

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.01.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.07.92 Bulletin 92/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE COOL (S.A.R.L.) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Berrebi Georges et Toporenko Yves.

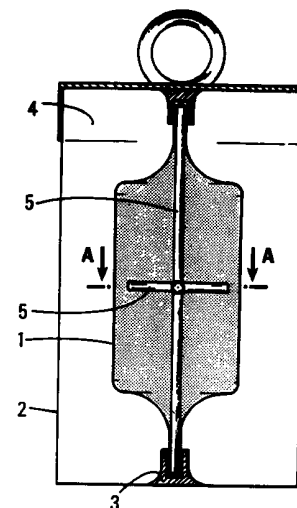
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Institut Français du Pétrole.

⑤4 Indicateur d'état de conservation pour produits réfrigérés ou congelés.

⑤7 L'invention concerne un indicateur de conservation pour produits congelés ou réfrigérés.

L'indicateur est réalisé au moyen d'un étui par exemple en forme d'ampoule (1) renfermant un liquide ou une matière dont le point de congélation est prédéterminé, le dit étui pouvant éventuellement intégrer un ou plusieurs axes et contribuer à la conformation du témoin de fusion et à son centrage, à l'intérieur d'un boîtier étanche et transparent ou enveloppe de protection (2), lui même disposé, dans l'emballage à surveiller.



La présente invention concerne un dispositif qui permet de reconnaître immédiatement, par un simple examen visuel, si un produit froid et surtout surgelé est propre ou non à la consommation.

5

Les surgelés sont des produits sûrs, fabriqués avec une extrême rigueur, présentant des intérêts incontestables sur le plan microbiologique (au-dessous de - 18 °C, les micro-organismes ne se développent plus), toutefois des intoxications alimentaires sont  
10 possibles, notamment dans le cas où les surgelés sont accidentellement décongelés puis recongelés.

Un acheteur doit pouvoir vérifier qu'un produit n'a subi aucune rupture de la chaîne de froid. En dehors de l'examen des boîtes ou  
15 des paquets proposés sur le marché des consommateurs, cet examen n'étant d'ailleurs pas fiable, on ne trouve guère que le brevet français relatif aux produits surgelés (à - 18 °C au moins) n° 2626072 de Monsieur TOPORENKO proposant un moyen de détection simple et rapide d'une rupture de la chaîne du froid ; en effet,  
20 le principe consiste à utiliser un petit glaçon de forme géométrique coloré dans sa masse, fluorescent de surcroît, moulé sur un support, le tout étant intégré à l'intérieur d'une minuscule boîte hermétique transparente qui accompagne l'emballage du produit surgelé d'une façon inviolable.

La présente invention concerne à la fois, d'une part, de nouvelles réalisations pratiques perfectionnées du dispositif de l'art antérieur et, d'autre part, également le mélange particulier de constitution sensiblement eutectique introduit à l'intérieur du  
5 dispositif selon l'invention ; ce mélange, en changeant la nature du liquide eutectique permet d'obtenir des indications de conservation non seulement pour des produits surgelés mais également pour des produits moins froids, tels que les glaces à consommer sur place. Par exemple, on peut utiliser des mélanges  
10 aptes à contrôler des températures de l'ordre de 0 °C, - 5 °C, - 12 °C, - 16 °C, - 18 °C et - 21 °C.

Le dit mélange subit, selon l'invention, une congélation qui provoque une fracture de l'étui qui le contient.

15 Si le produit froid, gelé ou surgelé subit ensuite un phénomène de décongélation, le glaçon du dispositif fond et laisse apparaître le support sur lequel il a été moulé.

20 L'appareillage avec son liquide à base d'un eutectique comprend un intégrateur de température qui prend en compte non seulement la variation de température, mais également sa durée. Il peut être utilisé pour le froid négatif et le froid positif. Ce procédé simple et peu coûteux, de l'ordre de quelques dizaines de centimes  
25 français par emballage de produit surgelé, a l'avantage d'avoir un fonctionnement irréversible et fiable.

La présente invention concerne notamment un dispositif destiné à être adjoint par fixation (collage ou agrafage) à l'intérieur ou à  
30 l'extérieur de l'emballage de protection d'un produit réfrigéré à caractère alimentaire industriel ou pharmaceutique.

Il comporte un témoin de fusion matérialisé par un volume géométrique obtenu par congélation d'une substance liquide qui est de préférence colorée dans sa masse, afin de la rendre plus visible de l'extérieur de l'emballage de protection dans lequel elle se  
5 trouve placée. Ce liquide peut être luminescent, fluorescent, phosphorescent selon les cas ; il est constitué par la congélation d'un liquide auquel sont mélangés différents adjuvants (produits colorants, luminescents fluorescents, phosphorescents, antigel) de façon à prédéterminer l'image thermique ou frigorifique du produit  
10 réfrigéré auquel il est adjoint. L'invention concerne également la nature préférée d'un tel liquide comme il sera décrit ci-dessous.

Le témoin de fusion est placé au centre géométrique d'une enceinte hermétique qui peut être constituée d'un simple sachet ou étui.

15

Le sachet ou étui (cylindre, ampoule, anneau, prisme, sphère, parallélépipède -cube en particulier- etc.) sont munis d'index de centrage dans leurs parties internes, de façon à pouvoir disposer le témoin de fusion au centre géométrique de leur cavité ; ils sont  
20 rendus étanches par construction après inclusion du témoin de fusion.

Les dessins annexés illustrent l'invention :  
la figure I représente l'indicateur d'état dans un sachet en verre  
25 mince transparent, tel que conçu dans l'art antérieur (brevet français n° 2626072).

Le dispositif représenté sur la figure 1 comprend un sachet souple en verre mince transparent de 1 mm d'épaisseur muni de deux bandes de fixation (2) ; la partie destinée à recevoir le témoin de fusion constitue une enveloppe à surface carrée par exemple de 5 centimètres de côté, dont la distance au centre de chaque paroi est par exemple de l'ordre de 20 mm ; au centre de l'une des parois de l'enveloppe se trouve soudé perpendiculairement à celle-ci un axe (3) (représenté en coupe selon l'axe A-A) destiné à centrer le témoin de fusion (I) ; l'enveloppe est obtenue par rabattement 10 d'une des surfaces constituant l'un des côtés qui se trouve soudé ou collé sur sa périphérie après que le témoin de fusion représenté par une sphère congelée (par exemple de 18 mm de diamètre) perforée en son centre y ait été déposée sur l'index situé au centre géométrique de la cavité du sachet.

15

Les autres figures représentent des réalisations perfectionnées de l'art antérieur.

La figure 2 représente l'indicateur d'état (1) dans un boîtier 20 cylindrique (2) en matière plastique rigide transparent.

La figure 2 représente ainsi un étui en verre mince à caractère fragmentaire. La nature préférée du liquide constituant le remplissage sera décrite ci-dessous. L'étui en forme d'ampoule de 25 verre (verre mince) est disposé dans un boîtier par exemple de forme cylindrique (le boîtier peut avoir toute forme adéquate : cylindre, parallélépipède, sphère, etc). Ce boîtier doit être étanche, au moins en partie transparent, et fabriqué dans un matériau qui n'altère pas les aliments. Ce boîtier est 30 particulièrement adapté pour indicateur d'état de conservation destiné à un emballage de produit surgelé ou congelé.

Le dispositif de la figure 2 comprend un témoin de fusion (1) constitué de la dite ampoule (ou étui) sensiblement cylindrique dont le diamètre à titre d'exemple peut être de l'ordre de 5 à 30 mm et dont la hauteur à titre d'exemple est comprise entre 15 à 50 mm, plus particulièrement de l'ordre de 20 à 40 mm. Les axes orthogonaux (5) peuvent être par exemple en PVC éventuellement de couleur. Le témoin de fusion (1) est disposé à l'intérieur d'un cylindre (2) creux hermétique (boîtier cylindrique) qui à titre d'exemple est en matière plastique rigide transparent. Ce boîtier, représenté également en coupe sur la figure 2 (axe A-A) peut, à titre d'exemple avoir un diamètre de l'ordre de 20 à 40 mm de diamètre et une hauteur de 40 à 80 mm. Ce boîtier cylindrique est généralement muni de pattes de fixation (3) disposées sur son enveloppe extérieure. Il possède un couvercle (4) sur l'un de ses fonds qui vient se disposer par exemple par emboîtement par clip et collage éventuel ce qui permet d'assurer son étanchéité après que le témoin de fusion (1) ait été déposé au centre géométrique de la cavité intérieure du cylindre. Pour répondre à cet impératif, le témoin de fusion (1) est généralement moulé et congelé autour d'un dispositif support (5) (axes orthogonaux par exemple) qui prédétermine le centre géométrique de la cavité dans laquelle il est appelé à être placé.

La figure 3 représente un intégrateur de température de forme cylindrique placé à l'intérieur d'une capsule de protection en matière plastique transparente, l'ensemble étant destiné à l'emballage d'un produit surgelé.

Le dispositif représenté sur la figure 3 comprend un témoin particulier de fusion (1) constitué par un étui de forme cylindrique (mais qui pourrait être par exemple de forme sphérique) rempli d'une substance colorée congelée, l'étui étant disposé à l'intérieur d'un tube creux hermétique (2) ou boîtier par exemple en matière plastique transparent, de faible épaisseur ayant la forme d'un parallélépipède et notamment d'un cube et muni d'au moins une patte de fixation (3). Ce boîtier possède un couvercle sur l'un de ses fonds, couvercle qui vient se disposer par emboîtement et collage après que le témoin de fusion ait été disposé au centre géométrique du parallélépipède. La figure 3 donne une représentation de profil avec la coupe de l'emballage (6) du produit congelé (9) et également une représentation de face.

Les figures 4, 5 et 6 représentent divers types d'étuis ou indicateurs d'état de conservation à une température inférieure à 0 °C destinés à être introduits dans un boîtier adéquat soit de forme cylindrique comme dans la figure 2 soit de forme parallélépipédique comme dans la figure 3. Les numéros de référence de ces figures sont celles des figures 1 à 3. Dans la figure 4, l'étui est prismatique, dans la figure 6, cet étui est un cylindre plat (ou anneau cylindrique) ; (7) est le mélange eutectique.

La matière qui constitue l'enveloppe de ces étuis peut être en verre, en plastique ou peut être brisable et biodégradable. La condition du choix de l'enveloppe implique que son coefficient de dilatation cubique soit supérieur à celui du liquide qui le remplit, de façon à provoquer sa rupture lors de la congélation des aliments auxquels il se trouve adjoint.

L'enveloppe se rompt (ou s'autodétruit dans le cas d'une matière biodégradable) de manière à favoriser l'écoulement du liquide ou de la matière ; lorsqu'une substance liquide est utilisée dans l'étui pour être solidifiée selon l'invention, celle-ci est de préférence  
5 constituée d'un ou plusieurs mélanges eutectiques associés de manière judicieuse.

Ainsi l'étui qui peut être en verre ou en plastique pouvant être également réalisé à l'aide d'un film biodégradable, à effet  
10 retardé, rempli d'un liquide eutectique. Les caractéristiques physiques de la matière constituant l'étui sont telles qu'en ambiance de congélation la dilatation du liquide provoque sa rupture ou sa dégradation de manière à favoriser lors d'une décongélation la liquéfaction du volume témoin obtenu à l'intérieur  
15 de l'étui.

Un eutectique est un mélange de deux ou plusieurs constituants ; lors du changement de phase liquide-solide ou solide-liquide par variation de la température, la composition de la phase solide  
20 reste la même que celle de la phase liquide (pas de démixtion). Par ailleurs, ce changement de phase s'effectue à température constante.

Il existe plusieurs formules eutectiques dont un constituant est  
25 l'eau et dont les points de cristallisation (ou fusion) sont compris entre - 24 °C et 0 °C : mélanges de sels minéraux et d'eau ou de composés organiques et d'eau.

Le mélange eutectique 67,5 % pds eau + 32,5 % pds carbamide (ou carbonyl diamide : CON H) est l'un des mélanges préférés selon l'invention ; son point de cristallisation est de - 11,5 °C. Si on place ce mélange dans un congélateur à la température de - 25 °C,  
5 le mélange va cristalliser à la température de - 11,5 °C.

En pratique, les mélanges renferment 65-70 % d'eau et 30-35 % de carbamide pour être utilisés, de préférence 67-68 % d'eau et 32-33 % de carbamide, ces proportions dépendant des températures à  
10 atteindre, par exemple - 12 °C.

Il s'avère, et, c'est là un autre objet de l'invention, que la présence d'un agent nucléant dans ce mélange eutectique, en particulier dans le mélange eau-carbamide, permet une cinétique de  
15 cristallisation beaucoup plus grande et plus homogène. On a ainsi pu faire ressortir le rôle déterminant de composés du type aluminate de nickel, aluminate de cobalt, silicate de nickel, silicate de cobalt, alumino silicate de nickel et alumino silicate de cobalt. La structure cristalline de ces composés, de préférence  
20 du type spinelle, permet d'initier par phénomène d'isomorphie la cristallisation du mélange eutectique en évitant notamment une éventuelle surfusion du mélange.

La teneur de cet agent nucléant est de préférence de 0,1 à 5 % pds  
25 par rapport au mélange eutectique décrit ci-dessus.

Par ailleurs si l'on utilise ce mélange eutectique eau-carbamide, il est préférable de rajouter en plus de cet agent nucléant 0,1 à 2 % pds d'un composé du type acide organique, par exemple acide benzoïque, acide acétylsalicylique, acide acétique dont le rôle  
5 essentiel est de maintenir le pH du mélange inférieur à 7 (de préférence 3 à 6). Un acide minéral peut aussi être utilisé dans les mêmes proportions.

L'indicateur d'état de conservation pour produits congelés ou  
10 réfrigérés de type industriel ou alimentaire est donc caractérisé par l'utilisation d'un témoin de fusion représenté par un volume géométrique d'une substance congelée, moulée sur un dispositif support (étui) placé à l'intérieur d'une enveloppe de protection extérieure en matière plastique de préférence  
15 transparente (boîtier).

L'indicateur d'état de conservation comporte une enveloppe en matière plastique de préférence transparente, dont la partie interne reçoit ou est équipée d'un dispositif support qui détermine  
20 son centre géométrique.

Ainsi l'indicateur d'état de conservation est caractérisé par l'utilisation d'un dispositif support (étui) pouvant selon le type de boîtier ou enveloppe de protection extérieure retenu, être un  
25 axe ou un ensemble d'axes concourant au centre géométrique de l'enveloppe de protection ou l'utilisation d'index de centrage venus de moulage lors de la réalisation de l'enveloppe de protection et servant à positionner le volume de la substance congelée constituant le témoin de fusion de façon que les centres  
30 géométriques du volume témoin et de la partie interne de l'enveloppe soient de préférence confondus.

L'indicateur d'état de conservation renfermera de préférence tout liquide produit ou mélange rendu fluorescent, nécessaire à l'obtention par cryogénie, d'un volume de substance congelée, ou réfrigérée, moulé sur un dispositif support ou non, dont la  
5 température de fusion prédéterminée correspond à une valeur de température ambiante inacceptable de bonne conservation pour le produit auquel il est adjoint.

Cet indicateur d'état de conservation se caractérise également de  
10 préférence par son fonctionnement dans toutes les positions, avec la disparition du témoin lors d'une décongélation, et la mise en évidence du dispositif support sur lequel il a été moulé, ou la mise en évidence du dispositif constitué d'index de centrage, et  
15 fournissant ainsi un élément primordial d'observation visuel permettant de conclure au fonctionnement en tout ou rien du dispositif.

Un tel indicateur d'état de conservation se caractérise par sa  
20 conception technique qui permet une fabrication indépendante, afin de constituer des ensembles de produits différents dont le fonctionnement correspond à des températures ambiantes prédéterminées de décongélation, ou de conservation, inférieures ou supérieures à zéro degré centigrade.

La présente invention est intéressante par exemple dans les domaines suivants, et ce à titre non limitatif :

#### SANTE

- 5 - Pour accompagner les produits alimentaires congelés, surgelés réfrigérés pour lesquels une décongélation recongélation inopinée propice à la génération microbienne est préjudiciable aux produits conservés.
- Pour accompagner les produits réfrigérés (viandes, poissons  
10 etc.) lors d'un transport à l'importation ou à l'exportation ou en métropole.
- Pour accompagner des produits pharmaceutiques.

#### INDUSTRIE

- 15 - Pour accompagner certains produits de synthèse dans le cas où il est nécessaire de surveiller les ambiances de conservation à partir d'éléments simples affectant l'état physique de certains produits (exemples : point de ramollissement, de goutte, de  
20 congélation, de fusion qui sont des valeurs significatives pour la réalisation d'un témoin).

#### COMMERCE

- 25 - Pour accompagner tous les produits réfrigérés faisant l'objet d'échange pour prouver le bon état de conservation des produits réfrigérés.

#### DANS LE GRAND PUBLIC

- 30 - Pour les utilisateurs de congélateurs afin de surveiller les produits de fabrication familiale. Prouver aux distributeurs d'énergie d'électricité que les produits mis en conservation ont été décongelés par suite d'une coupure de courant.

## REVENDEICATIONS

- 1) Indicateur d'état de conservation pour produits congelés ou réfrigérés de type industriel ou alimentaire caractérisé par l'utilisation d'un étui renfermant un témoin de fusion représenté par un volume géométrique d'une substance congelable, 5 moulé sur un dispositif support placé à l'intérieur d'un boîtier ou enveloppe de protection au moins en partie transparent, le dit boîtier (ou la dite enveloppe) ayant une forme choisie notamment dans le groupe constitué par un cylindre, une sphère et un parallélépipède, le dit étui au moins en partie trans- 10 parent ayant une forme choisie dans le groupe constitué par un cylindre, une ampoule de forme sensiblement cylindrique, un anneau cylindrique, un parallélépipède et une sphère, l'étui étant en une matière brisable éventuellement biodégradable, l'indicateur étant caractérisé en ce que le dit étui se brise ou 15 s'autodétruit sous l'effet de la congélation du dit témoin de fusion.
- 2) Indicateur selon la revendication 1) dans lequel le matériau dans lequel est réalisé soit le boîtier (ou enveloppe) soit 20 l'étui est en verre ou en plastique ou en un matériau équivalent.
- 3) Indicateur selon l'une des revendications 1) et 2) dans lequel le boîtier (ou enveloppe) est transparent. 25
- 4) Indicateur selon l'une des revendications 1) et 2) dans lequel l'étui est au moins en partie transparent.

- 5) Indicateur d'état de conservation selon l'une des revendications 1) à 4) caractérisé par l'utilisation d'une enveloppe de protection (boîtier), dont la partie interne reçoit ou est équipée d'un dispositif support (étui) qui détermine son centre géométrique.
- 5
- 6) Indicateur d'état de conservation selon la revendication 5) caractérisé par l'utilisation d'un dispositif support (étui) pouvant selon le type de boîtier ou enveloppe de protection extérieure retenu, être un axe, un ensemble d'axes concourant au centre géométrique de l'enveloppe de protection ou l'utilisation d'index de centrage venus de moulage lors de la réalisation de l'enveloppe de protection et servant à positionner le volume de substance congelée ou à congeler devant constituer le témoin de fusion de façon que les centres géométriques du volume témoin et de la partie interne de l'enveloppe soient confondus.
- 10
- 15
- 7) Indicateur d'état de conservation selon l'une des revendications 1) à 6) caractérisé par l'utilisation de toute substance, produit ou mélange rendu fluorescent, nécessaire à l'obtention par cryogénie, d'un volume congelé ou réfrigéré, moulé sur un dispositif support ou non, dont la température de fusion prédéterminée correspond à une valeur de température ambiante inacceptable de bonne conservation pour le produit auquel il est adjoint.
- 20
- 25

- 8) Indicateur d'état de conservation selon l'une des revendications 1) à 7) caractérisé par son fonctionnement dans toutes les positions, avec la disparition du témoin lors d'une décongélation, et la mise en évidence du dispositif support sur lequel il a été moulé, ou la mise en évidence du dispositif constitué d'index de centrage, et d'une cavité dont le fond est coloré et dans laquelle il était placé, fournissant ainsi un élément primordial d'observation visuel permettant de conclure au fonctionnement en tout ou rien du dispositif.
- 9) Indicateur d'état de conservation selon l'une des revendications 1) à 8) caractérisé par sa conception technique qui permet une fabrication indépendante, afin de constituer des ensembles de produits différents dont le fonctionnement correspond à des températures ambiantes prédéterminées de décongélation, ou de conservation, inférieures ou supérieures à zéro degré centigrade.
- 10) Utilisation d'un indicateur selon l'une des revendications 1) à 9) caractérisé en ce que l'étui renferme, à titre de dite substance, un mélange de constitution sensiblement eutectique dont le point de fusion eutectique est entre 0 et - 30°C, ce mélange contenant approximativement 30-35 % en poids de carbamide et 65-70 % en poids d'eau.

- 11) Utilisation selon la revendication 10) caractérisé en ce que le mélange eutectique renferme en outre au moins un aluminate, silicate ou silico-aluminate de nickel ou cobalt de structure spinelle.
- 5
- 12) Utilisation selon l'une des revendications 10) et 11) caractérisé en ce que le dit mélange renferme en outre au moins un acide organique ou minéral en quantité suffisante pour amener le pH à une valeur entre 3 et 6.
- 10
- 13) Utilisation selon la revendication 12) dans laquelle l'acide organique est l'acide benzoïque.
- 15
- 14) Utilisation selon l'une des revendications 1) à 9) d'un dispositif support (étui) en verre ou en matière plastique ou réalisé à l'aide d'un film biodégradable à effet retardé, rempli d'un liquide eutectique.

PL.1.2

FIG.1

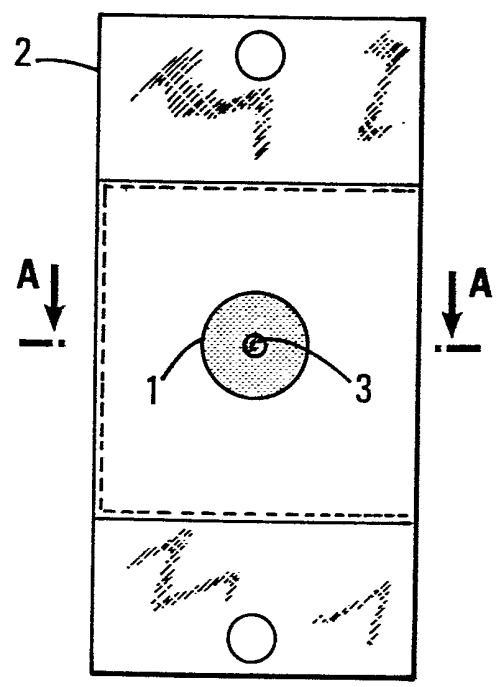


FIG.2

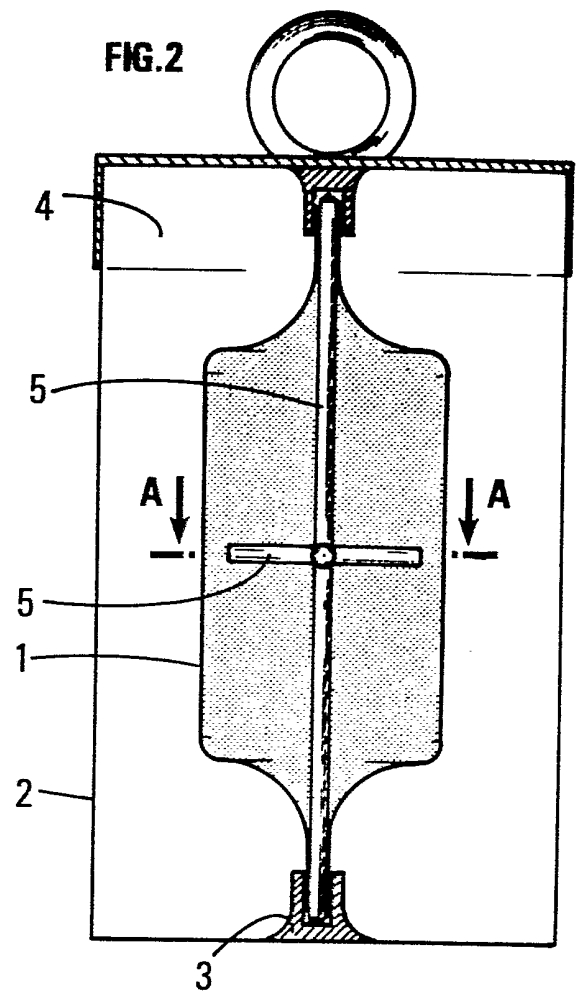


FIG.1A

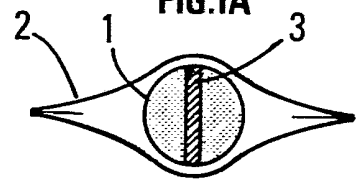


FIG.2A

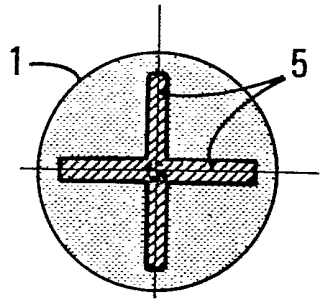


FIG.4

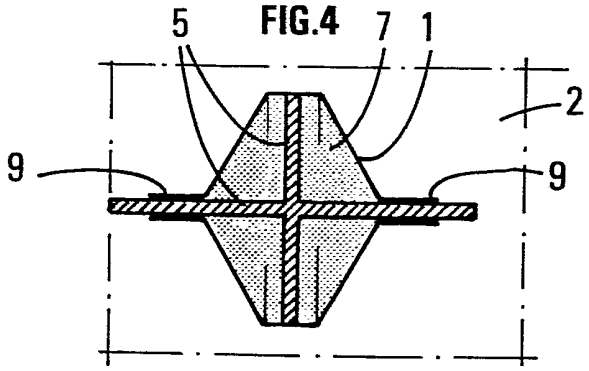
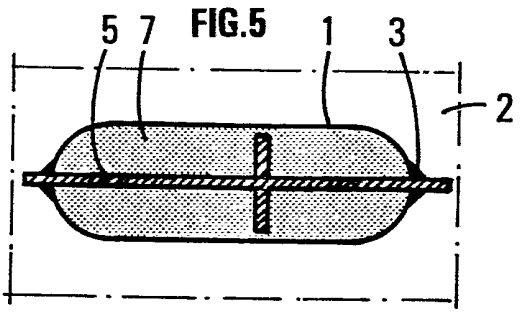


FIG.5



PL.II.2

FIG.3

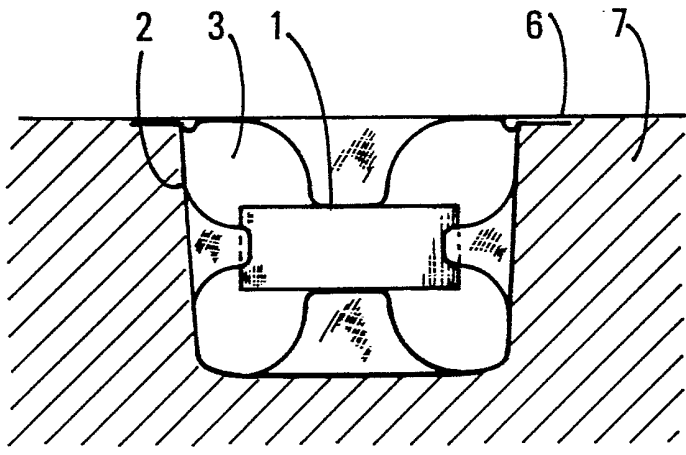


FIG.3A

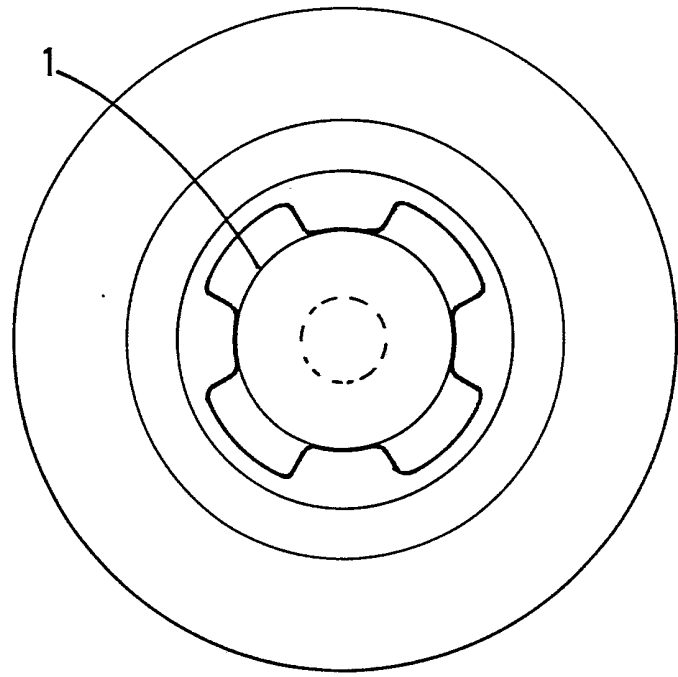


FIG.6

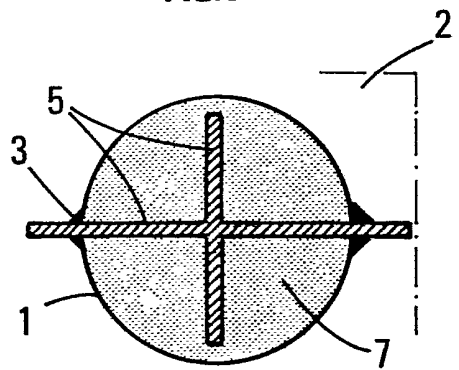
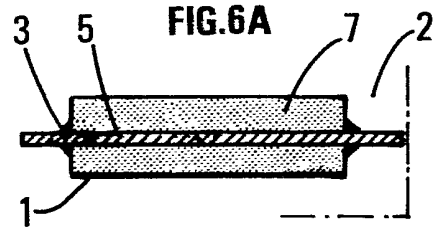


FIG.6A



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9100101  
FA 452716

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	GB-A-2 119 511 (BOLLA) * page 1, ligne 56 - page 2, ligne 46; figures 1-5 *	1-9
D	FR-A-2 626 072 (TOPORENKO)	
Y	* le document en entier *	1-9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G01K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 SEPTEMBRE 1991		ALEX BATTESON
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)