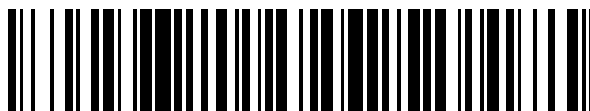


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 134**

51 Int. Cl.:

G01N 31/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2000** **E 00964565 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 1228366**

54 Título: **Sistema indicador tiempo-temperatura integral**

30 Prioridad:

11.10.1999 DK 991450

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.07.2015

73 Titular/es:

KEEP-IT TECHNOLOGIES AS (100.0%)
Strømsveien 323 A
1081 Oslo, NO

72 Inventor/es:

SKJERVOLD, PER, OLAV;
SALBU, BRIT;
HEYERDAHL, PETER, HIERONYMUS y
LIEN, HELGE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 134 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema indicador tiempo-temperatura integral

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a la provisión de un sistema indicador tiempo-temperatura útil para monitorizar la exposición ambiental de productos que sufren cambios progresivos de calidad en respuesta a tales exposiciones. En particular, se proporciona un sistema indicador tiempo-temperatura integral para la monitorización acumulativa de la exposición al tiempo y la temperatura de productos especialmente perecederos.

ANTECEDENTES TÉCNICOS Y TÉCNICA ANTERIOR

- 10 La calidad de los productos alimenticios y otros productos perecederos depende en gran medida de las condiciones de almacenamiento tales como la temperatura y el tiempo de almacenamiento desde la producción o el envasado hasta que el producto llega por último al consumidor final. Los procesos de deterioro son más rápidos cuando la temperatura aumenta, debido a las velocidades incrementadas de las reacciones bioquímicas, y por tanto la calidad de los artículos perecederos disminuye más rápidamente a temperaturas altas que a temperaturas bajas.

- 15 Ejemplos de artículos perecederos que precisan ser almacenados en condiciones tales que no se sobrepase un límite particular de temperatura o al menos no se sobrepase durante más que un periodo de tiempo predeterminado, incluyen productos alimenticios frescos, productos alimenticios refrigerados y productos alimenticios que han sido precocinados o procesados por congelación, irradiación, cocinado parcial, liofilización o tratamiento con vapor. Si tales productos no se almacenan condiciones apropiadas de temperatura, existe entonces un riesgo de propagación de microorganismos que son perniciosos para la salud humana, o de organismos de deterioro. Ejemplos adicionales de productos que pueden precisar ser almacenados en condiciones apropiadas de temperatura son ciertos
20 productos farmacéuticos que podrían deteriorarse en caso contrario.

- En la actualidad se aplica únicamente marcación de fechas para la garantía de la calidad de almacenamiento. Por el hecho de marcar únicamente la fecha, no se proporciona al consumidor u otros información alguna acerca de las condiciones de almacenamiento a las que ha estado expuesto el producto, por lo que los compradores de productos
25 sensibles no pueden determinar si el producto ha sido almacenado en condiciones de temperatura apropiadas durante el tiempo de almacenamiento. El hecho de confiar en la marcación de la fecha como único criterio de calidad presupone que el producto perecedero ha sido almacenado en condiciones apropiadas durante todo el periodo de almacenamiento. El consumidor final no podrá, v.g., determinar si un producto congelado ha sido descongelado durante el transporte y congelado subsiguientemente antes de su puesta a la venta.

- 30 Para mayor seguridad, los fabricantes de productos perecederos utilizan a menudo la marcación de la fecha con un margen de seguridad amplio, por lo que se desechan a menudo productos que en realidad son adecuados todavía para consumo o uso.

- Por tanto, existe un interés continuado en la monitorización del tiempo y la temperatura a los cuales se han visto
35 expuestos los productos sensibles al almacenamiento, v.g. las cadenas de distribución alimentarias desde la fábrica al consumidor.

- Por el suministro de un producto perecedero con un indicador tiempo-temperatura que siga al producto individual desde el envasado a la venta, el productor, el mayorista, el minorista y el consumidor tendrán un mejor control del producto que el que tienen actualmente. Por el uso de un indicador tiempo-temperatura, puede monitorizarse la vida útil real de los productos, lo que significa que puede retrasarse su retirada hasta que el indicador tiempo-temperatura
40 aplicado haya detectado que las condiciones de almacenamiento no han sido apropiadas y/o que el tiempo de almacenamiento recomendado ha sido sobrepasado.

- Los indicadores tiempo-temperatura pueden clasificarse como indicadores de la historia parciales o integrales, dependiendo de su mecanismo de respuesta. Los indicadores de la historia parciales no responderán a no ser que se haya sobrepasado una temperatura umbral, mientras que los indicadores integrales responden
45 independientemente de un umbral de temperatura y proporcionan una respuesta acumulativa a las condiciones de tiempo y almacenamiento a las que se ha visto expuesto el indicador tiempo-temperatura (y por tanto, el producto).

- El documento GB 2.151.784 describe un indicador tiempo-temperatura que comprende una sustancia reaccionante inmovilizada y una movable, estando separadas dichas sustancias reaccionantes por un cierre hermético para evitar el contacto entre las sustancias reaccionantes, y siendo el sistema activable por retirada del cierre hermético, por el
50 que la sustancia reaccionante movable se pone en contacto de una manera dependiente del tiempo y la temperatura con la sustancia reaccionante inmovilizada dando como resultado una señal de reacción visualmente detectable. En una alternativa, la sustancia reaccionante movable es etilenglicol, y la sustancia reaccionante inmovilizada es ácido cromosulfúrico sobre gel de sílice, y en otra alternativa la sustancia reaccionante movable es agua y la sustancia reaccionante inmovilizada es CoCl_2 sobre gel de sílice.

EP 505449 B1 da a conocer un ejemplo de un indicador tiempo-temperatura de historia parcial que comprende un material fusible tal como policaprolactona-triol, alquiléter C₁₋₄ de polietilenglicol y poli(alcohol vinílico), que fluye cuando se sobrepasa un umbral de temperatura dado y se resolidifica cuando se expone a temperaturas inferiores a la misma temperatura. El material fusible fluye en un sustrato y un sistema indicador produce un cambio físicamente detectable en el sustrato cuando el material fusible fluye en su interior.

Los indicadores tiempo-temperatura de historia parciales tales como el arriba descrito no proporcionan una medida directa de la historia tiempo-temperatura. Esto es de la mayor importancia, dado que la degradación de los productos perecederos depende de la exposición temporal a temperaturas particulares. Por ejemplo, un alimento expuesto durante cierto periodo de tiempo a una temperatura puede degradarse en el mismo grado si se expone durante un tiempo más breve a una temperatura superior. Por tanto, existen varias ventajas en la utilización de indicadores tiempo-temperatura integrales.

No obstante, existen varios requisitos generales que debe cumplir un indicador tiempo-temperatura integral. Éstos incluyen que el indicador proporcione una respuesta continua y acumulativa a tiempo y temperatura, y que la respuesta a tiempo y temperatura se genere gradualmente y sea función a la vez de tiempo y temperatura. La respuesta a tiempo temperatura debería ser irreversible con objeto de evitar que indicador tiempo-temperatura se reajuste. Preferiblemente, aquélla debería ser capaz también de indicar la historia tiempo-temperatura dentro de un intervalo de temperatura amplio.

Adicionalmente, el indicador debería, en conjunción con un producto perecedero, exhibir el estado real de este producto y v.g. reflejar las condiciones de almacenamiento a las que se ha visto expuesto el producto, y poder demostrar si un producto congelado ha sido descongelado durante cierto periodo de tiempo. El mismo debería activarse también convenientemente de tal modo que el almacenamiento previo a la utilización del indicador no constituya un problema, y la respuesta a tiempo y temperatura debería darse de una manera interpretable visual y fácilmente. Por último, pero no por ello menos importante, el indicador debería ser no tóxico y no plantear amenaza alguna para la salud humana.

Conforme a la presente invención, se proporciona ahora un indicador tiempo-temperatura integral que satisface la totalidad de los requerimientos arriba mencionados. La respuesta dada por el indicador tiempo-temperatura conforme a la invención es leída fácilmente por el ojo humano y, en asociación con un producto, proporciona una medida de las condiciones de almacenamiento a las que se ha visto expuesto el producto, dando una respuesta acumulativa a la exposición tiempo-temperatura.

SUMARIO DE LA INVENCION

Conforme a ello, la invención se refiere en un primer aspecto a un sistema indicador tiempo-temperatura integral que es capaz de exhibir una reacción química dependiente del tiempo y la temperatura y visualmente detectable como se define en la reivindicación 1.

En un aspecto adicional, se proporciona también un método para monitorización de la historia tiempo-temperatura de un producto como se define en la reivindicación 23.

En otro aspecto adicional, la invención se refiere a un método para producir un sistema indicador tiempo-temperatura integral como se define la reivindicación 27.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Así, en un aspecto el presente sistema contempla un sistema indicador tiempo-temperatura integral que escapa de exhibir una reacción química dependiente del tiempo y la temperatura y visualmente detectable.

El sistema comprende, como se ha mencionado arriba, al menos una sustancia reaccionante inmovilizada y al menos una sustancia reaccionante movable, en donde las sustancias reaccionantes están contenidas en compartimientos adyacentes separados. Las sustancias reaccionantes están separadas inicialmente por un cierre hermético a fin de evitar el contacto entre las sustancias reaccionantes. La tasa de movilidad de la sustancia reaccionante movable es dependiente del tiempo y la temperatura y el sistema puede activarse por retirada o rotura del cierre hermético entre los compartimientos, con lo cual la sustancia reaccionante movable se pone en contacto, de una manera dependiente del tiempo y la temperatura con la sustancia reaccionante inmovilizada, dando como resultado una señal de reacción visualmente detectable que indica la historia tiempo-temperatura.

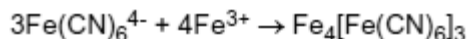
En una realización útil del sistema conforme a la invención, las sustancias reaccionantes son compuestos metálicos del grupo de metales de transición (IB - VIII B), compuestos metálicos de los grupos IIIA, IVA y VA en la tabla periódica, tales como iones del grupo constituido por Fe, Mn y Al o metales de los elementos de las tierras raras (lantánidos).

Las sustancias reaccionantes pueden ser también un compuesto que reacciona con los metales o que se combina con los metales.

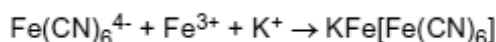
La reacción química entre las sustancias reaccionantes puede dar como resultado un proceso rédox y/o la formación de v.g. un complejo, un quelato y un compuesto con solubilidad baja (precipitado).

- En una realización actualmente preferida de la invención como se describe en esta memoria, la sustancia reaccionante móvil es $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, pero se contempla también el uso de Fe^{3+} como sustancia reaccionante móvil. El ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ puede derivarse por ejemplo de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ y el ion Fe^{3+} puede proceder por ejemplo de FeCl_3 .

Cuando se utiliza la sustancia reaccionante química móvil actualmente preferida, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, en el sistema, se forma un compuesto fuertemente coloreado en azul cuando la sustancia reaccionante inmovilizada es Fe^{3+} . El compuesto coloreado en azul tiene solubilidad baja y se forma por la reacción:



- Asimismo, puede formarse por las sustancias reaccionantes un complejo fuertemente coloreado en azul por la reacción:



- Las dos reacciones anteriores son sustancialmente irreversibles, y ninguna de las sustancias reaccionantes mencionadas o los productos formados son tóxicos para la salud humana y por tanto no representan riesgo alguno para los consumidores.

- El material para inmovilización de la sustancia reaccionante puede ser por ejemplo un gel basado en un hidrocoloide, tal como un alginato, un carragenano, un agar, una pectina, un almidón, una goma, una celulosa, una proteína u otros polímeros orgánicos que tengan grupos funcionales reactivos. La concentración del hidrocoloide en el gel está comprendida ventajosamente en el intervalo de 0,1 a 20% tal como en el intervalo de 0,1 a 2% en peso. El gel puede comprender adicionalmente un alcohol tal como glicerol. Antes de la activación del sistema, la sustancia reaccionante inmovilizada está presente típicamente en una concentración comprendida entre 0,01 y 1M, tal como aproximadamente 0,1M. La inmovilización de la sustancia reaccionante se realiza típicamente añadiendo lentamente una solución de FeCl_3 0,1 M a una mezcla que comprende alginato, glicerol y agua, mientras se agita enérgicamente. Sin embargo, está también dentro del alcance de la invención utilizar una materia polimérica particulada tal como una resina como material para inmovilización, por ejemplo una resina cambiadora de cationes o aniones.

Antes de la activación del sistema indicador tiempo-temperatura, la sustancia reaccionante móvil está presente en el sistema a una concentración comprendida en el intervalo de 0,01 a 1M, tal como aproximadamente 0,1 M, en una mezcla que comprende alginato, glicerol y agua.

- El sistema indicador tiempo-temperatura conforme a la invención puede ser ventajosamente un sistema en el que las sustancias reaccionantes están contenidas en un elemento cilíndrico constituido por dos compartimientos separados por un cierre hermético. Un elemento cilíndrico de este tipo puede estar hecho de diferentes materiales tales como vidrio y materiales polímeros. Un material polímero de este tipo puede ser por ejemplo polietileno. El cierre hermético entre los dos compartimientos puede proveerse por doblado el elemento cilíndrico para ocluir la transición entre los compartimientos, o puede proveerse por una barrera tal como un film delgado de polímero. La barrera puede proveerse también por medio de un material tal como v.g. una cera, que es sólida dentro de cierto intervalo de temperatura, pero que fluye cuando se sobrepasa una temperatura umbral dada.

- El sistema se activa típicamente por rotura o retirada del cierre hermético entre los dos compartimientos que contienen las sustancias reaccionantes. La rotura puede realizarse por ejemplo por exposición del cierre hermético a tensión mecánica, irradiación o calor.

- No obstante, se contempla también que las sustancias reaccionantes pueden estar contenidas en un elemento portador en forma de disco que comprende una porción central que contiene una sustancia reaccionante y una porción periférica que contiene la otra sustancia reaccionante. El elemento portador en forma de disco puede estar hecho por ejemplo de un polímero en que una parte del elemento portador es un gel en el que está inmovilizada una sustancia reaccionante. Adicionalmente, un sistema en el que las sustancias reaccionantes están contenidas en un elemento en forma de tira rectangular está también dentro del alcance de la invención. Un elemento en forma de tira de este tipo está hecho convenientemente de un material celulósico o polímero.

- El sistema conforme a la invención es capaz de indicar la historia tiempo-temperatura dentro de un intervalo de temperatura que tiene una diferencia entre el límite superior y el inferior que es como máximo 50 °C, preferiblemente en el intervalo de temperatura de -20°C a 30 °C, tal como en el intervalo de -20 °C a 4 °C. Sin embargo, el sistema

conforme a la invención es capaz también de indicar la historia tiempo-temperatura en el intervalo de temperatura de 30 °C a 90 °C.

- En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para monitorizar la historia tiempo-temperatura de un producto, que comprende definir una historia típica tiempo-temperatura para el producto que da como resultado un cambio deseado o no deseado del producto, construir un sistema conforme a la invención que, cuando se somete a dicha historia típica tiempo-temperatura, proporciona una señal de reacción visualmente detectable que indica que el cambio deseado o no deseado del producto es inminente, asociar el producto con el sistema así construido, activar el sistema y seguir la señal de reacción visualmente detectable durante el almacenamiento del producto.
- 10 Productos de este tipo incluyen por ejemplo productos alimenticios, productos químicos, productos farmacéuticos, cosméticos o materiales biológicos. Típicamente, tales productos alimenticios son productos frescos, congelados, conservados o deshidratados, y los materiales biológicos típicos son productos como, por ejemplo, reactivos de diagnóstico, plantas, semillas y semen.
- 15 Está también dentro del alcance de la invención que el sistema arriba indicado puede estar asociado con un envase para los productos arriba descritos. Envases típicos son, por ejemplo, botes, bandejas, bolsas y frascos. La asociación del sistema con tales envases puede proporcionarse por medio de una capa adhesiva en el sistema por la cual el sistema será sustancialmente inamovible cuando está asociado con el envase. La asociación del sistema al envase puede construirse de tal manera que si el sistema se intenta separar del envase con el cual está asociado, el mismo se romperá o se destruirá. De este modo puede evitarse que el sistema sea objeto de abuso.
- 20 En otro aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para producir un sistema conforme a la invención, que comprende seleccionar al menos dos sustancias reaccionantes que, cuando se ponen en contacto, proporcionan una reacción química visualmente detectable, inmovilizar una de las sustancias reaccionantes en un gel de hidrocoloide que permite que la otra sustancia reaccionante se vuelva movible, confinar la sustancia reaccionante movible y el medio que contiene la sustancia reaccionante inmovilizada en compartimientos adyacentes separados por cierre hermético que puede romperse.
- 25

Un envase asociado con un sistema está provisto también de acuerdo con la invención, en el que el sistema está asociado con una superficie interior o exterior del envase o en el que el sistema está integrado en el material del envase. El sistema puede estar asociado por ejemplo con la superficie interior de un film de polímero utilizado para envolver carne fresca, o el sistema puede estar integrado por ejemplo en un envase para alimentos tal como una bandeja para empaquetado de carne o un envase de leche.

30

La invención se describirá a continuación a modo de ilustración en los ejemplos no limitantes que siguen.

K₄EJEMPLO 1

Preparación de la sustancia reaccionante movible y la inmovilizada

La sustancia reaccionante movible es una solución 0,1M de K₄Fe(CN)₆ en una mezcla de 0,64% (p/p) alginato, 47,29% (p/p) glicerol, y 52,06% (p/p) agua.

35

La sustancia reaccionante inmovilizada se prepara añadiendo lentamente una solución 0,1 M de FeCl₃ en una mezcla de 47% (p/p) glicerol y 53% (p/p) agua a una mezcla de 0,64% (p/p) alginato, 47,29% glicerol y 52,06% (p/p) agua. La cantidad de solución 0,1 M de FeCl₃ es 17% (p/p) del peso final. La mezcladura se realiza a la temperatura ambiente agitando enérgicamente. Por este método, se obtiene un líquido viscoso en el que grumos pequeños de gel que contienen Fe³⁺ están dispersados uniformemente.

40

EJEMPLO 2

Indicador tiempo-temperatura preparado como una ampolla

Para preparar un indicador tiempo-temperatura como una ampolla, se aplicaron dos cilindros transparentes hechos de poliestireno, cerrado cada uno de ellos por un extremo. Uno de los cilindros (número 1) era capaz de adaptarse en el otro cilindro (número 2) por tener un diámetro exterior que era igual al diámetro interior del cilindro número 2.

45

La sustancia reaccionante movible se preparó como se describe en el Ejemplo 1 y contenía K₄Fe(CN)₆ a una concentración de 0,1 M. La sustancia reaccionante movible se transfirió al cilindro número 1.

La sustancia reaccionante inmovilizada que contenía iones Fe³⁺ inmovilizados en el gel de alginato se preparó como se describe en el Ejemplo 1 y se transfirió subsiguientemente al cilindro número 2.

50 Los dos cilindros se ensamblaron presionando suavemente uno contra otro, evitando cuidadosamente la formación de burbujas de aire en los cilindros, y este modo se inició la reacción química.

El indicador tiempo-temperatura se incubó y se inspeccionó regularmente respecto a coloración del gel. La sustancia reaccionante móvil, los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, se difundió desde el líquido al gel, donde reaccionó con los iones Fe^{3+} inmovilizados en el mismo, lo que se visualizó por la coloración azul intensa que adquirió el gel. La magnitud de la coloración era una indicación de la exposición a la vez al tiempo y a la temperatura, correspondiendo a una reacción de primer orden.

EJEMPLO 3

Desarrollo de color en función del tiempo a 4 °C en un indicador tiempo-temperatura en forma de tira

Se preparó un indicador tiempo-temperatura como una tira en la que las sustancias reaccionantes se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 anterior.

- 10 Se monitorizó el desarrollo de color en la parte del indicador tiempo-temperatura en forma de tira que contenía el ion Fe^{3+} inmovilizado. El desarrollo de color se midió en porcentajes como la longitud de la zona coloreada fuertemente en azul comparada con la longitud total de la parte del indicador tiempo-temperatura que contenía la sustancia reaccionante inmovilizada. El indicador tiempo-temperatura se mantuvo a una temperatura constante de 4 °C durante 76 días.
- 15 Los resultados del experimento anterior se presentan en la Tabla 3.1 siguiente.

TABLA 3.1

Días	Desarrollo de color (%)
0	0
19	50
38	75
57	88
76	93

Por los resultados anteriores, es evidente que el indicador tiempo-temperatura responde bien a la exposición durante cierto tiempo a una temperatura constante.

EJEMPLO 4

Desarrollo de color en función del tiempo a 4 °C y -20 °C

Se prepararon dos indicadores tiempo-temperatura idénticos como se describe en el Ejemplo 3 anterior, y se midió el desarrollo de color a 4 °C y -20 °C, respectivamente.

Los resultados de este experimento se presentan en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1

Días	Desarrollo de color a +4°C (%)	Desarrollo de color a -20°C (%)
0	0	0
10.9	50	8
21.8	74	15
32.7	86	22
43.6	92	28

Como puede verse por los resultados anteriores, el desarrollo de color no sólo es dependiente del tiempo, sino también de la temperatura. Después de 43,6 días, 92% de la tira mantenida a 4 °C estaba coloreado en azul, mientras que sólo 28% de la tira mantenida a -20 °C tenía color azul.

- 5 Había una correlación inversa entre la velocidad de difusión de la sustancia reaccionante movable y la temperatura ambiente. Cuanto más baja era la temperatura, la sustancia reaccionante movable se desplazaba más lentamente y por tanto el indicador tiempo-temperatura se coloreaba en azul con mayor lentitud. Esto mejora la reproducibilidad y por tanto la predictibilidad de la respuesta.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema indicador tiempo-temperatura integral y no tóxico que exhibe una reacción química sustancialmente irreversible, dependiente del tiempo y la temperatura y visualmente detectable, comprendiendo el sistema al menos una sustancia reaccionante inmovilizada y al menos una sustancia reaccionante móvil, siendo al menos una de dichas sustancias reaccionantes inmovilizada y móvil un compuesto metálico, estando inmovilizada dicha sustancia reaccionante inmovilizada en un gel de hidrocoloide, estando contenidas dichas sustancias reaccionantes en compartimientos adyacentes separados, y estando separadas inicialmente dichas al menos una sustancia reaccionante inmovilizada y al menos una sustancia reaccionante móvil por un cierre hermético a fin de evitar el contacto entre las sustancias reaccionantes.
2. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es de un metal de los Grupos de metales de transición IB-VIII B, un compuesto metálico de un metal de los Grupos IIIA, IVA o VA o un compuesto metálico de un elemento del Grupo de elementos de las tierras raras de la Tabla Periódica de los elementos (lantánidos).
3. Un sistema conforme a la reivindicación 2, en el que el compuesto metálico es un ion seleccionado del grupo constituido por Fe, Al y Mn.
4. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la sustancia reaccionante móvil es $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.
5. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la sustancia reaccionante móvil es Fe^{3+} .
6. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la reacción química entre las sustancias reaccionantes es un proceso redox y/o se selecciona del grupo constituido por una formación de complejo, una formación de quelato y una precipitación.
7. Un sistema conforme a la reivindicación 6, en el que el complejo se forma por al menos una de las reacciones químicas siguientes:

$$3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$$
8. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la reacción química es detectable visualmente por un cambio de color.
9. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que el hidrocoloide se selecciona del grupo constituido por un alginato, un carragenano, un agar, una pectina, un almidón, una goma, una celulosa y una proteína.
10. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la concentración del hidrocoloide en el gel está comprendida en el intervalo de 0,1 a 20% en peso.
11. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que el gel comprende un alcohol.
12. Un sistema conforme a la reivindicación 11, en el que el alcohol es glicerol.
13. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la sustancia reaccionante inmovilizada antes de la activación del sistema está presente a una concentración comprendida en el intervalo de 0,01 a 1M.
14. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la sustancia reaccionante móvil antes de la activación del sistema está presente en una concentración comprendida en el intervalo de 0,01 a 1M.
15. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en que las sustancias reaccionantes están contenidas en un elemento cilíndrico constituido por dos compartimientos separados por dicho cierre hermético.
16. Un sistema conforme a la reivindicación 15, en el que el elemento cilíndrico está hecho de un material seleccionado del grupo constituido por un vidrio y un material polímero.
17. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que las sustancias reaccionantes están contenidas en un elemento portador en forma de disco que comprende la porción central que contiene una sustancia reaccionante y una porción periférica que contiene la otra sustancia reaccionante.
18. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que las sustancias reaccionantes están contenidas en un elemento en forma de tira.

19. Un sistema informe a la reivindicación 1, en el que el sistema indica la historia tiempo-temperatura dentro de un intervalo de temperatura que tiene una diferencia entre el límite superior y el inferior que es como máximo 50 °C.
- 5 20. Un sistema conforme a la reivindicación 19, en el que el sistema indica la historia tiempo-temperatura en un intervalo de temperatura de -20 °C a 30 °C.
21. Un sistema conforme a la reivindicación 20, en el que el intervalo de temperatura es de -20 °C a 4 °C.
22. Un sistema conforme a la reivindicación 1, capaz de indicar la historia tiempo-temperatura en el intervalo de temperatura de 30 °C a 90 °C.
- 10 23. Un método para monitorizar la historia tiempo-temperatura de un producto, que comprende definir una historia típica tiempo-temperatura para dicho producto que da como resultado un cambio deseado o indeseado del producto, construir un sistema conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1-22 que, cuando se somete a dicha historia típica tiempo-temperatura, proporciona una señal de reacción visualmente detectable y sustancialmente irreversible que indica que el cambio deseado o indeseado del producto es inminente, asociar el producto con el sistema así construido, activar el sistema y seguir la señal de reacción visualmente detectable durante el
15 almacenamiento del producto.
24. Un método conforme a la reivindicación 23, el que el producto se selecciona del grupo constituido por un producto alimenticio, un producto químico, un producto farmacéutico, un cosmético y un material biológico.
25. Un método conforme a la reivindicación 24, en que el producto es un producto alimenticio seleccionado del grupo constituido por un producto alimenticio fresco, congelado, conservado y deshidratado.
- 20 26. Un método conforme a la reivindicación 25, en el que el sistema puede estar unido a un envase para el producto.
27. Un método para producir un sistema como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-22, que comprende seleccionar al menos dos sustancias reaccionantes, en el que al menos una de dichas sustancias reaccionantes es un compuesto metálico que, cuando se ponen en contacto, proporcionan una reacción química visualmente detectable y sustancialmente irreversible, inmovilizar una de dichas sustancias reaccionantes en un gel de hidrocoloide, y confinar la sustancia reaccionante móvil y el medio que contiene la sustancia reaccionante inmovilizada en compartimientos adyacentes separados un cierre hermético amovible.
- 25 28. Una combinación del sistema de la reivindicación 1 con un envase de almacenamiento de un producto perecedero.
- 30 29. La combinación de la reivindicación 28, en la que el sistema está unido a una superficie interior o exterior del envase.
30. La combinación de la reivindicación 28, en la que el sistema está integrado en un material de envasado del envase.
- 35 31. Un sistema conforme a la reivindicación 13, en el que la sustancia reaccionante inmovilizada antes de la activación del sistema está presente a una concentración de aproximadamente 0,1 M.
32. Un sistema conforme a la reivindicación 14, el que la sustancia reaccionante móvil antes de la activación del sistema está presente a una concentración de aproximadamente 0,1 M.
33. El sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la tasa de movilidad de la sustancia reaccionante móvil es dependiente de tiempo y temperatura.
- 40 34. Un sistema conforme a la reivindicación 1, en el que la concentración del hidrocoloide en el gel está comprendida en el intervalo de 0,1 a 2% en peso.