

(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
29 novembre 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/135308 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A23L 3/375 (2006.01) F25D 3/12 (2006.01)
A23P 1/10 (2006.01) A23G 9/06 (2006.01)

(74) Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie; L'Air
Liquide S.A., DPI, 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex
07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051178

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 26 avril 2007 (26.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06300493.1 18 mai 2006 (18.05.2006) EP

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COUSIN,
Franck [FR/FR]; 15 Allée Marguerite, F-44250 Saint
Brevin Les Pins (FR). FREDERICK, Willy [FR/FR];
Lieu dit "Le Bonin", F-17270 Clerac (FR). FACHON,
Nicolas [FR/FR]; 26 rue N. Thierry, F-62200 Boulogne
s/Mer (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A MIXTURE OF CARBON DIOXIDE SNOW AND LIQUID NITROGEN IN QUICK FREEZING APPLI-
CATIONS

(54) Titre: UTILISATION D'UN MELANGE DE NEIGE CARBONIQUE ET D'AZOTE LIQUIDE DANS DES APPLICATIONS
DE SURGELATION

(57) Abstract: Method for cooling a product, all or part of the cooling being carried out by contact of the product with a cryogenic
fluid, characterized in that the cryogenic fluid is a mixture of carbon dioxide snow (CO₂) and liquid nitrogen.

(57) Abrégé : Procédé de refroidissement d'un produit, tout ou partie du refroidissement étant réalisé par contact du produit avec
un fluide cryogénique, se caractérisant en ce que le fluide cryogénique est un mélange de neige carbonique (CO₂) et d'azote liquide.



WO 2007/135308 A1

Utilisation d'un mélange de neige carbonique et d'azote liquide dans des applications de surgélation

L'invention concerne le domaine du transfert thermique entre un fluide cryogénique et un produit à refroidir, notamment un produit alimentaire, et les moyens d'améliorer un tel transfert.

Comme on le verra ci-dessous plus en détail, on propose selon la présente invention l'utilisation d'un mélange ou « potion » (ou "bouillie") cryogénique, constitué(e) d'un mélange de neige carbonique CO₂ et d'azote liquide, permettant l'obtention d'un liquide plus ou moins laiteux présentant une certaine viscosité que l'on peut ajuster et une capacité frigorifique bien plus élevée.

Cette solution permet en effet, comme on le verra, d'augmenter le transfert thermique par contact, de disposer d'une puissance frigorifique plus élevée.

On a évoqué ci-dessus l'exemple d'une application agroalimentaire, mais plus largement cette solution peut être utilisée à toutes les étapes de procédés demandant un refroidissement rapide par contact, tel l'agroalimentaire, l'emmanchement cryogénique de pièces mécaniques ; la surgélation des sols, le refroidissement rapide de produits chauds comme c'est le cas en cimenterie etc ...

La préparation d'une telle solution peut se faire par exemple au moyen d'une cuve, munie ou non d'une vis de mélange, dans laquelle on verse l'azote liquide, puis à l'aide d'un tromblon on vient déposer la neige carbonique sur la surface de l'azote, et l'on procède ensuite au mélange (mais spontanément l'ensemble se met à « bouillir » réalisant le mélange), mais l'on peut utiliser également une injection du CO₂ dans la partie basse d'une cuve contenant l'azote liquide, ce qui permet d'améliorer sensiblement la mise en solution.

La mise en solution du CO₂ doit se faire sous une agitation qui sera fonction de la quantité de CO₂ que l'on souhaite dissoudre dans l'azote liquide.

Il est possible d'envisager, d'un point de vue industriel, une cuve alimentée par les deux réservoirs sources (azote liquide et CO₂), cette cuve

étant équipée d'un agitateur avec avantageusement un variateur de vitesse permettant la suspension du CO₂ dans l'azote quelle que soit la concentration envisagée. Cette cuve constitue donc un stockage provisoire de mélange, à partir de laquelle on alimente le poste utilisateur final.

5 Mais on peut également envisager un mélange en ligne (dans la tuyauterie) et éviter ainsi un stockage intermédiaire.

Il faut noter que la concentration de la neige carbonique dans l'azote liquide fait varier la conductivité du mélange, le CO₂ est en effet une molécule polaire. Une mesure de la variation de conductivité du milieu sera donc
10 indicative d'une variation de la quantité de CO₂ en suspension dans le mélange.

Il est donc envisageable de mettre en place une régulation sur le mode suivant : une sonde de mesure de conductivité du mélange peut être reliée au moteur de l'agitation ou à son variateur de fréquence et donc agiter plus ou moins vite le mélange en fonction de la concentration souhaitée.

15

L'invention concerne alors un procédé de refroidissement d'un produit, du genre où tout ou partie du refroidissement est réalisé par contact du produit avec un fluide cryogénique, et se caractérisant en ce que le fluide cryogénique est un mélange de neige carbonique (CO₂) et d'azote liquide.

20

On procède donc ainsi, en quelque sorte, au sous-refroidissement du CO₂ pour lui permettre d'atteindre une puissance frigorifique plus élevée, en le faisant passer d'une température voisine de -80°C à une température voisine de -196°C.

25

La quantité d'azote liquide ajoutée permet d'ajuster la viscosité de l'espèce de « bouillie » qui est obtenue, afin, selon les applications envisagées, de pouvoir optimiser le temps de contact avec le produit à refroidir : on conçoit en effet qu'en mettant en contact le produit avec un mélange visqueux, on va pouvoir obtenir des temps de contacts plus élevés, des rendements frigorifiques
30 améliorés. Selon les applications envisagées on adoptera préférentiellement une teneur en neige dans la solution comprise entre 5% et 80%.

Typiquement quand on met en contact le produit avec de l'azote liquide seul, on observe le fait qu'un croutage du produit se fait presque immédiatement, empêchant ensuite le transfert de frigories (phénomène de caléfaction i.e création d'une couche de gaz autour du produit, faisant office d'isolant).

En mettant en contact le produit avec de la neige carbonique seule on n'observe certes aucun phénomène de caléfaction autour du produit, mais en revanche, vu la température de la neige (voisine de -80°C) on peut considérer que la puissance frigorifique disponible est limitée.

En revanche, en mettant en contact le produit avec une solution de neige carbonique et d'azote liquide conforme à l'invention, on observe une nette diminution du phénomène de caléfaction et par ailleurs la capacité de refroidissement est importante car le temps de contact entre le mélange et le produit est augmenté du fait de la viscosité du mélange, la température à cœur du produit décroît rapidement, le transfert thermique est optimisé.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description suivante d'essais de mise en œuvre de l'invention.

Afin de démontrer dans un premier temps simplement l'amélioration sensible selon l'invention du transfert thermique (en l'occurrence de frigories) au produit on a tout d'abord procédé aux essais très simples suivants sur des steaks hachés du commerce (15% de matière grasse) :

- on a préparé un mélange de neige carbonique et d'azote liquide conforme à l'invention selon la méthode décrite ci-dessus (incorporation de CO_2 jusqu'à obtenir une gamme de 15 à 30 % de CO_2 , et une température d'environ -190°C);

- on disposait également d'un bain témoin d'azote liquide seul ;

- la température initiale des steaks hachés était de $+3^{\circ}\text{C}$;

- on observe alors les résultats suivants :

- a) Après 15 secondes d'immersion des steaks dans l'azote liquide, leur température à cœur n'a toujours pas baissé.

b) Après 15 secondes d'immersion des steaks dans la solution cryogénique conforme à l'invention, leur température à cœur a baissé de 3°C.

Ces essais ont été reproduits à plusieurs reprises, dans les mêmes
5 conditions opératoires, et à l'aide de la même sonde de température, donnant lieu aux mêmes résultats.

Afin de démontrer les performances obtenues selon l'invention on a également procédé à des essais de surgélation de produits alimentaires
10 individuels, traditionnellement réalisée dans des moules métalliques ou polymères adaptés (par exemple confiseries ou crèmes glacées individuelles sous la forme de petits personnages).

Pour cela on a procédé aux étapes suivantes :

- Création du moule :

15 On a préparé un mélange de neige carbonique et d'azote liquide conforme à l'invention selon la méthode décrite ci-dessus (incorporation de CO₂ jusqu'à obtenir une gamme de 40 à 60 % de CO₂), afin d'obtenir une pâte « formable », dont la température initiale est d'environ -190°C.

Cette pâte cryogénique est alors déposée sur un plateau à bords, la
20 surface en est lissée, et afin de créer des moules de formes voulues (par exemple des petits personnages) on crée dans la pâte des empreintes en pressant puis retirant des moules adaptés.

- Dépose du produit alimentaire à surgeler :

25 Le produit à surgeler (par exemple une crème glacée) est alors coulé dans les empreintes. Le figeage des dépôts dans un premier temps, puis leur surgélation dans un second temps est rapide, par contact avec la bouillie cryogénique formant les empreintes en question.

Le démoulage se fait alors naturellement, sans soucis, sans attacher,
30 sans déformation du personnage, tout simplement par la sublimation de la neige carbonique et la vaporisation de l'azote.

On le voit bien une telle méthode permet alors l'obtention de produits habituellement très délicats à obtenir, de petite taille, de forme très variable, dans des conditions sanitaires exceptionnelles puisqu'il n'y a aucun contact entre le produit à surgeler et une surface de moule métal ou polymère potentiellement souillée.

En résumé, les avantages de l'invention peuvent être récapitulés ainsi :

- l'utilisation d'une telle solution est compatible avec les installations existantes sans nécessité de modifications (et par exemple en alimentaire : tunnels, barrâtes, surgélateurs par immersion etc.....) ;
- avec tous les types de produits et notamment les plus difficiles à obtenir tels les produits individuels, les produits portionnables en sachets etc.....
- le temps de contact est amélioré, par une meilleure adhésion de la "bouillie" sur le produit, la puissance frigorifique augmentée, le rendement de l'installation amélioré (on peut avancer le fait que l'on peut faire passer dans une installation existante fonctionnant habituellement sous azote liquide ou CO₂ liquide 2 à 3 fois plus de produits par unité de temps).

20

Revendications

1. Procédé de refroidissement d'un produit, tout ou partie du refroidissement étant réalisé par contact du produit avec un fluide cryogénique, caractérisé en ce que le fluide cryogénique est un mélange de neige carbonique (CO₂) et d'azote liquide.

2. Procédé de refroidissement d'un produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de CO₂ dans le mélange est régulée à partir d'une mesure de la conductivité du mélange, en agissant, en fonction du résultat de cette mesure, sur la vitesse d'agitation du mélange.

3. Procédé de refroidissement d'un produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit ainsi refroidi est un produit alimentaire.

.-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051178A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A23L3/375 A23P1/10 F25D3/12 A23G9/06

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)
A23L A23P F25D A23G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 079 215 A (WISNIEWSKI ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) figures 1,8 column 1, line 4 - column 2, line 17	1-3
A	US 6 279 328 B1 (LEEDS RICHARD) 28 August 2001 (2001-08-28) column 1, lines 55-64 column 3, lines 46-49	1-3
A	US 3 685 308 A (BURTON R. LUNDQUIST) 22 August 1972 (1972-08-22) column 1, lines 11-19,39-41 column 2, lines 40,41 claims 2,4-6	1-3
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 document 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

28 August 2007

Date of mailing of the international search report

11/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couzy, François

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/051178

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 857 561 A (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT; LINDE AG) 12 August 1998 (1998-08-12) column 1, lines 3,4 column 2, lines 17-47 column 3, lines 9,10 claim 3 -----	1-3
A	US 6 183 795 B1 (YATES ROBERT L) 6 February 2001 (2001-02-06) column 1, lines 10-16 column 1, line 66 - column 2, line 5 -----	1-3
A	EP 1 442 873 A (SAAB AB) 4 August 2004 (2004-08-04) paragraphs [0001], [0008], [0021] claim 4 -----	1-3
A	US 4 631 250 A (HAYASHI ET AL) 23 December 1986 (1986-12-23) column 1, lines 6-25 column 2, lines 34-40 column 3, lines 17-43 column 3, line 62 - column 4, line 28 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2007/051178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6079215	A	27-06-2000	EP 1045646 A1 25-10-2000
			JP 2002500338 T 08-01-2002
			WO 9934692 A1 15-07-1999
			US 6337205 B1 08-01-2002
US 6279328	B1	28-08-2001	CA 2341963 A1 03-10-2001
			EP 1142480 A2 10-10-2001
US 3685308	A	22-08-1972	CA 939553 A1 08-01-1974
EP 0857561	A	12-08-1998	AT 249328 T 15-09-2003
			US 6418732 B1 16-07-2002
US 6183795	B1	06-02-2001	CA 2296676 A1 28-01-1999
			CN 1269701 A 11-10-2000
			EP 0996340 A2 03-05-2000
			JP 2001510025 T 31-07-2001
			TR 200000088 T2 22-05-2000
			WO 9903355 A1 28-01-1999
EP 1442873	A	04-08-2004	SE 524667 C2 14-09-2004
			SE 0300226 A 31-07-2004
			US 2004182492 A1 23-09-2004
US 4631250	A	23-12-1986	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051178

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. A23L3/375 A23P1/10 F25D3/12 A23G9/06

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)
 A23L A23P F25D A23G

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, PAJ, FSTA, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 079 215 A (WISNIEWSKI ET AL) 27 juin 2000 (2000-06-27) figures 1,8 colonne 1, ligne 4 - colonne 2, ligne 17 -----	1-3
A	US 6 279 328 B1 (LEEDS RICHARD) 28 août 2001 (2001-08-28) colonne 1, ligne 55-64 colonne 3, ligne 46-49 -----	1-3
A	US 3 685 308 A (BURTON R. LUNDQUIST) 22 août 1972 (1972-08-22) colonne 1, ligne 11-19,39-41 colonne 2, ligne 40,41 revendications 2,4-6 -----	1-3
	-/--	

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

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

28 août 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/09/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couzy, François

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	EP 0 857 561 A (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT; LINDE AG) 12 août 1998 (1998-08-12) colonne 1, ligne 3,4 colonne 2, ligne 17-47 colonne 3, ligne 9,10 revendication 3 -----	1-3
A	US 6 183 795 B1 (YATES ROBERT L) 6 février 2001 (2001-02-06) colonne 1, ligne 10-16 colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 5 -----	1-3
A	EP 1 442 873 A (SAAB AB) 4 août 2004 (2004-08-04) alinéas [0001], [0008], [0021] revendication 4 -----	1-3
A	US 4 631 250 A (HAYASHI ET AL) 23 décembre 1986 (1986-12-23) colonne 1, ligne 6-25 colonne 2, ligne 34-40 colonne 3, ligne 17-43 colonne 3, ligne 62 - colonne 4, ligne 28 -----	1-3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051178

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6079215	A	27-06-2000	EP	1045646 A1	25-10-2000
			JP	2002500338 T	08-01-2002
			WO	9934692 A1	15-07-1999
			US	6337205 B1	08-01-2002
US 6279328	B1	28-08-2001	CA	2341963 A1	03-10-2001
			EP	1142480 A2	10-10-2001
US 3685308	A	22-08-1972	CA	939553 A1	08-01-1974
EP 0857561	A	12-08-1998	AT	249328 T	15-09-2003
			US	6418732 B1	16-07-2002
US 6183795	B1	06-02-2001	CA	2296676 A1	28-01-1999
			CN	1269701 A	11-10-2000
			EP	0996340 A2	03-05-2000
			JP	2001510025 T	31-07-2001
			TR	200000088 T2	22-05-2000
			WO	9903355 A1	28-01-1999
EP 1442873	A	04-08-2004	SE	524667 C2	14-09-2004
			SE	0300226 A	31-07-2004
			US	2004182492 A1	23-09-2004
US 4631250	A	23-12-1986	AUCUN		