

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 322**

51 Int. Cl.:
A23G 9/04 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
A23G 9/00 (2006.01)
A23G 9/20 (2006.01)
A23G 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01970734 .8**
96 Fecha de presentación: **10.09.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1328162**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN PRODUCTO DE HIDRATO DE DIÓXIDO DE CARBONO.**

30 Prioridad:
25.10.2000 US 696508

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2011

73 Titular/es:
**THE COCA-COLA COMPANY
PATENT DEPARTMENT, NAT 19, P.O. BOX 1734
ATLANTA, GA 30301, US**

72 Inventor/es:
**GUPTA, Ashis y
DIMMEL, Bradley, C.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 322 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

Procedimiento de fabricación de un producto de hidrato de dióxido de carbono.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un producto carbonatado congelado y, más en particular, a un producto alimenticio de hidrato de CO₂ congelado.

5 Son bien conocidos diversos procedimientos de preparación de productos de dulce helado efervescentes, tales como dulces que contienen hidrato de CO₂. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 4.738.862. En general, estas técnicas implican poner en contacto agua con CO₂ a presión y reducir la temperatura hasta que se forma un clatrato de CO₂-agua sólido, también denominado hidrato de CO₂. A continuación, se muele el hidrato a
10 continuación, produciendo partículas de hidrato de CO₂ congeladas, que se pueden mezclar con una fase del dulce aromatizado, seguido por la congelación de la mezcla resultante.

Uno de los problemas con los procedimientos de la técnica anterior para la producción de productos de hidrato de CO₂ es que se consigue una insuficiente carbonatación. Esto da lugar a un producto congelado que, aunque adecuado desde el punto de vista de dulzor y sabor, carece de la suficiente carbonatación para producir la sensación en la boca de los consumidores asociada con las bebidas líquidas carbonatadas.

15 Otros inconvenientes de la técnica anterior incluyen tiempos de reacción relativamente largos que son requeridos para la preparación del hidrato de CO₂, y mínima capacidad de producción, con el resultado de que, en la actualidad no hay procedimientos comercialmente viables disponibles para la producción de productos de dulce helado de hidrato de CO₂.

Otro problema con la técnica anterior es la inestabilidad del hidrato de CO₂, que pierde la carbonatación rápidamente durante las primeras 24 horas después de la formación. Para ralentizar la pérdida de carbonatación, es necesario con frecuencia mantener el hidrato bajo unas severas condiciones de temperatura y presión que no son comercialmente posibles para el mercado de usuarios domésticos, en el que los congeladores operan a presión atmosférica y aproximadamente a -23 a -15 °C (-10 a +5° Fahrenheit).

25 Otro inconveniente con los procedimientos de la técnica anterior es que éstos no conducen fácilmente por sí mismos a la preparación de un producto bajo en calorías. Los productos bajos en calorías no tienen azúcar y no se comportan igual que los mismos productos que contienen azúcar tras su congelación. Hasta ahora, no hay ningún procedimiento comercial disponible para la producción de un producto de hidrato de CO₂ con edulcorantes artificiales.

Otro inconveniente más con los procedimientos de la técnica anterior de la producción de productos de hidrato de CO₂ es la tendencia de tales productos a “explotar” o “estallar”, es decir, disgregarse de forma impredecible con un ruido bajo, en particular cuando se sumergen en líquido. Una posible explicación para esto es la formación de hielo seco durante el procedimiento de hidratación de dióxido de carbono.

Conforme a esto, se podría llevar a cabo una mejora en la técnica si se pudiera desarrollar un producto de hidrato de dióxido de carbono que solucionara alguno o todos los inconvenientes anteriormente citados.

35 El documento US 4.738.862 divulga un producto de dulce helado efervescente que contiene partículas que contienen clatrato de CO₂ y agua.

El documento US 4.487.023 divulga un procedimiento para la preparación de productos helados gasificados en los que se mantiene un gas que forma un hidrato condicionalmente estable y agua en una zona de reacción dinámica bajo condiciones cuidadosamente controladas.

40 El documento US 5.698.247 divulga un procedimiento para la fabricación de un helado de agua congelado adecuado para comer con cuchara que comprende producir escamas de hielo, moler las escamas, mezclar la escamas molidas con una suspensión helada aromatizada, envasar la mezcla y congelarla para su almacenamiento.

El documento US 3.220.204 divulga un procedimiento para la producción de hielo carbonatado en el que se usa un intercambiador de calor de paredes raspadas.

45 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un producto carbonatado congelado tal como se expone en la reivindicación 1.

La presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un producto de dulce carbonatado congelado que presenta una alta retención de CO₂ sin una formación significativa de hielo seco y un almacenamiento estable en el ambiente de un congelador doméstico. Tal como se usa en el presente documento, el término “estable” está destinado a significar que el producto de dulce carbonatado congelado se puede almacenar a las temperaturas típicas de un congelador doméstico durante períodos de almacenamiento típicos sin pérdida de cantidades significativas de CO₂. De acuerdo con un procedimiento preferido para llevar a la práctica la invención, se carga agua a presión ambiental en un reactor y se somete a una purga con gas inerte, preferentemente usando CO₂ para minimizar que quede aire atrapado en el producto congelado resultante. El aire atrapado puede dar lugar a

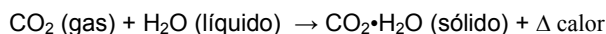
unos niveles de retención de CO₂ reducidos. Después de la purga, se enfría el agua, preferentemente, justo por encima del punto de congelación, preferentemente, hasta 0,05 °C (32,1 °F). El agua enfriada se agita y se introduce dióxido de carbono a presión, preferentemente aproximadamente a 2,75 MPa (400 psig), dejando transcurrir la reacción de hidrato de CO₂ con agitación continua, preferentemente, durante aproximadamente treinta minutos. La mezcla de reacción se enfría a continuación, preferentemente hasta aproximadamente -20 °C (-5 °F), dando lugar a un producto que contiene hidrato de CO₂ sólido que, seguidamente, se muele hasta un tamaño de partículas aceptable. Preferentemente, después de la molienda, o de forma alternativa antes de, o durante la molienda del producto de hidrato de CO₂, se mezcla un jarabe aromatizado con el producto de hidrato de CO₂, y el producto resultante se distribuye, incorporando la etapa de compactación para su envasado y almacenamiento.

Estas y otras ventajas y realizaciones preferentes de la invención serán más fácilmente evidentes una vez expuesta la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferentes, en particular, con referencia al dibujo adjunto.

La presente invención se comprenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada cuando se lea en relación con relación al dibujo adjunto en el que números de referencia similares se refieren a elementos similares y en el que:

Fig. 1 es un diagrama de flujos esquemático de parte de un procedimiento preferente para llevar a la práctica la presente invención.

Los clatratos son compuestos que comprenden dos tipos de moléculas, en los que un tipo de molécula, conocido como la molécula invitada, ocupa una cavidad que se encuentra en la estructura de la red cristalina de otro tipo de molécula. En un tipo específico de clatrato conocido como hidrato de clatrato, la molécula invitada ocupa cavidades en la estructura de la red cristalina del agua. Un tipo particular de hidrato de interés es el hidrato de dióxido de carbono, un compuesto en el que moléculas de dióxido de carbono residen en una estructura en forma de jaula rodeadas por una pluralidad de moléculas de agua. También se denomina en el presente documento como hidrato de CO₂, y se representa teóricamente por la fórmula [CO₂•(5,75)H₂O], se forman hidratos de clatratos de CO₂ cuando se combina dióxido de carbono gas con agua a una presión y temperatura predeterminadas. Aunque sujeto a varios cambios de fase dependiendo de la presión y temperatura, para los propósitos de la presente invención, los hidratos de CO₂ son composiciones sólidas, como el hielo que se forman de acuerdo con una reacción exotérmica como la siguiente:



La relación teórica de CO₂ a H₂O en el hidrato de CO₂ es 1:5,75. Sin embargo, la estructura reticular de la molécula de H₂O comprende dos pequeñas cavidades y seis cavidades grandes, cada una de las cuales puede estar ocupada por una molécula de CO₂. Así, el número de moléculas de CO₂ encerradas en esta red puede variar de 1 a 8, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión específicas bajo las cuales se formen los hidratos. En general, al aumentar la presión bajo la cual se produce la formación del hidrato aumenta el número de moléculas de CO₂ que quedan "encerradas" en la estructura reticular del hielo o, posiblemente, unidas por un enlace químico débil. Además, en general, aumentar el número de moléculas de CO₂ atrapadas o ligadas aumenta la retención final de CO₂ de un producto de dulce congelado resultante que incorpore el hidrato de CO₂.

Haciendo referencia ahora a la Fig. 1, se carga agua, preferentemente agua purificada y destilada, en un reactor a presión a temperatura ambiente. Se prefiere agua purificada/destilada con el fin de minimizar la inclusión de sales y otras impurezas en el agua, que puede ser perjudicial para la reacción del hidrato de CO₂ y/o el nivel de carbonatación resultante y/o la vida útil de almacenamiento del producto. El reactor puede ser cualquier reactor adecuado equipado con un agitador, tal como un dispositivo para agitar o remover, y capaz de mantener la presión y temperatura descritas en el presente documento. Después de haberse cargado en el reactor, el agua se somete preferentemente a una purga con gas usando, por ejemplo, una purga de CO₂. Esta purga expulsa el aire de los espacios superiores del reactor y minimiza de este modo que quede aire atrapado en el agua durante la agitación. El aire atrapado reduce los niveles de retención de CO₂ del producto resultante. Otros gases distintos de CO₂ se pueden usar para la purga, con la condición de que el gas de purga sea inerte, tal como nitrógeno, sin embargo, el CO₂ es el gas de purga preferente para la presente invención. El gas de purga se puede introducir a cualquier presión adecuada, incluyendo la presión atmosférica o bajo presiones superiores. Lo más preferente, se usa una presión ligeramente positiva para el gas de purga con relación a la presión del espacio superior del reactor con el fin de purgar mejor el espacio superior del aire residente u otro gas residente contenido en el mismo. Aunque se prefiere llevar a cabo la purga con gas después de cargar el agua en el reactor, también sería posible purgar el reactor de aire usando un gas inerte antes de cargar el reactor con agua. De forma alternativa, en lugar de usar un gas de purga inerte, se puede expulsar el aire del reactor haciendo vacío, bien antes o después de que se cargue con agua.

Después de la etapa de purga, el agua purgada se somete a continuación a una fase de agitación, 11. Durante esta fase, se enfría el agua casi hasta congelación, es decir, una temperatura mayor que 0 °C (32 °F) y menor o igual que aproximadamente 0,1 °C (32,2 °F), con agitación. Lo más preferente, el agua se enfría hasta aproximadamente 0,05 °C (32,1 °F). La agitación ayuda a reducir las interacciones superficiales para la formación del hidrato de CO₂ y también proporciona una temperatura de enfriamiento uniforme, lo más preferentemente, 0,05 °C (32,1 °F) en el inicio

de la reacción de hidrato de CO₂. Se ha encontrado que la temperatura de 0,05 °C (32,1 °F) de los reaccionantes en el inicio de la reacción del hidrato de CO₂ es crítica para conseguir los resultados superiores de la presente invención con respecto a la técnica anterior.

5 La agitación también es un aspecto importante para llevar a la práctica la presente invención. El agitador puede, por ejemplo, ser cualquier dispositivo convencional para proporcionar una mezcla por rotación, tal como una paleta, o puede ser un agitador u otro mecanismo de agitación, tal como un dispositivo de ultrasonidos. Se puede usar cualquier forma de agitación, con tal que proporcione una mezcla suficiente para promover la reacción del hidrato de CO₂, y que permita una mezcla adecuada de los reaccionantes en el inicio de la reacción con el fin de conseguir una temperatura uniforme, de preferencia 0,05 °C (32,1 °F), pero que no imparta demasiada energía a los reaccionantes como para elevar la temperatura de los reaccionantes fuera del intervalo preferente. En una realización preferente de la invención, en la que el agitador comprende una paleta, la paleta incluye una porción superior ligeramente curvada para proporcionar una mezcla vertical.

15 Una vez que el agua se enfría hasta la temperatura deseada, se carga en el reactor CO₂ a presión, preferentemente 2,1 - 3,4 MPa (300 - 500 psig) y, lo más preferentemente, aproximadamente 2,75 MPa (400 psig), de forma preferente mientras se continúa agitando el agua, aunque no se requiere agitación mientras se está cargando en el reactor el CO₂. Se deja que la reacción transcurra con agitación durante aproximadamente 5-60 minutos, y preferentemente durante aproximadamente 30 minutos, tiempo durante el cual la temperatura de los reaccionantes se eleva hasta aproximadamente 0,1 a 7 °C (32,2 - 45 °F) debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Se ha encontrado que la agitación es crítica para conseguir niveles elevados de CO₂ en el hidrato de CO₂ resultante. Después de la reacción, se interrumpe la agitación y, preferentemente, el agitador se extrae de los reaccionantes para evitar que se congele en su interior. Los reaccionantes se enfrían hasta una temperatura inferior al punto de congelación, preferentemente aproximadamente -20 °C (-5 °F) o inferior. Durante esta fase, se estabiliza el hidrato de CO₂ sólido. El hidrato de CO₂ final consigue de forma preferente un contenido en CO₂ de hasta aproximadamente 12% p/p de CO₂ gas.

25 Después de la etapa de congelación, se despresuriza el reactor, preferentemente sin exponer el sistema a la atmósfera, aunque la exposición a la atmósfera puede producirse de forma alternativa. Cuando el sistema no está expuesto a la atmósfera, esto se lleva a cabo manteniendo el sistema cerrado, en el que el sistema se despresuriza extrayendo CO₂ del reactor, tal que el hidrato de CO₂ permanece bajo una atmósfera de CO₂, pero a un presión atmosférica o próxima a la misma. De forma alternativa, la presión en el sistema se puede reducir sin despresurizar totalmente el sistema hasta la presión atmosférica, por ejemplo, manteniendo una presión ligeramente positiva de aproximadamente 0,03 MPa (5 psig). Naturalmente, el reactor también se puede despresurizar y luego exponer inmediatamente a la atmósfera.

35 Después de la despresurización, se muele el hidrato de CO₂ sólido, bien en un sistema cerrado o expuesto a la atmósfera, hasta que se consigue una consistencia de polvo fino, que ayuda en la operación de mezcla. De preferencia, la etapa de molienda se lleva a cabo a una temperatura de, por ejemplo, -20 °C (-5 °F), que impide una fusión significativa del hidrato de CO₂. En una realización preferente de la invención, el agitador está provisto de cuchillas que permiten que el mismo mecanismo usado para proporcionar agitación también se use para moler el producto congelado de hidrato de CO₂.

40 En una realización especialmente preferente de la invención, después de la etapa de molienda, se añade al hidrato de CO₂ un jarabe aromatizado o concentrado y se mezcla con el mismo. De preferencia, el jarabe se introduce en forma refrigerada, a una temperatura de aproximadamente -20 °C (-5 °F). A tales temperaturas, el jarabe asume la consistencia semisólida, tal como una crema helada a temperaturas similares, o puede ser suficientemente sólido para que requiera molienda antes de la mezcla. La mezcla se lleva a cabo con suficiente cizalla para proporcionar una mezcla adecuada del jarabe con el hidrato de CO₂, pero no demasiada para que se licuen los componentes o liberen cantidades significativas de CO₂. Cuando se completa, la mezcla resultante tiene un color uniforme y la consistencia de un sólido empaquetado fluido como el azúcar moreno. La etapa de mezcla se puede llevar a cabo en un sistema cerrado o después de haber abierto el sistema a la atmósfera. Como demuestran los siguientes ejemplos, también es posible añadir el componente de jarabe aromatizado inmediatamente después de la formación del hidrato de CO₂, pero antes de la etapa de molienda (Ejemplo 3). Para jarabes que contienen azúcar, se prefiere no añadir el azúcar antes de finalizar la reacción del hidrato de CO₂, puesto que la presencia de jarabe que contiene azúcar tiende a hacer la reacción menos estable, ya que el jarabe tiende a espumarse. Sin embargo, es posible añadir jarabes que contienen azúcar en más de una etapa en el proceso después de que se ha completado la reacción del hidrato de CO₂. Por otro lado, cuando se usa un jarabe edulcorado de forma artificial, tal como jarabe Coke® bajo en calorías (jarabe diet Coke®), se ha encontrado, de forma sorprendente, que dicho jarabe se comporta como el agua, porque no produce una excesiva espumación cuando se añade antes de la reacción del hidrato de CO₂, y de este modo se puede añadir antes de la reacción del hidrato de CO₂. Para jarabes bajos en calorías, por tanto, es posible añadir el jarabe en cualquier etapa y en más de una etapa del proceso, con la condición de que se ponga cuidado en no eliminar los volátiles del aroma durante la etapa de purga inicial.

60 Después de la mezcla, preferentemente se deja que el producto resultante se desgasifique, con el fin de evitar que se hinche el envase. Esta etapa se puede llevar a cabo dejando que el producto acabado se desgasifique durante un período de 24 horas a una temperatura de aproximadamente -20 °C (-5 °F), o se podría conseguir dejando

desgasificar el hidrato de CO₂ antes de mezclar con el componente de jarabe.

Después de la etapa de desgasificación, el producto de hidrato de CO₂ molido se somete a una etapa de compactación, en la que se comprime el producto en una forma conveniente para su uso por el consumidor, tal como un polo de hielo en una barra o en un recipiente, tal como una copa, caja o tarro de papel o plástico. Dicha compresión se puede conseguir usando procedimientos conocidos. Se cree que la compresión puede aumentar la vida útil de almacenamiento del producto de hidrato de CO₂.

El jarabe usado en la puesta en práctica de la presente invención puede ser, por ejemplo, del tipo disponible de forma comercial de The Coca-Cola Company, Atlanta, GA, y usado por los consumidores en los centros de envasado después de su mezcla con agua carbonatada proporcionada por el consumidor. En una realización especialmente preferente de la invención, el jarabe es una formulación baja en calorías, tal como Coke® bajo en calorías. En particular, cuando se usa jarabe bajo en calorías, se ha encontrado que se consiguen mejores resultados incorporando durante la mezcla un emulsionante, tal como pectina o goma guar en el producto, para evitar la separación.

A continuación, se envase el producto terminado, por ejemplo, con una envoltura adecuada y se introduce en cajas para su almacenamiento y distribución. Naturalmente, el producto se mantiene a temperaturas por debajo del punto de congelación en toda esta etapa. Se ha encontrado que los productos producidos de acuerdo con la presente invención presentan una vida útil de almacenamiento mejorada y pueden almacenarse a temperaturas típicas de los congeladores domésticos, en general, de -23 °C (-10 °F) a aproximadamente -15 °C (5 °F). Naturalmente, el producto de la presente invención se puede almacenar a temperaturas más bajas que las temperaturas de los congeladores domésticos, tales como las temperaturas típicas de los canales de distribución de congelados comerciales.

Los siguientes ejemplos ilustran ciertas etapas del procedimiento reivindicado.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se disolvieron 1,8 gramos de pectina y 0,18 gramos de goma guar en 970 gramos de agua destilada a 49 °C (120 °F). La solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron a la misma 529 gramos de jarabe Coke® bajo en calorías. El líquido se hidrató con CO₂ a 2,75 MPa (400 psig) de acuerdo con los procedimientos descritos en el presente documento. El producto tenía una apariencia de arena seca. El nivel de carbonatación del producto variaba entre 10,5 y 11,2 % en peso.

Ejemplo 2

Se disolvieron 5,15 gramos de pectina y 0,515 gramos de goma guar en 1,125 gramos de agua a 49 °C (120 °F). La solución se enfrió hasta temperatura ambiente. A esta se añadieron 472,5 gramos de jarabe Coke® bajo en calorías. El líquido se hidrató a continuación de acuerdo con los procedimientos anteriores. El producto era un sólido congelado sin separación visible del jarabe. El nivel de carbonatación del producto en este ejemplo variaba entre 6,7 y 8,1 % en peso.

Ejemplo 3

Se dispusieron 900 gramos de agua destilada en un reactor de 2 litros. Se llevó a cabo una reacción de hidratación con CO₂ como se describe en el presente documento a 2,75 MPa (400 psig) en un baño de hielo. Después de la reacción, la temperatura del hidrato de CO₂ variaba de 0,1 °C a 0,2 °C (32,2 a 32,4 °F), y se bombearon al reactor 765 gramos de jarabe de Coke® a -17 °C (0 °F). El reactor se almacenó entonces en un congelador a -20 °C (-5 °F) al menos durante una noche (y hasta dos días durante los fines de semana). El reactor se abrió y se molió el producto. El experimento se repitió cuatro veces para determinar la repetibilidad y vida útil de almacenamiento. Los resultados se muestran a continuación.

Muestra nº	Días después de la molienda	Brix	Nivel de carbonatación en peso
1	0	24,6	4,2%
	1	21,2	2,6%
	2	20,0	2,4%
	3	21,4	2,3%
	10	20,2	2,1%
2	0	22,2	4,8%
	1	22,2	2,5%
	2	22,5	3,5%
	9	25,8	2,4%
3	0	20,5	5,5%

Muestra nº	Días después de la molienda	Brix	Nivel de carbonatación en peso
4	1	21,0	2,8%
	8	21,1	2,4%
	0	24,9	4,9%
	7	25,2	2,4%

Ejemplo 4

Este experimento se llevó a cabo para determinar el tiempo óptimo de la reacción de hidratación. Se llenó un reactor con 1,5 l de agua destilada a temperatura ambiente. Se purgó el reactor tres veces con CO₂ a 0,7 MPa (100 psig). Se colocó entonces el reactor sin presurizar en un baño de hielo y se agitó hasta que la temperatura del agua alcanzó aproximadamente 0,1 °C (32,2 °F). En este punto, se introdujo dióxido de carbono gas en el reactor a 2,75 MPa (400 psig). Se dejó que la reacción procediera con agitación, mientras se continuaba introduciendo CO₂ a 2,75 MPa (400 psig), durante períodos predeterminados de tiempo, por ejemplo, de 5, 10, 30 y 60 minutos. Después del tiempo predeterminado para cada tiempo de reacción, se cortó el CO₂ al reactor y se colocó el reactor en una sala a -20 °C (-5 °F) durante la noche. A la mañana siguiente, se despresurizó el reactor y se abrió y se midió el nivel de carbonatación. Como resultado de estos experimentos, se determinó que aproximadamente el 50% de la reacción de hidrato de CO₂ tenía lugar en los cinco primeros minutos del tiempo de reacción, aproximadamente el 75% después de 10 minutos, y casi el 90% después de 30 minutos. Se obtuvo aproximadamente 13% p/p de CO₂ después de 60 minutos de tiempo de reacción. A partir de estos datos, parece ser que el tiempo de reacción óptimo para la reacción de hidratación de CO₂ de la presente invención sería de aproximadamente 10 a 30 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto carbonatado congelado que comprende las etapas de:
 - (a) poner en contacto CO_2 a presión con un líquido acuoso en un recipiente de reacción refrigerado;
 - 5 (b) agitar dicho líquido acuoso y CO_2 en dicho recipiente de reacción para promover una reacción entre dicho CO_2 y el líquido acuoso, formando de este modo un producto que contiene hidrato de CO_2 ;
 - (c) enfriar dicho producto que contiene hidrato de CO_2 para promover su congelación en dicho recipiente de reacción y formar un producto que contiene hidrato de CO_2 sólido;
 - (d) en dicho recipiente de reacción, moler dicho producto que contiene hidrato de CO_2 para formar partículas que contienen hidrato de CO_2 sólidas y
 - 10 (e) conformar dichas partículas que contienen hidrato de CO_2 sólidas en un producto carbonatado congelado compactando las partículas que contienen hidrato de CO_2 sólidas.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho líquido se enfría a una temperatura mayor que $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($32\text{ }^\circ\text{F}$) pero menor que $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ ($32,2\text{ }^\circ\text{F}$) antes de introducir dicho CO_2 y dicho CO_2 se introduce en dicho recipiente de reacción a una presión de aproximadamente $2,1 - 3,4\text{ MPa}$ ($300 - 500\text{ psig}$).
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que en el inicio de dicha reacción, el líquido acuoso está a una temperatura de $0,05\text{ }^\circ\text{C}$ ($32,1\text{ }^\circ\text{F}$).
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho CO_2 a presión y dicho líquido acuoso se hacen reaccionar con agitación durante aproximadamente $5 - 60$ minutos.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se elimina el aire de dicho recipiente de reacción antes de hacer reaccionar dicho CO_2 a presión con dicho líquido acuoso.
- 20 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además someter dicho recipiente de reacción a una purga con gas inerte.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de agitación se lleva a cabo con un agitador dispuesto en el recipiente de reacción y dicho producto que contiene hidrato de CO_2 sólido se muele con dicho agitador, que está provisto de cuchillas que permiten que el mismo mecanismo usado para proporcionar agitación se use para moler el producto de hidrato de CO_2 congelado.
- 25 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que después de conformar dicho producto carbonatado congelado, la temperatura del mismo se mantiene suficientemente fría para mantener dicho producto en un estado congelado.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (a) - (d) se llevan a cabo en un sistema cerrado.
- 30 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las etapas (a) - (c) se llevan a cabo en un sistema cerrado y las etapas (d) - (e) se llevan a cabo a presión atmosférica.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un jarabe aromatizado a dichas partículas que contienen hidrato de CO_2 y se mezcla con las mismas, formando de este modo un producto carbonatado aromatizado congelado.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:
 - el producto carbonatado congelado es un producto helado carbonatado;
 - el líquido acuoso es agua y el procedimiento comprende además cargar el recipiente de reacción con el agua;
 - 40 el procedimiento comprende además someter dicho recipiente de reacción cargado con agua a una purga con gas inerte;
 - la etapa de agitación comprende enfriar dicho agua hasta una temperatura ligeramente superior a su punto de congelación mientras se agita dicho agua;
 - la etapa de poner en contacto el CO_2 comprende cargar dicho reactor con CO_2 a presión para proporcionar una mezcla de CO_2 -agua;
 - 45 el procedimiento comprende además despresurizar dicho recipiente de reacción después de (c) y antes de (d) y distribuir dichas partículas que contienen hidrato de CO_2 molidas.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que se añade un jarabe aromatizado a dicho producto que contiene hidrato de CO₂ sólido durante su molienda, por lo que dicho jarabe se mezcla con el mismo.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que dicho jarabe aromatizado está a una temperatura igual o inferior que dicho producto que contiene hidrato de CO₂ molido cuando se mezcla con el mismo.
- 5 15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que se añade un jarabe aromatizado después de moler dicho producto que contiene hidrato de CO₂ sólido y se mezcla con el mismo.
16. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que se añade un jarabe aromatizado antes de moler dicho producto que contiene hidrato de CO₂ sólido.
- 10 17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que dicho producto carbonatado congelado se envasa después de la distribución, después de una etapa de desgasificación.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que dicho producto carbonatado congelado se almacena a la temperatura de un congelador doméstico.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que dicha temperatura del congelador doméstico varía de -23 °C a -15 °C (-10 °F a + 5 °F).
- 15 20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas que contienen hidrato de CO₂ sólidas se compactan en la forma de un polo junto con un palillo para sujetar el producto carbonatado congelado compactado.
21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, en el que dichas partículas que contienen hidrato de CO₂ sólidas se distribuyen en un recipiente para su almacenamiento con compactación.
- 20 22. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que dicho jarabe aromatizado está edulcorado con un edulcorante natural.
23. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que dicho jarabe aromatizado está edulcorado con un edulcorante artificial.
- 25 24. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que durante la molienda de dicho producto se añade un jarabe aromatizado refrigerado.
25. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que después de la reacción de dicha mezcla de CO₂-agua para producir dicho producto que contiene hidrato de CO₂, dicho producto que contiene hidrato de CO₂ se almacena a temperaturas inferiores a su punto de congelación antes de la molienda.
- 30 26. El procedimiento de la reivindicación 25, en el que dicho producto que contiene hidrato de CO₂ se almacena a aproximadamente -20 °C (-5 °F) durante 0 a 48 horas antes de la molienda.
27. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 26, en el que dicha reacción transcurre durante aproximadamente 5 a 60 minutos.
28. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 27, en el que la agitación se proporciona con un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en un agitador, un dispositivo ultrasónico y un removedor.
- 35 29. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 28, en el que dicho agua se refrigera hasta 0,05 °C (32,1 °F) al comienzo de dicha reacción del hidrato de CO₂.
30. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 29, en el que dicho gas inerte usado para dicha purga es CO₂.
31. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:
- 40 el producto carbonatado congelado es un producto de dulce helado carbonatado;
- el líquido acuoso es agua;
- el procedimiento comprende además cargar un reactor con el agua y purgar el espacio superior de dicho reactor cargado con CO₂ gas;
- 45 la etapa de agitación comprende enfriar dicha agua en dicho reactor hasta aproximadamente 0,05 °C (32,1 °F) mientras se agita dicha agua;
- la etapa de poner en contacto el CO₂ comprende introducir en dicho reactor CO₂ gas a una presión de aproximadamente 2,7 MPa (400 psig), y agitar el agua y el CO₂ en dicho reactor, dejando que se produzca una

ES 2 368 322 T3

reacción exotérmica del agua y el CO₂ durante aproximadamente 30 minutos, elevando de este modo la temperatura de los reaccionantes hasta 0,1 °C a 7 °C (32,2 - 45 °F), y de este modo producir el hidrato de CO₂;

la etapa de enfriar comprende, después de interrumpir la agitación, enfriar el hidrato de CO₂ hasta aproximadamente -20 °C (-5 °F) o menor;

5 el procedimiento comprende además despresurizar lentamente el reactor hasta aproximadamente 0,03 MPa (5 psig) o menor;

el procedimiento comprende además añadir un jarabe aromatizado a dichas partículas que contienen hidrato de CO₂ sólidas y mezclar el jarabe y dichas partículas que contienen hidrato de CO₂ sólidas para producir el producto de dulce helado carbonatado; y

10 el procedimiento comprende además almacenar el producto de dulce helado carbonatado a una temperatura menor que -15 °C (5 °F).

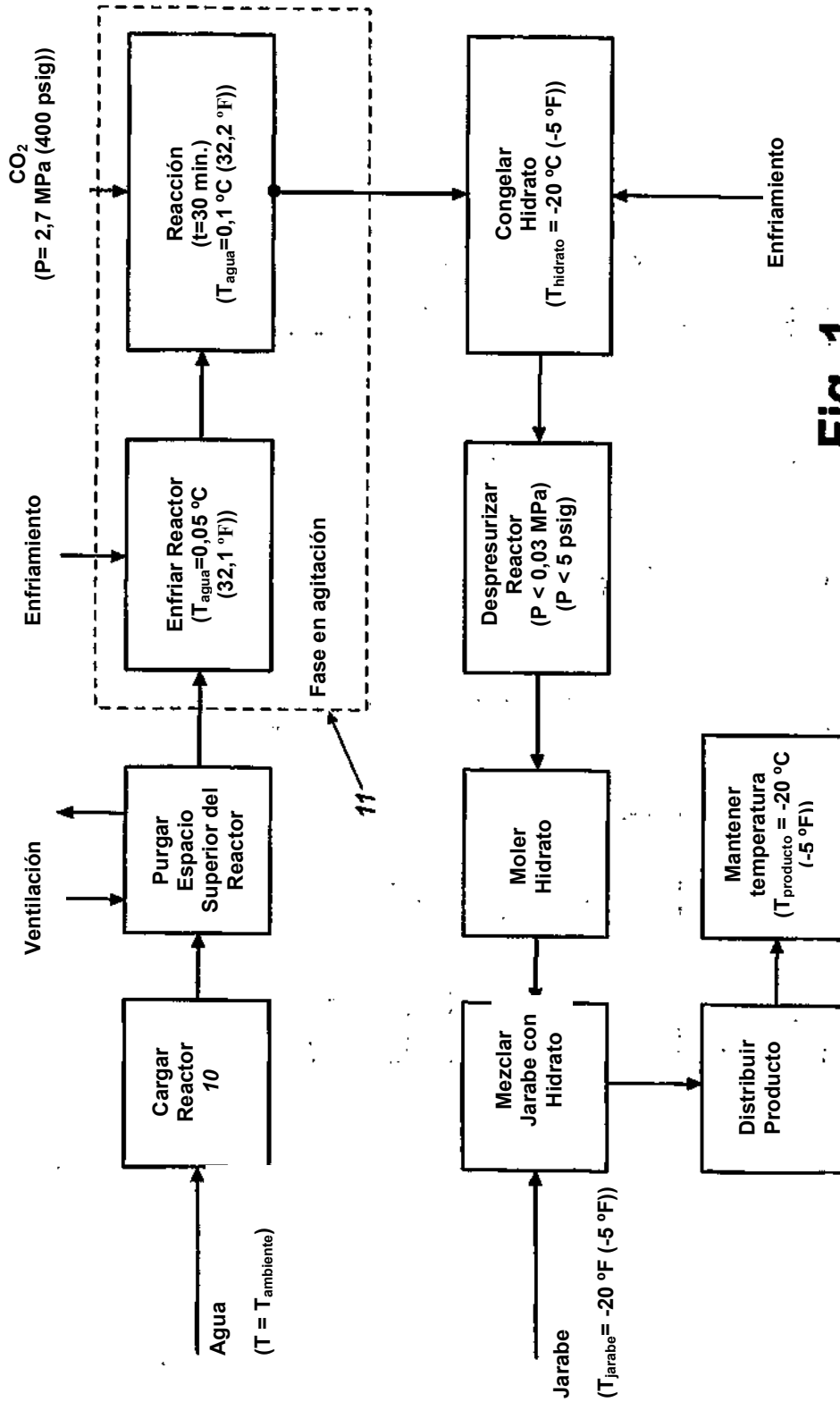


Fig. 1