(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
8 août 2013 (08.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/114025 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01K 11/12 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
B41M 5/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050151

(22) Date de dépôt international :
25 janvier 2013 (25.01.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 50833 30 janvier 2012 (30.01.2012) FR

(71) Déposant : **GEM INNOV** [FR/FR]; 12 lotissement Les Cyprès, F-13420 Gemenos (FR).

(72) Inventeur : **ORTAIS, Yves**; 12 lotissement Les Cyprès, F-13420 Gemenos (FR).

(74) Mandataire : **SCHMIDT, Martin**; IXAS CONSEIL, 15 rue Emile Zola, F-69002 Lyon (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) Title : TEMPERATURE RANGE COMPLIANCE INDICATOR

(54) Titre : INDICATEUR DE RESPECT D'UNE PLAGE DE TEMPERATURE

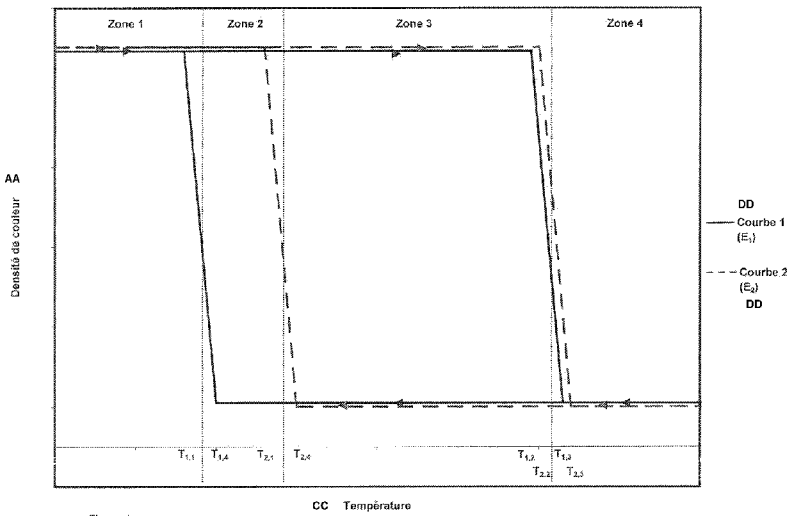


Figure 1

AA Colour density
DD Curve 1 (E_1)
DD Curve 2 (E_2)
CC Temperature

(57) Abrégé :

(57) Abstract : An indicator system for monitoring compliance with a setpoint temperature range, comprising a thermochromic product, such as an ink, a paint, or a thermochromic plastic material, consisting of at least two thermochromic compositions, each having a first and second colour status on the basis of the temperature, the shift from said first to said second colour status being reversible, characterised in that said thermochromic compositions have adjustable thermal hysteresis such that the response curve (colour density/temperature curve) of one of the two thermochromic compositions surrounds that of the second thermochromic composition, such that when said thermochromic compositions heat up, the shift from said first colour status to said second colour status takes place at a different threshold temperature than the shift from said second colour status to said first colour status when said system cools down, and characterised in that said indicator system can be returned to the initial state thereof by means of a suitable thermal treatment.

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/114025 A1

Système de témoin pour surveiller le respect d'une plage de température de consigne, comprenant un produit thermochromique, tel qu'une encre, une peinture, ou une matière plastique thermochromique, composé d'au moins deux compositions thermochromiques, présentant chacun un premier et un deuxième état de couleur en fonction de la température, le passage dudit premier audit deuxième état de couleur étant réversible, caractérisé en ce que lesdites compositions thermochromiques présentent un hystérésis thermique, ajustable, de tel sorte que la courbe de réponse (courbe densité de couleur - température) d'une des deux compositions thermochromiques encadre celle de la deuxième composition thermochromique, de manière à ce que lors du réchauffement desdites compositions thermochromiques, le passage dudit premier état de couleur audit second état de couleur se fasse à une température de seuil différente que le passage dudit second état de couleur audit premier état de couleur lors du refroidissement dudit système, et caractérisé en ce que ledit système de témoin peut être remis dans son état initial par un traitement thermique approprié.

INDICATEUR DE RESPECT D'UNE PLAGE DE TEMPERATURE

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne un indicateur ou témoin, qui peut prendre la forme d'une étiquette, permettant, par simple contrôle visuel, de s'assurer instantanément de l'état de bonne conversation d'un produit et notamment de détecter si le produit a quitté momentanément une plage de température déterminée, et de mémoriser cet évènement. Pour de nombreux produits, la surveillance stricte d'une plage de température est essentielle pour pouvoir garantir leur qualité.

De manière générale, l'invention s'applique à tout produit ou dispositif nécessitant une surveillance de température entre deux seuils.

Etat de la technique

On connaît différents types de systèmes qui détectent le dépassement d'une température de consigne. En particulier, il existe des témoins de la rupture de la chaîne du froid ou des témoins indicateurs d'une température trop élevée d'un produit, qui sont décrits dans de nombreux documents.

Le document FR 2 899 684 décrit un indicateur d'état de conservation de produits, permettant de détecter si la température d'un produit a franchi un seuil prédéterminé, dit température de consigne. Cet indicateur comprend deux films transparents assemblés hermétiquement de manière à emprisonner deux doses de produits liquides ou visqueux, ces doses étant séparées par un joint de colle reliant hermétiquement les faces en regard des deux films. La colle est telle qu'elle perd ses propriétés adhésives au franchissement d'une température prédéterminée, de manière que, si, après l'activation de l'indicateur la température de consigne est atteinte, alors les produits visqueux sont libres de se mélanger, ce mélange ayant pour résultat un changement d'état irréversible tel qu'un changement de couleur. Outre la complexité du système, ce témoin ne permet pas de contrôler visuellement et de s'assurer instantanément de l'état de bonne conservation du produit entre deux seuils de température. En effet, seul un franchissement de température est détectable, il n'est donc pas possible de savoir si, par exemple, le produit a été trop refroidi ou a subi une surchauffe. De plus, le changement d'état du système est irréversible, il ne s'agit pas dans ce cas d'un système à mémoire de couleur. Enfin, l'irréversibilité du système rend inutilisable le témoin une fois le seuil de température franchi.

Le document EP 1 410 368 décrit un réservoir de combustible possédant une étiquette de sécurité située sur la face externe d'un réservoir, ladite étiquette contenant au moins un matériel thermochromique réversible. Cette étiquette change de couleur au-delà d'un seuil de température afin de prévenir à l'utilisateur d'une éventuelle brûlure sur la peau si celui-ci ne dispose pas de protection. L'étiquette permet seulement de détecter un franchissement de température vers le haut (surchauffe). Cette étiquette est donc inutilisable en tant que témoin de franchissement de température vers le bas (gel) pour des produits qui, par exemple, ne doivent en aucun cas être congelés.

Les témoins selon l'état de la technique ont comme inconvénients d'une part leur complexité, et d'autre part leur limitation à un seul seuil, dans la mesure où ils peuvent indiquer le franchissement d'une température uniquement à la hausse (surchauffe anormale) ou à la baisse (gel).

Or, pour surveiller la bonne conservation d'un produit, il y a très fréquemment deux seuils de température à surveiller : il existe de nombreux produits sensibles à la fois au froid et au chaud. Les systèmes de témoin existants n'y sont pas adaptés. A titre d'exemple, certaines préparations pharmaceutiques et médicales sont sensibles à la fois au froid et au chaud et ne doivent pas, même instantanément, quitter une plage de température spécifique. Par exemple, une poche de sang doit être conservée entre +8°C et +32°C, un vaccin doit être conservé (à titre d'exemple) entre +3°C et +8°C, et un dépassement même momentané de l'une quelconque de ces deux limites peut rendre le produit inapte à son usage prévu.
De même, la plupart des dispersions ou émulsions techniques (telles que des peintures) subissent des transformations irréversibles lorsqu'elles quittent une plage de température spécifique. Et enfin, de nombreux produits alimentaires, qu'il s'agisse de dispersions, d'émulsions, de solutions ou d'autres systèmes, ne supportent ni le gel ni des températures trop élevées ; tel est le cas de certains produits laitiers et de certaines boissons (vins, bières, spiritueux etc.), sachant que ces produits ne sont pas toujours stockés et transportés dans un environnement isotherme.

Ainsi, le problème que la présente invention cherche à résoudre est de proposer un système simple et fiable permettant de déterminer avec exactitude si un objet ou produit a quitté une plage de température déterminée, et de mémoriser cet évènement. Ce système doit pouvoir être fabriqué de manière à réagir à des seuils de température différents, il doit être bon marché, résistant à l'environnement dans lequel il est utilisé, et il ne doit pas contaminer le produit sur lequel il est apposé.

Objets de l'invention

La présente invention a pour objet un système de témoin pour surveiller le respect d'une plage de température de consigne, comprenant un produit thermochromique (E), tel qu'une encre, une peinture, ou une matière plastique thermochromique (E), composé d'au moins deux compositions thermochromiques (E_1) et (E_2), présentant chacune un premier et un deuxième état de couleur en fonction de la température, le passage dudit premier audit deuxième état de couleur étant réversible, caractérisé en ce que lesdites compositions thermochromiques (E_1,E_2) présentent un hystérésis thermique, de manière à ce que lors du réchauffement desdites compositions thermochromiques (E_1,E_2), le passage dudit premier état de couleur audit second état de couleur se fasse à une température de seuil différente que le passage dudit second état de couleur audit premier état de couleur lors du refroidissement dudit système. Ainsi, ledit produit thermochromique (E) présente plusieurs états de couleur, qui dépendent non seulement de la température à laquelle il se trouve, mais aussi de l'histoire thermique qu'il a subi.

Dans un mode de réalisation, ledit système présente un hystérésis thermique ajustable. Par « ajustable », on entend que les hystérésis thermiques sont de tel sorte que la courbe de réponse (courbe densité de couleur - température) d'une des deux compositions thermochromiques, par exemple (E_1), encadre celle de la deuxième composition thermochromique (E_2).

Avantageusement, les compositions thermochromiques (E_1,E_2) contenues dans ledit système se présentent sous forme micro-encapsulée. Cela permet de conserver l'intégrité chimique du mélange et de le protéger de l'environnement extérieur. Plus particulièrement, chacune des compositions thermochromiques (E_1,E_2) peut être micro-encapsulée séparément l'une de l'autre ; ainsi, le produit thermochromique (E) comporte au moins deux types de microcapsules différentes, à savoir un premier type pour la composition thermochromique (E_1) et un second type pour la composition thermochromique (E_2). Comme il sera expliqué ci-dessous, chaque composition thermochromique (E_1,E_2) comprend au moins deux composants destinés à interagir optiquement ou visuellement.

Dans un mode de réalisation particulier, le système de témoin se présente sous la forme d'un support, notamment un support souple, semi-rigide ou rigide, tel qu'un film plastique, de préférence transparent, sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique (E) composée d'au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2). Plus particulièrement, ledit support, après application dudit

produit thermochromique (E), peut être apposé sur un emballage ou un produit ou un lot de produits (P).

Dans un mode de réalisation particulier, le système de témoin se présente sous la forme d'un support, notamment un support souple, semi-rigide ou rigide, tel qu'un film plastique, de préférence transparent, dans lequel a été incorporé au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) afin de former un support thermochromique (E), tel qu'un film plastique thermochromique (E). Plus particulièrement, ledit support, après application desdites compositions thermochromiques (E_1,E_2), peut être apposé sur un emballage ou un produit.

Dans autre mode de réalisation particulier, le système de témoin se présente sous la forme d'une étiquette thermochromique à fond blanc, coloré ou transparent, comprenant un substrat transparent, blanc ou coloré, sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique (E), composée d'au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2).

Dans un autre mode de réalisation particulier, le système de témoin est caractérisé en ce qu'au moins un des états de couleur d'au moins une des compositions thermochromiques (E_1,E_2) peut être détecté à l'extérieur du spectre visible, et dans une variante de ce mode de réalisation uniquement à l'extérieur du spectre visible. Plus particulièrement, au moins un des états de couleur d'au moins une des compositions thermochromiques (E_1,E_2) peut être détecté dans le domaine de l'ultraviolet et/ou de l'infrarouge, et notamment du proche ultraviolet et/ou du proche infrarouge.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le système de témoin comprend un produit thermochromique (E) composé de plus de deux compositions thermochromiques (E_1,E_2,...E_n).

Le système de témoin selon l'invention peut être utilisé comme indicateur de respect d'une plage de température, notamment comme indicateur de bonne conservation de produits sensibles à la température. Le système de témoin selon l'invention peut servir notamment comme indicateur de bonne conservation de produits pharmaceutiques (notamment : poches de sang, produits injectables, vaccins, préparation pharmaceutiques, émulsions pharmaceutiques, crèmes, gels), de produits alimentaires (notamment : produits laitiers, boissons alcoolisées, boissons non alcoolisées, notamment vins et spiritueux), des émulsions industrielles (notamment : vernis, peintures, additifs de béton, produits d'entretien) et d'autres produits tels que les fleurs et les plantes.

L'invention a aussi pour objet un procédé d'utilisation du système de témoin selon l'invention, comprenant au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2), dans lequel procédé :

(a) on approvisionne ledit système de témoin selon l'invention,

(b) on transfère ledit système dans un état initial de couleur souhaité en le chauffant ou refroidissant à une température conduisant au changement de couleur d'au moins une des compositions thermochromiques (E_1,E_2),

(c) on appose ledit système sur un produit ou lot de produits (P) à surveiller de manière à ce qu'entre l'étape (b) et (c) ledit système soit maintenu dans une plage de température (T_a, T_b) qui ne conduit pas à un changement de l'état de couleur d'une des compositions thermochromiques (E_1,E_2). Le système de témoin est en particulier une étiquette thermochromique.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé d'utilisation selon l'invention, on appose à l'étape (c) dudit procédé un système de témoin transparent ou translucide selon l'invention au-dessus d'un code barre d'un produit ou d'un lot de produits (P) à surveiller, et dans lequel lesdites compositions thermochromiques (E_1,E_2) sont choisies de manière à ce que :

- à l'intérieur de la plage (T_a, T_b), le code barre est lisible,
- le changement de l'état de couleur provoqué par dépassement de l'une et/ou l'autre des limites (T_a, T_b) rend ledit code barre illisible.

Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé d'utilisation selon l'invention, on réalise les étapes suivantes lorsque le système, après apposition audit produit ou lot de produits (P) à surveiller, indique un changement de l'état de couleur :

(d) on analyse un ou plusieurs desdits produits ou lots de produits (P) à surveiller et on prend une décision quant à l'état de conservation desdits produits ou lots de produits (P) à surveiller ;

(e) si l'état de conservation est jugé satisfaisant, l'initié remet le système dans son état initial de couleur par un traitement thermique approprié.

L'invention a aussi pour objet une encre thermochromique (E) composée d'au moins deux compositions thermochromiques (E_1) et (E_2), chacune desdites compositions thermochromiques (E_1,E_2) étant micro-encapsulée séparément l'une de l'autre, et présentant chacune un premier et un deuxième état de couleur en fonction de la température, le passage dudit premier audit deuxième état de couleur étant réversible, caractérisée en ce que lesdites compositions thermochromiques (E_1,E_2) présentent un

hystérésis thermique ajustable de tel sorte que la courbe de réponse (courbe densité de couleur - température) d'une des deux compositions thermochromiques (E_1) encadre celle de la deuxième composition thermochromique (E_2), et de manière à ce que lors du réchauffement de ladite encre thermochromique (E), le passage dudit premier état de couleur audit second état de couleur se fasse à une température de seuil différente que le passage dudit second état de couleur audit premier état de couleur lors du refroidissement de ladite encre thermochromique (E).

Un dernier objet de l'invention est un instrument à écrire ou à dessiner, notamment un stylo, un feutre, un crayon de cire ou une craie, comportant l'encre thermochromique (E) selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

Le système de témoin selon l'invention comprend un produit thermochromique (E), tel qu'une encre, une peinture ou une matière plastique thermochromique (E), composé d'au moins deux compositions thermochromiques, par exemple (E_1) et (E_2), présentant chacune des variations binaires de couleur (par exemple : état coloré / état décoloré) en fonction de la température.

La thermochromie est la capacité de certains matériaux de changer de couleur en fonction de la température. Comme compositions thermochromiques, on peut utiliser des compositions thermochromiques connues, par exemple celles décrites dans FR 2 591 534 ou EP 1 477 320. Ces compositions comprennent typiquement :

(A) au moins un composé organique chromatique, appelé leuco-colorant (colorant dont les molécules peuvent prendre deux formes, l'une d'entre elles étant décolorée), donneur d'électrons,

(B) un composé accepteur d'électrons, pouvant être choisi notamment dans le groupe formé par les composés phénoliques, les sels métalliques des composés phénoliques, les acides carboxyliques aromatiques, les acides carboxyliques aliphatiques, les sels métalliques d'acides carboxyliques, les esters phosphoriques acides, les sels métalliques des esters phosphoriques acides et les dérivés du triazole, et,

(C) un solvant, en tant que milieu réactionnel qui contrôle les réactions colorées entre les composés (A) et (B) : il s'agit généralement d'un solvant polaire. Les solvants

peuvent être des alcools, esters, amides ou des acides, notamment à longue chaîne aliphatique.

Dans ces compositions thermochromiques, les composants (A), (B) et (C) permettent d'agir respectivement sur le type de nuance, la densité de couleur et la température de coloration et de décoloration. En combinant ces composants, on peut obtenir des compositions thermochromiques réversibles variées selon les proportions relatives des composants de la composition, ces proportions relatives permettant de déterminer le type de nuance, la densité de couleur, la température de décoloration et l'intervalle de température de conservation de l'enregistrement.

Dans un mode de réalisation préféré, les compositions thermochromiques utilisées dans un produit thermochromique (E) se présentent sous forme micro-encapsulée. L'avantage de la micro-encapsulation est de conserver l'intégrité chimique de la composition de chaque composition thermochromique (par exemple (A) + (B) + (C)) et de la protéger de l'environnement extérieur. Les produits nécessaires pour réaliser la micro-encapsulation ne doivent pas réagir avec la composition thermochromique. La taille des microcapsules dépend de plusieurs facteurs tells que la concentration et le type de produit utilisé pour la micro-encapsulation. Par exemple, une résine époxy ou de mélamine peut être utilisé pour une polymérisation interfaciale.

Les composés des composants (A), (B) et (C) sont exemplifiés de manière illustrative dans ce qui suit.

En tant que composant (A) de l'invention, à savoir un composé organique donneur d'électrons, on peut utiliser des composés connus tels que le crystal violet lactone .

En tant que composé accepteur d'électrons du composant (B), un groupe de composés qui ont un proton actif, un groupe de composés pseudo-acides (un groupe de composés qui ne sont pas acides mais qui provoquent un développement de couleur du composant (A) en agissant comme un acide dans la composition) et un groupe de composés qui ont des lacunes électroniques peuvent être utilisés.

Enfin, le composé du solvant (C) peut être un ester d'acide gras, par exemple le palmitate d'éthyle.

Le mélange solubilisé comprenant les composés susmentionnés peut former produit thermochromique (E), tel qu'une encre, une peinture ou une matière plastique thermochromique, à mémoire couleur micro-encapsulé en insérant le mélange dans des microcapsules.

Dans un mode de réalisation avantageux, les microcapsules présentent un diamètre moyen compris entre 0,5 et 50 µm, préférentiellement entre 1 et 15 µm. Lorsque les microcapsules sont trop grandes, leur dispersion en phase liquide conduit à un système qui manque de stabilité. Lorsque les microcapsules sont trop petites, il est difficile d'obtenir une coloration de haute densité, bien visible à l'œil nu.

Des exemples du procédé d'un système de micro-encapsulation comprennent une polymérisation interfaciale d'un système d'isocyanate de type connue, une polymérisation in situ par exemple d'un système de mélamine, une trempe immergée de revêtement, une séparation de phase à partir d'une solution aqueuse, une séparation de phase à partir d'un solvant organique, un refroidissement par dispersion à l'état fondu, un revêtement en suspension dans l'air et un séchage par atomisation.

Dans un mode de réalisation particulier, le système de témoin peut se présenter sous la forme d'une étiquette thermochromique, à fond blanc transparent ou translucide, comprenant un substrat (film polymère ou feuille de papier par exemple) transparent ou de couleur blanche sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique (E) ayant au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2).

Dans un autre mode de réalisation particulier, le système de témoin peut se présenter sous la forme d'une étiquette thermochromique à fond coloré, comprenant un substrat à fond coloré sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique ayant au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2).

D'une manière générale, le système comporte un produit thermochromique (E) composé d'au moins deux compositions thermochromiques, par exemple (E_1) et (E_2), de préférence à hystérésis thermique, dont chacune est caractérisée par quatre températures critiques $T_{i,j}$:

- une température dite « température inférieure de début de transition de couleur dans le sens augmentant » $T_{1,2}$,$T_{2,2}$;
- une température dite « température inférieure de fin de transition de couleur dans le sens augmentant » $T_{1,3}$,$T_{2,3}$;

- une température dite « température supérieure de début de transition de couleur dans le sens diminuant » $T_{1,4}$,$T_{2,4}$;
- et une température dite « température supérieure de fin de transition de couleur dans le sens diminuant » $T_{1,1}$, $T_{2,1}$;

sachant que les abréviations $T_{i,j}$ (avec i =1 ou 2, j = 1,…,4) se réfèrent à l'exemple de la Figure 1. $T_{1,j}$ représente une température critique pour la composition thermochromique (E_1), $T_{2,j}$ représente une température critique pour la composition thermochromique (E_2).

Nous décrivons ici à titre d'illustration un premier mode de réalisation de l'invention, à savoir un système de témoin se présentant sous la forme d'une étiquette thermochromique à fond blanc ou transparent comprenant un substrat (film polymère par exemple) transparent ou de couleur blanche sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochomique (E) composée de deux compositions thermochromiques (E_1,E_2).

La caractéristique d'hystérésis dans une courbe densité de couleur – température des compositions thermochromiques (E_1,E_2) contenues dans l'encre thermochromique (E) est décrite dans ce qui suit sur la base du graphique représenté en Figure 1.

Dans la Figure 1, la densité de couleur est portée en ordonnée et la température en abscisse. La variation de la densité de couleur due à une modification de la température progresse le long des flèches.

La courbe 1 représente la variation de la densité de la couleur noire de la composition thermochromique (E_1) en fonction de la température.
La courbe 2 représente la variation de la densité de la couleur rouge de la composition thermochromique (E_2) en fonction de la température.

Dans cette Figure 1 :

- $T_{1,1}$ est la température supérieure de fin de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_1) ;
- $T_{1,2}$ est la température inférieure de début de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,2} > T_{1,1}$) ;
- $T_{1,3}$ est la température inférieure de fin de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,3} > T_{1,2}$) ;
- $T_{1,4}$ est la température supérieure de début de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,4} < T_{1,3}$);

- $T_{2,1}$ est la température supérieure de fin de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,1} > T_{1,1}$) ;
- $T_{2,2}$ est la température inférieure de début de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,2} > T_{2,1}$ et $T_{1,2} \cong T_{2,2}$) ;
- $T_{2,3}$ est la température inférieure de fin de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,3} > T_{2,2}$ et $T_{1,3} \cong T_{2,3}$) ;
- $T_{2,4}$ est la température supérieure de début de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{1,4} < T_{2,4} < T_{2,3}$).

La Zone 3 correspond à la plage de température « idéale » de bonne conservation du produit ou du lot de produits (P), appelée ici « plage de température à surveiller » ou « plage de température de consigne ».

La Zone 1 correspond à une plage de température inférieure à la plage de température à surveiller du produit ou du lot de produits (P).

La Zone 2 est la zone d'activation du témoin. Pour activer celui-ci, l'utilisateur devra placer le témoin dans des conditions très précises de température : celles de la fenêtre de la Zone 2.

La Zone 4 correspond à une plage de température supérieure à la plage de température à surveiller du produit ou du lot de produits (P).

Nous décrivons ici une première situation d'utilisation, dans laquelle un produit ou un lot de produits (P) sur lequel l'étiquette thermochromique (témoin) a été apposée subit une surchauffe. On peut décrire le phénomène de surchauffe du produit ou du lot de produits (P) en plusieurs étapes.

- Etape 1 : dans un premier temps, l'utilisateur active le témoin en le plaçant à une température T telle que $T_{1,4} < T < T_{2,4}$ (Zone 2) pour laquelle seule la composition thermochromique (E_2) est dans son état coloré (la température étant encore insuffisante pour que la composition thermochromique (E_1) se colore à son tour). Le témoin est de couleur rouge.

- Etape 2 : on procède à une augmentation de la température telle que $T_{2,4} < T < T_{1,2}$ (Zone 3), la composition thermochromique (E_2) est toujours dans son état coloré, la composition thermochromique (E_1) est toujours dans son état décoloré. Le témoin est donc de couleur rouge, le produit ou le lot de produits (P) se trouve toujours dans la plage de température à surveiller.

- Etape 3 : on augmente de nouveau la température telle que $T_{1,2} < T < T_{1,3}$ (Zone 3) puis on augmente la température telle que $T > T_{1,3}$ (Zone 4). la composition thermochromique (E_2) se décolore jusqu'à une décoloration complète pour $T > T_{1,3}$. Le témoin devient blanc ou transparent (selon le cas). Cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé (i.e. que la température a momentanément dépassé la limite prédéterminée de la consigne) et le témoin en garde la mémoire, même si la température revient ultérieurement dans la plage de température à surveiller.

- Etape 4 : on abaisse cette-fois ci la température telle que $T_{2,4} < T < T_{1,3}$ (Zone 3) ; en raison de leur hystérésis, aucune des deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) ne se recolore : le témoin est donc blanc ou transparent (selon le cas), l'encre étant invisible. Cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé, et le témoin en a gardé la mémoire, même si la température est, depuis, revenue dans la plage de température à surveiller.

Nous décrivons ici une deuxième situation d'utilisation dans laquelle le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi.

- Etape 1 : dans un premier temps, l'utilisateur active le témoin en le plaçant à une température T telle que $T_{1,4} < T < T_{2,4}$ (Zone 2) pour laquelle seule la composition thermochromique (E_2) est dans son état coloré (la température étant encore insuffisante pour que la composition thermochromique (E_1) se colore à son tour). Le témoin est de couleur rouge.

- Etape 2 : on abaisse la température pour se placer à une température T telle que $T_{1,1} < T < T_{1,4}$ (Zone 1). la composition thermochromique (E_1) se colore à son tour. Le témoin se noirci en gardant une nuance rouge. L'apparition de la couleur noire signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été refroidi en-dessous de la plage de température à surveiller.

- Etape 3 : on augmente la température pour se placer à une température T telle que $T_{2,4} < T < T_{1,2}$ ($T_{1,2} \cong T_{2,2}$, Zone 3). La température est revenue dans la plage « idéale », les deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) ne se décolorent pas. Il en résulte que le témoin est toujours noir avec une nuance rouge (le composé organique donneur de couleurs peut être choisi de manière à ce que cette nuance rouge soit visible ou non à l'œil nu et/ou dans l'infrarouge et/ou dans le proche infrarouge). L'apparition de la couleur noire signifie donc que le produit ou le lot de produits (P) a été refroidi en-dessous de la température critique, et le témoin en garde la mémoire même si, depuis, la température est revenue dans la plage de température à surveiller.

- Etape 4 : on augmente la température pour se placer à une température T telle que T > $T_{1,3}$ et T > $T_{2,3}$ ($T_{1,3} \cong T_{2,3}$, Zone 4). Les deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) se décolorent et le témoin devient blanc ou transparent (selon le cas). Cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé et le témoin en garde la mémoire, mais cela ne permet pas de savoir si précédemment le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi ou avait déjà auparavant subi une surchauffe.

Par conséquent, dans le cas d'une utilisation du témoin, par exemple, pour un vaccin :

- si à la livraison le témoin (l'étiquette) est devenu complètement blanc ou transparent, cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé, menaçant l'intégrité du vaccin et signalant le danger. La marchandise pourra être refusée.

- si à la livraison le témoin (l'étiquette) s'est noirci, cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi, menaçant l'intégrité du vaccin et signalant le danger. La marchandise pourra être refusée.

Nous décrivons ici à titre d'illustration un deuxième mode de réalisation de l'invention, à savoir une étiquette thermochromique (témoin) à fond coloré, comprenant un substrat à fond coloré sur lequel a été appliqué une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromiqie (E) ayant deux compositions thermochromiques (E_1,E_2). Ce deuxième mode de réalisation se réfère également à la Figure 1.

Dans le cas du deuxième mode de réalisation, la Figure 1 représente la variation de densité de couleur par rapport à la température d'un système d'une encre thermochromique (E) comprenant deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) de couleurs différentes (ex : (E_1) = bleue et (E_2) = verte). Dans ce mode de réalisation, le témoin est à fond coloré (ex : jaune).

La courbe 1 représente la variation de densité de la couleur bleue de la composition thermochromique (E_1) en fonction de la température.
La courbe 2 représente la variation de la densité de la couleur verte de la composition thermochromique (E_2) en fonction de la température.

Dans cette Figure 1 :

- $T_{1,1}$ est la température supérieure de fin de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_1);
- $T_{1,2}$ est la température inférieure de début de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,2} > T_{1,1}$) ;
- $T_{1,3}$ est la température inférieure de fin de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,3} > T_{1,2}$) ;
- $T_{1,4}$ est la température supérieure de début de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_1) ($T_{1,4} < T_{1,3}$);
- $T_{2,1}$ est la température supérieure de fin de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,1} > T_{1,1}$) ;
- $T_{2,2}$ est la température inférieure de début de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,2} > T_{2,1}$ et $T_{1,2} \cong T_{2,2}$) ;
- $T_{2,3}$ est la température inférieure de fin de transition de couleur dans le sens augmentant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{2,3} > T_{2,2}$ et $T_{1,3} \cong T_{2,3}$) ;
- $T_{2,4}$ est la température supérieure de début de transition de couleur dans le sens diminuant de la composition thermochromique (E_2) ($T_{1,4} < T_{2,4} < T_{2,3}$).

La Zone 3 correspond à la plage de température à surveiller.
La Zone 1 correspond à une plage de température inférieure à la plage de température à surveiller.
La Zone 2 est la zone d'activation du témoin. Pour activer celui-ci, l'utilisateur devra placer le témoin dans des conditions très précises de température : celles de la fenêtre de la Zone 2.
La Zone 4 correspond à une plage de température supérieure à la plage de température à surveiller.

Nous décrivons ici une première situation d'utilisation dans laquelle un produit ou un lot de produits (P) a été surchauffé. Dans cet exemple le témoin est à fond jaune.

- Etape 1 : dans un premier temps, l'utilisateur active le témoin en le plaçant à une température T telle que $T_{1,4} < T < T_{2,4}$ (Zone 2) pour laquelle seule la composition thermochromique (E_2) est dans son état coloré (la température étant encore insuffisante pour que la composition thermochromique (E_1) se colore à son tour). Le témoin est donc vert sur fond jaune.

- Etape 2 : on procède à une augmentation de la température telle que $T_{2,4} < T < T_{1,2}$ (Zone 3), la composition thermochromique (E_2) est toujours dans son état coloré, la composition thermochromique (E_1) est toujours dans son état décoloré. Le témoin est donc vert sur fond jaune, le produit ou le lot de produits (P) se trouve toujours dans la plage de température de consigne.

- Etape 3 : on augmente de nouveau la température telle que $T_{1,2} < T < T_{1,3}$ (Zone 3) puis on augmente la température telle que $T > T_{1,3}$ (Zone 4). La composition thermochromique (E_2) se décolore jusqu'à une décoloration complète pour $T > T_{1,3}$ (Zone 4). Le témoin devient jaune. Cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé et le témoin en garde la mémoire, même si la température est, depuis, revenue dans la plage de température à surveiller.

- Etape 4 : on abaisse cette-fois ci la température telle que $T_{2,4} < T < T_{1,3}$ (Zone 3), en raison de leur hystérésis, aucune des deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) ne se recolore : le témoin est donc jaune. Cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé et le témoin en a gardé la mémoire, même si la température est, depuis, revenue dans la plage de température à surveiller.

Nous décrivons ici une deuxième situation d'utilisation dans laquelle le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi. Dans cet exemple le témoin est à fond jaune.

- Etape 1 : dans un premier temps, on active le témoin en se plaçant à une température T telle que $T_{1,4} < T < T_{2,4}$ (Zone 2) pour laquelle seule la composition thermochromique (E_2) est dans son état coloré (la température étant encore insuffisante pour que la composition thermochromique (E_1) se colore à son tour). Le témoin est donc vert sur fond jaune.

- Etape 2 : on abaisse la température pour se placer à une température T telle que $T_{1,1} < T < T_{1,4}$ (Zone 1). La composition thermochromique (E_1) se colore à son tour. Le témoin devient Bleu + Vert sur fond jaune = Bleu sur fond jaune. L'apparition de la couleur bleue signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été refroidi en-dessous de la plage de température à surveiller.

- Etape 3 : on augmente la température pour se placer à une température T telle que $T_{2,4} < T < T_{1,2}$ ($T_{1,2} \cong T_{2,2}$, Zone 3). La température est revenue dans la plage de consigne, les deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) ne se décolorent pas. Il en résulte que le témoin est Bleu + Vert sur fond jaune = Bleu sur fond jaune. L'apparition de la couleur bleue signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été refroidi en-dessous de la

température critique, et le témoin en garde la mémoire même si, depuis, la température est revenue dans la plage de consigne.

- Etape 4 : on augmente la température pour se placer à une température T telle que T > $T_{1,3}$ et T > $T_{2,3}$ ($T_{1,3} \cong T_{2,3}$, Zone 4). Les deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) se décolorent et le témoin devient jaune (couleur de fond). Le jaune signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé et le témoin en garde la mémoire, mais cela ne permet pas de savoir si précédemment le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi ou avait déjà auparavant subi une surchauffe.

Par conséquent, dans le cas d'une utilisation du témoin, par exemple, pour un vaccin :

- si à la livraison le témoin (étiquette) est devenu jaune, cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été surchauffé, menaçant l'intégrité du vaccin et signalant le danger. La marchandise pourra être refusée.

- si à la livraison le témoin (étiquette) est devenu bleu, cela signifie que le produit ou le lot de produits (P) a été trop refroidi, menaçant l'intégrité du vaccin et signalant le danger. La marchandise pourra être refusée.

L'état de l'étiquette thermochromique (témoin) selon l'invention peut être remis à zéro (i.e. l'étiquette peut être remise dans son état initial) par un traitement thermique approprié. On entend par « état initial » au sens de l'invention, l'état du système de témoin (étiquette) lorsque celui-ci est placé dans les conditions de température de la zone 2 (cf. figure 1), i.e. la zone d'activation dudit système. Par exemple, dans la première situation d'utilisation décrite ci-dessus (i.e. un produit ou un lot de produits (P) a été surchauffé), on peut remettre l'étiquette dans son état initial par refroidissement à une température comprise entre $T_{1,4}$ et $T_{2,4}$. En pratique, cela peut présenter un intérêt lorsque un lot de produits (par exemple un lot de produits alimentaires) a dépassé momentanément la température supérieure de consigne (par exemple $T_{1,3}$), mais on conclut après l'analyse du produit (par exemple une analyse microbiologique et/ou gustative) que ledit produit n'a pas souffert par ce bref passage à une température trop élevée. Cette possibilité de « remise à zéro » de l'étiquette permet donc d'éviter la destruction de produits qui sont encore vendables, tout en indiquant au gestionnaire du stock l'écart de température que le produit a subi. En effet, dans beaucoup de cas, un séjour de très brève durée à l'extérieur de la plage de température de consigne ne va pas altérer de manière significative le produit (P), sachant qu'en plus, cette température agira d'abord sur l'emballage du produit (P) sur lequel est affixé l'étiquette selon l'invention, pour se propager ensuite à l'intérieur du produit (P) : l'étiquette selon l'invention réagit en général

plus rapidement à l'effet de la température que le produit (P) dont elle surveille la bonne conservation à l'intérieur d'une plage de température à surveiller.

Pour que l'indicateur soit remis à zéro, il doit avoir été placé dans les conditions de température de la Zone 2 (Figure 1). Plus l'intervalle de température de la Zone 2 est étroit, plus la remise à zéro sera délicate. L'avantage d'un tel intervalle étroit est que la remise à zéro demande une précision et une expertise accrue, et donc ladite remise à zéro ne peut être réalisée que très difficilement par un non initié.

Le système de témoin selon l'invention peut être réalisé sous la forme d'une étiquette thermochromique, de préférence autoadhésive, qui peut être aisément apposée sur un produit (P) ou l'emballage dudit produit (P). L'étiquette comporte avantageusement un substrat, sur lequel on applique une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique ; cette application peut se faire par toute technique d'encrage connue, par exemple, par jet d'encre. Optionnellement, cette encre thermochromique (E) peut être protégée par un film transparent. Ledit substrat peut être un film polymère de type courant (par exemple PP, PE, PVC, PET) ou une feuille de papier, dans le deux cas transparent, translucide, opaque, de couleur ou non. Ledit substrat peut aussi être une feuille métallique, ou une feuille de polymère métallisée, ou tout autre substrat approprié.

L'invention peut aussi être réalisée sous la forme d'un support souple, semi-rigide ou rigide, de préférence transparent ou translucide, par exemple un film en matière plastique thermochromique (E) en tant que produit thermochromique (E), dans lequel a été incorporé dans ledit film plastique au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2). Cette incorporation peut se faire lors de la fabrication dudit support, par exemple par un procédé dans lequel on approvisionne une matière première plastique (par exemple des granules ou une poudre) et au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) selon l'invention, on incorpore lesdites compositions thermochromiques (E_1,E_2) dans ladite matière première, de préférence sous forme de poudre, et on forme ledit support, par exemple sous la forme d'une feuille ou plaque souple, semi-rigide ou rigide, que l'on peut ensuite découper aux dimensions souhaitées. Ledit support peut être souple, semi-rigide ou rigide. On obtient ainsi un système de témoin particulièrement résistant, éventuellement réutilisable, par exemple sous la forme d'une étiquette ou d'une plaquette ; ce système, étiquette ou plaquette peut être enduit d'une colle adhésive sur un côté pour être apposé sur un produit ou emballage.

Le produit thermochromique (E) selon l'invention peut être sous la forme d'une encre thermochromique (E) pouvant être utilisée dans un instrument à écrire ou à dessiner, par exemple un stylo, un stylo à bille, un stylo à plume, un feutre, un crayon de cire, ou une craie. Les feutres, stylos à bille ou stylos à plume peuvent utiliser l'encre thermochromique (E) selon l'invention directement sous forme liquide. Pour fabriquer une craie, on imprègne une poudre minérale de couleur appropriée (typiquement blanche) avec l'encre thermochromique (E) selon l'invention et on forme éventuellement un bloc de craie de forme appropriée par compression. Pour fabriquer un crayon de cire, on incorpore l'encre thermochromique (E) selon l'invention dans une cire appropriée, de préférence une cire incolore, et on forme un crayon de forme souhaitée. Ces instruments à écrire ou à dessiner peuvent avoir de multiples applications industrielles, commerciales ou ludiques.

Exemple

Un exemple de synthèse de d'un produit thermochromique (E) composé d'au moins deux compositions thermochromiques (E_1,E_2) pour le système de témoin selon l'invention est présenté ci-dessous, mais l'invention n'est pas limitée à celui-ci. Tous les pourcentages caractérisant une composition sont indiqués en pourcentages massiques.

a) Préparation du produit thermochromique (E_1)

- Etape 1 : dans une solution A de 100 grammes d'eau sont dispersés 2 g d'alginate de sodium et 0,7 g d'Uramine P-1500.

- Etape 2 : une solution B contenant 5 % de Pergascript Green ® (CIBA) (n° CAS 34372-72-0), 10 % de Bisphénol-A, 10 % de Palmitate d'éthyle et 73 % de trilaurate de glycérol sont solubilisés par réchauffement à 100 °C.

- Etape 3 : la solution B est versée sans la solution A sous agitation (5 550 tours/min) pendant deux minutes, puis 25 grammes d'une solution à 25 % de mélamine formaldéhyde dans 75 % d'eau sont versés lentement. L'émulsion résultante est transférée sous agitation lente à 700 tours /min, et maintenue dans un bain-marie pendant 8 heures.

Après le refroidissement de la suspension de microcapsules obtenue, on mesure une température de décoloration de 29°C et une température de recoloration, en vert, de 7°C.

b) Préparation du produit thermochromique (E_2)

- Etape 1 : dans une solution A de 100 grammes d'eau sont dispersés 2 % d'alginate de sodium et 0,7 % d'Uramine P-1500.

- Etape 2 : une solution B contenant 2,3 % de Pergascript Blue ® (BASF) (n° CAS 1552-42-7), 10,25 % de Bisphénol A, 8,25 % de Palmitate d'éthyle et 79 % de Trilaurate de glycérol.

- Etape 3 : la solution B est versée dans la solution A sous agitation (5 550 tours/min) pendant deux minutes, puis 25 grammes d'une solution à 25 % de mélamine formaldéhyde et 75 % d'eau sont versés lentement. L'émulsion résultante est transférée sous agitation lente à 700 tours/min, et maintenue dans un bain-marie pendant 8 heures.

Après le refroidissement de la suspension de microcapsules obtenue, on mesure une température de décoloration de 32°C et une température de recoloration, en bleu, de 6°C.

Le système de témoin peut se présenter sous la forme d'une étiquette thermochromique sur laquelle une a été apposée une encre thermochromique (E) en tant que produit thermochromique (E), ladite étiquette pouvant être préparée de la manière suivante :
50 grammes de microcapsules de type (E_1), 50 grammes de microcapsules de type (E_2) et 100 grammes de résine sérigraphique sont incorporés en base aqueuse. L'encre thermochromique (E) ainsi obtenue a été imprimée sur un substrat flexible, transparent ou coloré, pour former une étiquette.

REVENDICATIONS

1. Système de témoin pour surveiller le respect d'une plage de température de consigne, comprenant un produit thermochromique, tel qu'une encre, une peinture, ou une matière plastique thermochromique, composé d'au moins deux compositions thermochromiques, présentant chacun un premier et un deuxième état de couleur en fonction de la température, le passage dudit premier audit deuxième état de couleur étant réversible,
caractérisé en ce que lesdites compositions thermochromiques présentent un hystérésis thermique, ajustable, de tel sorte que la courbe de réponse (courbe densité de couleur - température) d'une des deux compositions thermochromiques encadre celle de la deuxième composition thermochromique, de manière à ce que lors du réchauffement desdites compositions thermochromiques, le passage dudit premier état de couleur audit second état de couleur se fasse à une température de seuil différente que le passage dudit second état de couleur audit premier état de couleur lors du refroidissement dudit système,
et caractérisé en ce que ledit système de témoin peut être remis dans son état initial par un traitement thermique approprié.

2. Système de témoin selon la revendication 1, caractérisé en ce que les compositions thermochromiques contenues dans ledit système se présentent sous forme micro-encapsulée.

3. Système de témoin selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que chacune des compositions thermochromiques est micro-encapsulée séparément l'une de l'autre.

4. Système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit système se présente sous la forme d'un support, notamment un support souple, semi-rigide ou rigide, tel qu'un film plastique, de préférence transparent, sur lequel a été appliqué une encre thermochromique en tant que produit thermochromique, composée d'au moins deux compositions thermochromiques.

5. Système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit système se présente sous la forme d'un support, notamment un support souple, semi-rigide ou rigide, tel qu'un film plastique, de préférence transparent, dans lequel a été incorporé au moins deux compositions

thermochromiques afin de former un support thermochromique, tel qu'un film plastique thermochromique.

6. Système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit système se présente sous la forme d'une étiquette thermochromique à fond blanc, coloré ou transparent, comprenant un substrat transparent, blanc ou coloré, sur lequel a été appliqué ladite encre thermochromique en tant que produit thermochromique, composée d'au moins deux compositions thermochromiques.

7. Système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'au moins un des états de couleur d'au moins une des compositions thermochromiques peut être détecté à l'extérieur du spectre visible, et de préférence uniquement à l'extérieur du spectre visible.

8. Utilisation du système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comme indicateur de respect d'une plage de température, notamment comme indicateur de bonne conservation de produits sensibles à la température.

9. Procédé d'utilisation d'un système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant au moins deux compositions thermochromiques, dans lequel procédé :
(a) on approvisionne le système de témoin selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
(b) on transfère ledit système dans un état initial de couleur souhaité en le chauffant ou refroidissant à une température conduisant au changement de couleur d'au moins une des compositions thermochromiques,
(c) on appose ledit système sur un produit ou lot de produits à surveiller de manière à ce qu'entre l'étape (b) et (c) ledit système soit maintenu dans une plage de température (T_a, T_b) qui ne conduit pas à un changement de l'état de couleur d'une des compositions thermochromiques.

10. Procédé d'utilisation selon la revendication 9, dans lequel ledit produit ou lot de produits à surveiller comporte un code barre, et dans lequel procédé on appose à l'étape (c) le système au-dessus dudit code barre, et dans lequel lesdites compositions thermochromiques sont choisies de manière à ce que :
- à l'intérieur de la plage (T_a, T_b), le code barre est lisible,

- le changement de l'état de couleur provoqué par dépassement de l'une et/ou l'autre des limites (T_a, T_b) rend ledit code barre illisible.

11. Procédé d'utilisation d'un système de témoin selon la revendication 9 ou 10, dans lequel, lorsque le système après apposition audit produit ou lot de produits à surveiller indique un changement de l'état de couleur :
(d) on analyse un ou plusieurs desdits produits ou lots de produits à surveiller et on prend une décision quant à l'état de conservation desdits produits ou lots de produits à surveiller ;
(e) si l'état de conservation est jugé satisfaisant, l'initié remet le système dans son état initial de couleur par un traitement thermique approprié.

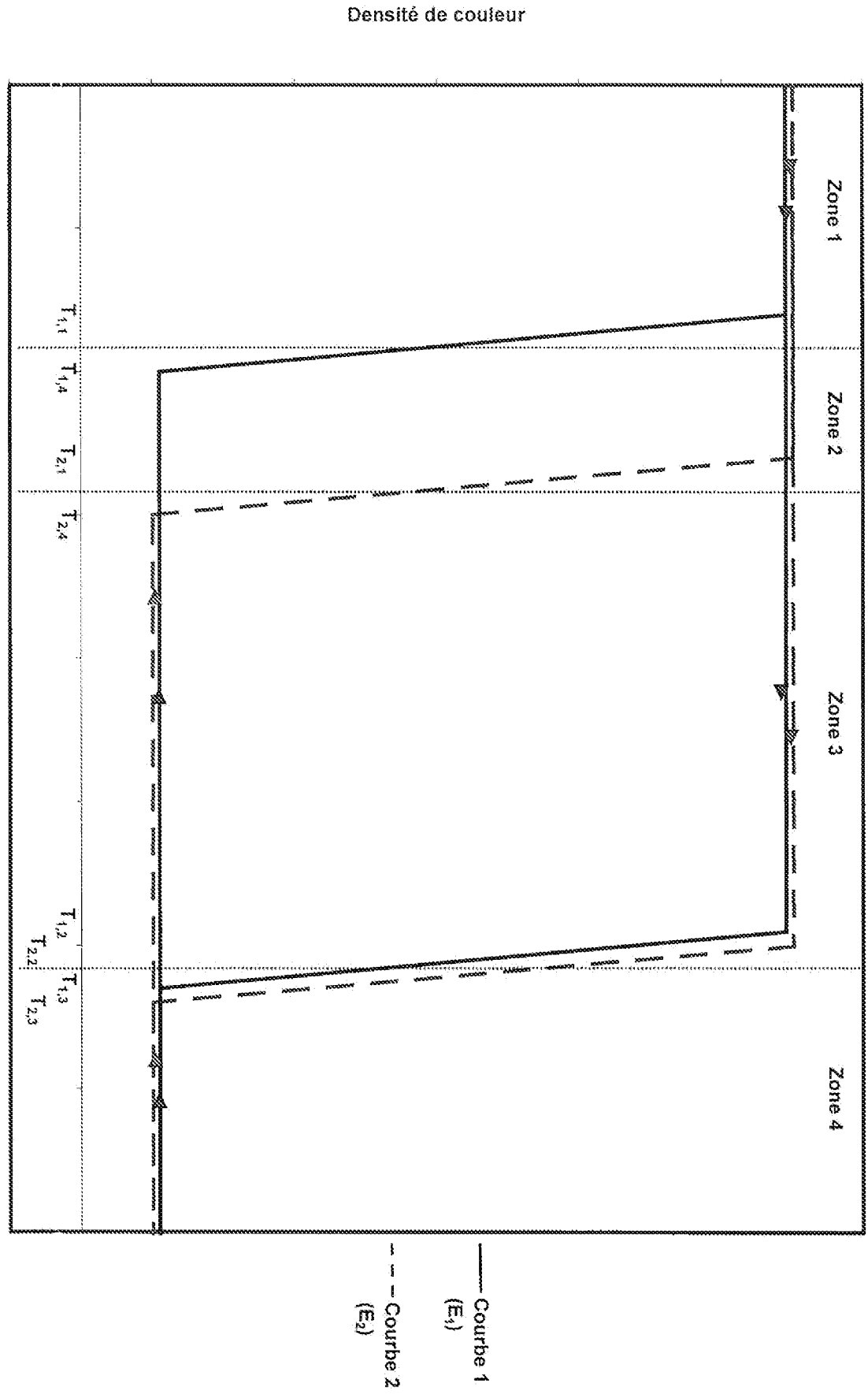

Densité de couleur
Température
Zone 1
Zone 2
Zone 3
Zone 4
$T_{1,1}$
$T_{1,4}$
$T_{2,1}$
$T_{2,4}$
$T_{1,2}$
$T_{2,2}$
$T_{1,3}$
$T_{2,3}$
Courbe 1 (E_1)
Courbe 2 (E_2)

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01K11/12 B41M5/28 C09D11/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01K B41M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/148964 A2 (CRYOLOG SA [FR]; VAILLANT RENAUD [FR]; BONAITI-FLEURIE CATHERINE [FR];) 11 December 2008 (2008-12-11) abstract page 1, lines 11-14 page 3, lines 30-34 page 4, lines 1-19 figures 1-3,5-8 claim 1	1-11

X	JP 2004 137614 A (PILOT INK CO LTD) 13 May 2004 (2004-05-13) abstract	1-11

X	JP 2004 149726 A (PILOT INK CO LTD) 27 May 2004 (2004-05-27) abstract	1-11

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 May 2013	22/05/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bagnera, Carlo

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050151

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 373 338 A (B & H LIQUID CRYSTAL DEVICES [GB]) 18 September 2002 (2002-09-18) abstract page 1, lines 9-14 -----	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/050151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008148964 A2	11-12-2008	FR 2919721 A1	06-02-2009
		WO 2008148964 A2	11-12-2008
JP 2004137614 A	13-05-2004	NONE	
JP 2004149726 A	27-05-2004	JP 4376506 B2	02-12-2009
		JP 2004149726 A	27-05-2004
GB 2373338 A	18-09-2002	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050151

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01K11/12 B41M5/28 C09D11/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01K B41M C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/148964 A2 (CRYOLOG SA [FR]; VAILLANT RENAUD [FR]; BONAITI-FLEURIE CATHERINE [FR];) 11 décembre 2008 (2008-12-11) abrégé page 1, ligne 11-14 page 3, ligne 30-34 page 4, ligne 1-19 figures 1-3,5-8 revendication 1	1-11

X	JP 2004 137614 A (PILOT INK CO LTD) 13 mai 2004 (2004-05-13) abrégé	1-11

X	JP 2004 149726 A (PILOT INK CO LTD) 27 mai 2004 (2004-05-27) abrégé	1-11

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 mai 2013	22/05/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bagnera, Carlo

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050151

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 373 338 A (B & H LIQUID CRYSTAL DEVICES [GB]) 18 septembre 2002 (2002-09-18) abrégé page 1, ligne 9-14 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050151

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008148964 A2	11-12-2008	FR 2919721 A1	06-02-2009
		WO 2008148964 A2	11-12-2008
JP 2004137614 A	13-05-2004	AUCUN	
JP 2004149726 A	27-05-2004	JP 4376506 B2	02-12-2009
		JP 2004149726 A	27-05-2004
GB 2373338 A	18-09-2002	AUCUN	