Confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el confite se fabrica mediante un producto previo que contiene al menos VS y/o NS, en donde en la fabricación del producto previo se suprime la formación de una retícula y se ha fraguado en estado amorfo.
10. Procedimiento para la fabricación del confite según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fabricación se lleva a cabo por extrusión de moldeo, en la que, eventualmente, a continuación de la extrusión de moldeo se efectúa un acondicionamiento.
11. Uso del confite a base de una matriz de almidón según una de las reivindicaciones anteriores, como confite en el campo de los bombones de gominola, caramelos de gelatina, pastillas o confites de consistencia elástica semejante a la del caucho dura o blanda, en especial como sustitutos de confites a base de gelatina, pectina, goma arábica o agar, en especial como ositos de gominola, bombones de gominola, jaleas o pastillas.

Figura 1

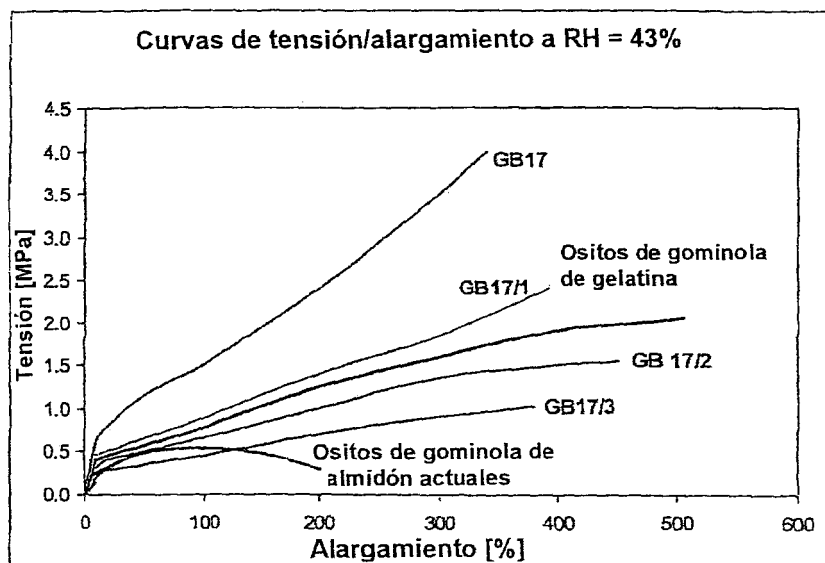


Figura 2

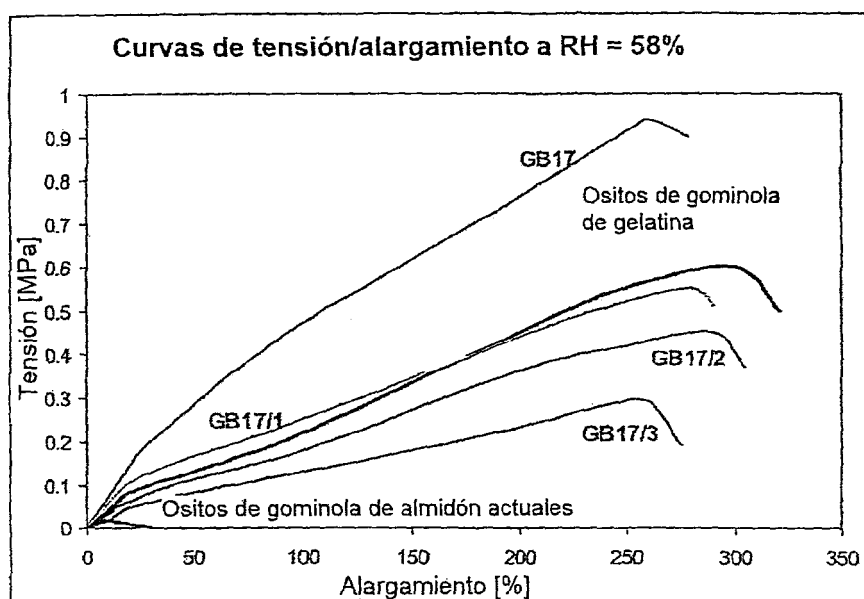


Figura 3

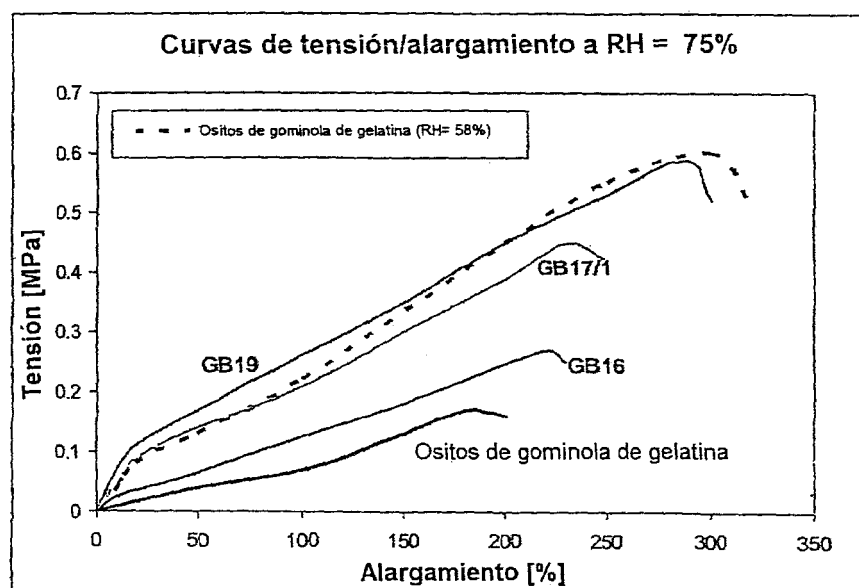


Figura 4

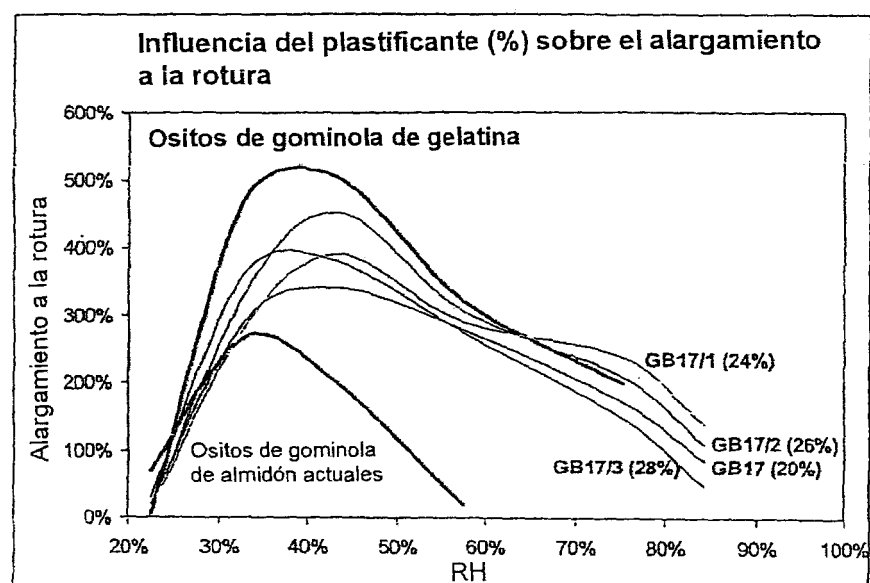


Figura 5

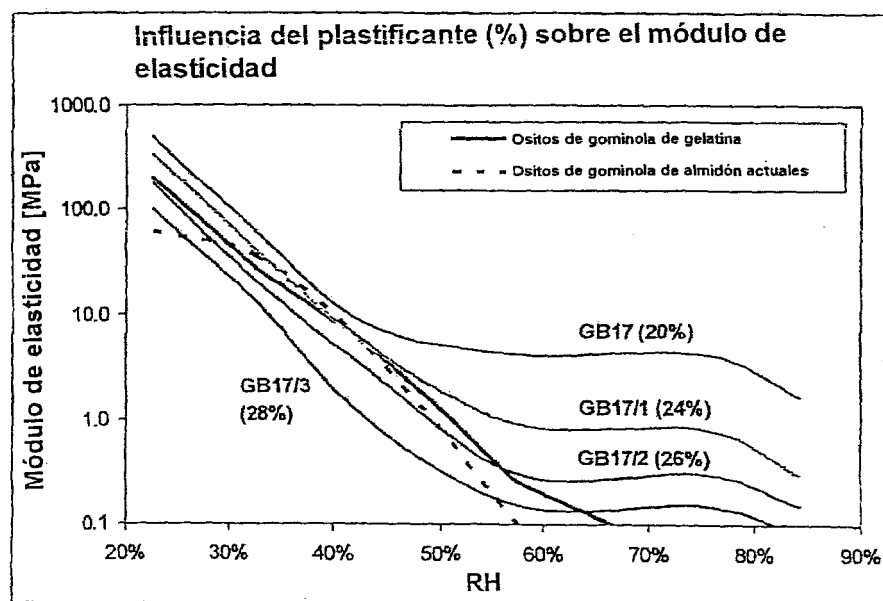


Figura 6

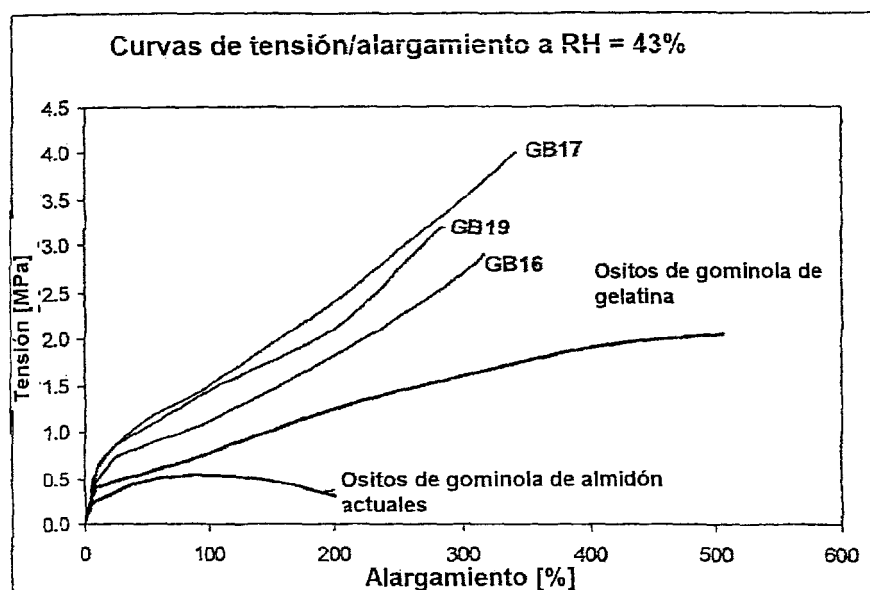


Figura 7

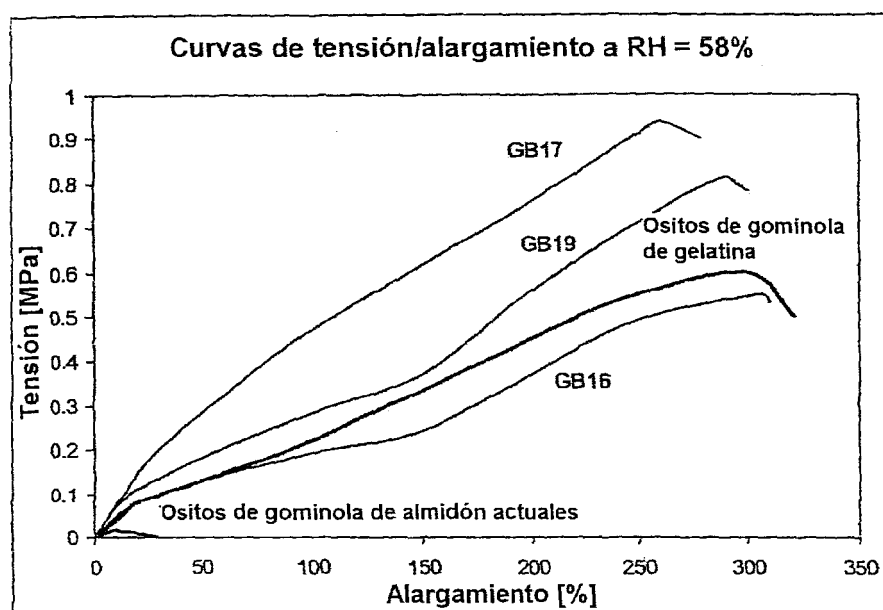


Figura 8

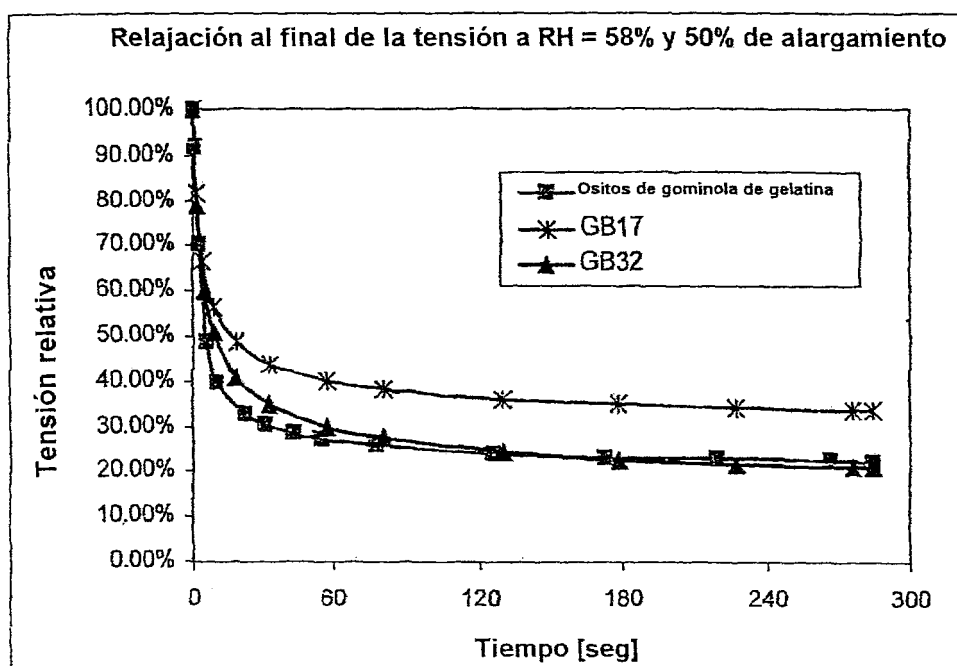


Figura 9

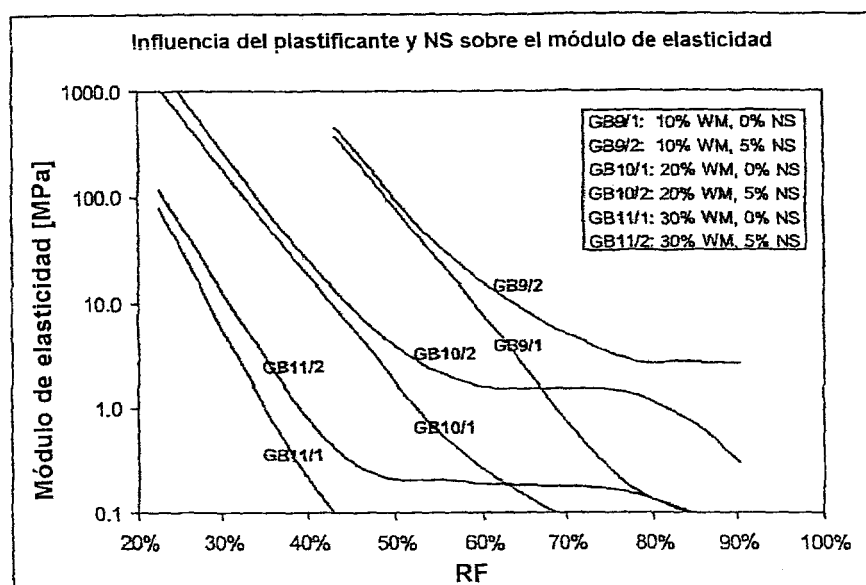


Figura 10

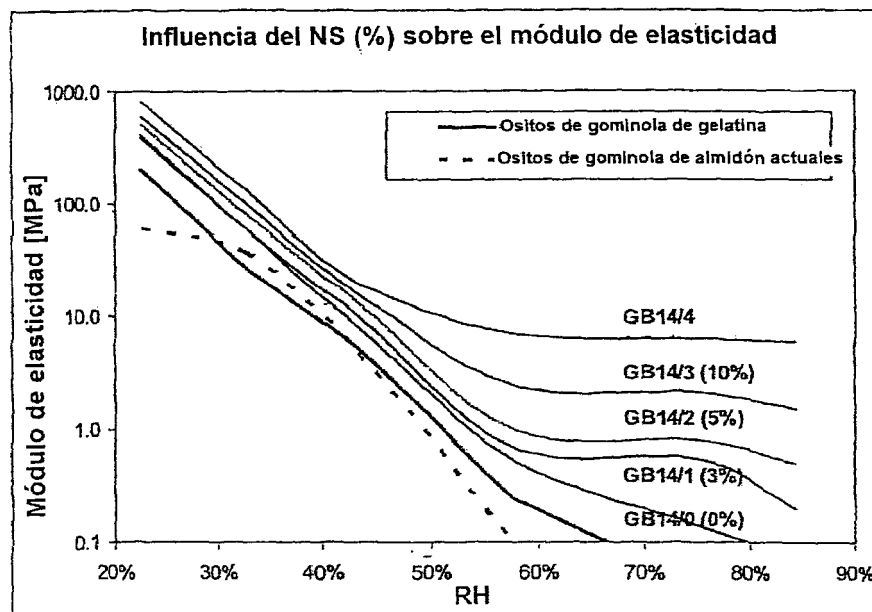


Figura 11

