

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 12758

⑤4 Procédés et dispositifs pour détecter les processus de décongélation, même temporaires.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. 3). G 01 K 11/06, 11/12; G 01 N 33/00.

⑫2 Date de dépôt..... 9 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Italie, 8 juin 1979, n° 23388 A/79.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

⑦1 Déposant : SALA Franco, résidant en Italie.

⑦2 Invention de : Franco Sala.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé et des dispositifs permettant de signaler la décongé-
lation, même temporaire, des produits qui doivent
être conservés à des températures inférieures à 0°C.
5 De nombreux produits, par exemple dans les domaines
de l'alimentation, de la chimie et de la pharmacie,
doivent être conservés à basse température. Une
décongélation éventuelle, même si elle est accidentel-
le et temporaire, peut endommager ces produits ou en
10 modifier les caractères sans que le consommateur en
soit averti car l'apparence extérieure, si les pro-
duits sont ultérieurement recongelés, peut rester
inchangée.

Si l'on considère les conséquences possi-
15 bles de l'emploi des produits endommagés, on comprend
bien l'utilité d'un procédé et/ou de dispositifs ca-
pables de signaler s'il s'est produit une décongélation,
même temporaire, de manière irréversible, et par des
indications faciles à détecter et à comprendre par
20 n'importe qui.

Dans le cas particulier des produits ali-
mentaires, comme les aliments congelés, lesdits mo-
yens, outre qu'ils doivent donner des indications
sûres et immédiatement détectables, doivent être
25 extrêmement peu coûteux, de manière à permettre
également leur application à des produits de grande
consommation sans affecter les coûts de production.

On dispose de moyens permettant de signa-
ler lorsqu'un produit congelé est porté à des tempé-
30 ratures supérieures à celle qui est prescrite,
mais ces moyens sont peu efficaces car ou bien ils
ont une action tellement rapide qu'ils détectent
également les variations de température intervenues
pendant une durée tellement courte qu'elles n'af-
35 fectent pas de produit, ou bien ils donnent des in-

dications difficilement intelligibles, en ce qu'ils se fondent sur une relation continue entre la température d'exposition et la durée du maintien à cette température, sans fournir de signaux véritablement efficaces quant aux modifications qu'a subies le produit.

Si l'on se réfère toujours, à titre d'exemple, au cas particulier des aliments congelés, il faut noter que pour conserver parfaitement le produit, la continuité ininterrompue de ce qu'on appelle la "chaîne du froid" est essentielle.

En fait, des études récentes ont prouvé qu'une température de référence insuffisante ou des variations occasionnelles et répétées de température font apparaître des phénomènes de recristallisation de l'eau présente dans les cellules du produit, provoquant le développement ultérieur de cristaux de plus en plus grands qui peuvent causer une rupture des cellules elles-mêmes, permettant aux substrats et aux enzymes d'entrer en contact les uns avec les autres, produisant ainsi les altérations que le froid empêchait. Comme le froid n'arrête pas l'activité enzymatique, mais la ralentit simplement, il est évident qu'une augmentation, même partielle, de température, en particulier si elle est fréquente, peut faire surgir des conditions susceptibles de détériorer la qualité du produit.

Par ailleurs, le produit congelé possède un certain degré d'inertie thermique due aux unités réfrigérées stockées, et à la masse, et il est également protégé contre des variations soudaines de température du milieu.

Ladite protection est conférée par l'isolation que procure l'emballage, si bien que même si le produit est gardé à une température inappropriée

pendant de très courtes périodes (comme cela peut être le cas, par exemple, dans les opérations de transport), ce fait n'affectera pas sa qualité.

5 D'où la nécessité d'un dispositif de signalisation de la décongélation qui ne signale pas immédiatement une variation extérieure de température, mais qui soit plutôt sensible, dans une certaine mesure, au cycle de vie du produit congelé de l'intérieur de l'emballage, et enregistre, non pas
10 la moindre légère augmentation de température, mais plutôt la quantité totale des variations répétées de température ou des longues périodes marquées par une température inappropriée.

15 Le dispositif de détection doit donc être muni d'un "décalage temporel" pouvant être choisi, en outre autres facteurs, prenant en compte l'occurrence possible des changements de température légers et soudains que même la meilleure chaîne de froid ne peut permettre d'éviter.

20 A cet effet, la présente invention fournit un procédé et les dispositifs appropriés pour détecter et signaler les moments où les produits qui doivent être conservés à basse température peuvent se trouver, même temporairement, à une température inappropriée.
25

L'un des caractères essentiels de l'invention est l'exploitation des caractéristiques physico-chimiques d'une solution aqueuse saline, dont le point eutectique fournit la température d'étalonnage
30 du dispositif selon l'invention. En fait, on applique le principe selon lequel, à une température inférieure au point eutectique, une solution aqueuse saline est entièrement à l'état solide (c'est-à-dire glace + sel solide).

35 On utilise cette température, qui diffère

pour chaque solution ou mélange de solution choisie, comme température d'étalonnage du dispositif.

Si l'on examine le diagramme de congélation d'une solution aqueuse saline (figure 8), on note
5 que, si l'on prend une solution aqueuse ayant un pourcentage pondéral C_b de sel par exemple, en abaissant la température de t_a à t_b , la solution ne se congèle pas avant le point B. Lorsque le point B est atteint, si la température extérieure est inférieure à t_b , une
10 certaine quantité de glace commence à se séparer de la solution, ce processus aboutissant à une augmentation de la concentration de la solution saline. Ceci se produit aussi longtemps que, une fois que la température de la solution entière a atteint t_e , presque toute l'eau s'est séparée de la glace et tout le
15 sel s'est cristallisé.

Au point E de la courbe (point eutectique), on observe la coexistence de proportions égales d'eau, de glace et de sel solide. En-dessous du point E,
20 ne coexistent que la glace et le sel solide (eutectique solide). La partie hachurée de la figure 8 montre la zone où la solution et la glace se forment en même temps.

La partie pointillée montre la zone où la
25 glace et l'eutectique solide coexistent.

La partie contenue entre le diaphragme et l'ordonnée t_e montre la zone où la solution et le sel sont simultanément présents.

On trouvera au tableau A une liste de quelques solutions salines possibles avec leurs points
30 eutectiques respectifs.

En utilisant les caractéristiques des solutions aqueuses salines mentionnées ci-dessus, on fournit une combinaison d'une solution aqueuse saline
35 ayant un point eutectique connu (PE), avec un agent

de détection colorant, traité convenablement de manière qu'il ne se dissolve pas dans la solution liquide avant qu'une durée pré-déterminée se soit écoulée. Avant la congélation on interpose un
5 diaphragme entre la solution et l'agent colorant, ce qui les empêche d'entrer en contact l'un avec l'autre.

Au cours de la baisse de température en-dessous de 0°, le diaphragme est cassé ou enlevé
10 par l'effet de l'augmentation de volume de l'eau séparant du sel présent dans la solution mais, grâce à l'état solide dans lequel se trouve la solution elle-même, dès que celle-ci atteint et dépasse la température correspondant au PE, on observe qu'il n'y a
15 pas mélange entre la solution et l'agent colorant.

Si l'on a un temps de séjour à une température supérieure au PE, la solution se dissout et touche l'agent colorant, si bien qu'au bout d'une période de temps prédéterminée due au traitement que
20 l'agent colorant a subi, la solution se colore et garde la couleur prise, de façon permanente, même lorsqu'il se produit un processus ultérieur de recongélation.

Il faut noter que les mots "septum" ou
25 "diaphragme" mentionnée dans la description se réfèrent à tout moyen qui, sous l'action de l'augmentation de volume de la solution aqueuse saline est susceptible de se briser, de se déchirer, de se trouer ou d'être poussé en-dehors de son emplacement.

La présente invention, et en particulier
30 les dispositifs permettant de mettre ce procédé en pratique, seront maintenant décrits en détail, simplement au moyen d'un exemple non limitatif, en se référant particulièrement aux figures ci-jointes où :

35 la figure 1 représente la coupe d'un dis-

positif permettant de réaliser le processus selon l'invention, où la solution et l'agent colorant, tous deux contenus dans un récipient rigide, sont maintenus séparés par un septum cassable.

5 La figure 2 représente la coupe d'un dispositif permettant de réaliser le processus selon l'invention où l'agent colorant est contenu dans un récipient cassable plongé dans la solution.

10 La figure 3 représente la coupe d'un dispositif permettant de réaliser le processus selon l'invention, où la solution et l'agent colorant sont maintenus séparés par un septum amovible.

15 La figure 4 représente la coupe d'un dispositif permettant de réaliser le processus selon l'invention, où l'on utilise un élément de séparation susceptible d'être percé.

20 La figure 5 représente la coupe de plusieurs dispositifs permettant de réaliser le procédé selon l'invention, rassemblés et étalonnés pour différentes températures de décongélation.

La figure 6 représente le plan d'un mode de réalisation particulier mis au point comme dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'invention.

25 La figure 7 représente une coupe verticale du dispositif de la figure 6, une fois ouvert.

La figure 8 représente le diagramme de congélation d'une solution aqueuse saline.

30 Si l'on se réfère à la figure 1, une solution aqueuse saline 4, de concentration appropriée, est contenue dans un récipient rigide constitué d'un matériau non déformable, non toxique, résistant aux basses températures, comme le polystyrène.

35 Le récipient 1 est hermétiquement fermé par un couvercle 2, fait d'une matière rigide transparente, par exemple du polystyrène du type cristallin.

La solution aqueuse est séparée de l'agent colorant 5 par une paroi 3 faite d'une matière fragile, par exemple d'une feuille de pellicule de verre (septum cassable).

5 Tandis que la solution saline occupe tout l'espace disponible, cela n'est pas le cas de l'agent colorant (par exemple un colorant alimentaire convenablement emballé) ce qui permet à la solution aqueuse (qui a augmenté de volume au cours du processus de
10 congélation et de surgélation) d'exercer une pression sur le diaphragme jusqu'à ce qu'elle le casse.

Il est préférable de traiter l'agent détecteur colorant au moyen de techniques dérivées de
15 procédés de micro-encapsulation ou de procédés analogues, afin qu'il prenne une apparence granuleuse. Chaque granule est recouvert par une membrane, dont la nature chimique et l'épaisseur permettent le contact entre l'agent colorant et la solution aqueuse saline choisie, à l'état liquide, mais seulement après
20 qu'un intervalle de temps prédéterminé se soit écoulé. Ledit intervalle de temps est directement proportionnel à l'épaisseur de la membrane et à la taille des granules et inversement proportionnel à la température à laquelle se produit le contact entre la solution aqueuse de sel physiologique liquide et l'agent de détection granuleux, et est appelé "décalage temporel".
25

Ainsi, au cours du cycle de congélation, la solution, après avoir brisé le diaphragme, vient en
30 contact avec l'agent colorant mais, soit parce qu'elle se solifie rapidement, soit à cause de la présence de la membrane protectrice, elle ne se colore pas.

Dans le cas de la décongélation, au bout d'une période convenable que l'on peut prédéterminer,
35 la solution dissout la membrane qui enveloppe les

granules et se colore de façon irréversible ; ce fait peut être détecté même dans le cas d'une recongélation ultérieure, car la solution préalablement incolore est devenue colorée.

5 La figure 2 représente une variante du dispositif selon l'invention. Elle se compose d'un récipient rigide 6, hermétiquement fermé par un couvercle transparent 7, contenant la solution aqueuse saline 8. L'agent colorant 10, convenablement traité, est contenu dans une capsule fragile qui est brisée par la solution 8 lorsque celle-ci se congèle.

Dans ce cas, le septum cassable mentionné ci-dessus est constitué par la capsule fragile 9.

15 La figure 3 est une autre variante du dispositif selon l'invention.

Dans celle-ci, le récipient se compose d'une capsule 11 constituée d'une matière rigide, remplie de la solution aqueuse saline 12 et munie d'un logement 13 comportant un orifice fermé par un diaphragme à pression 14. Au cours de la congélation, la solution 12, en se dilatant, déplace le diaphragme 14, le retire de son emplacement, rendant possible, au cours d'une décongélation ultérieure, le contact avec l'agent colorant 15 contenu dans le logement.

25 Selon une autre variante (figure 4), la paroi de séparation 16 (septum cassable) peut être faite d'une matière déformable, convenablement étirée, en contact avec des éléments pointus ou coupants 17, et elle peut diviser le récipient 18 en deux compartiments.

30 Lorsque la solution aqueuse saline contenue dans le compartiment supérieur se congèle, son augmentation de volume fait se déchirer la paroi 16, car elle est poussée contre les éléments pointus 17. Ensuite la solution, en cas de décongélation, peut en-

trer en contact (lorsqu'elle est à l'état liquide) avec l'agent colorant contenu dans le compartiment inférieur.

5 Comme on peut noter d'après ce qui précède, les dispositifs permettant de réaliser le processus selon l'invention peuvent être étalonnés selon une température prédéterminée (par exemple au voisinage immédiat de la température limite d'un produit donné) selon le type de solution aqueuse saline employée, la-
10 dite température correspondant au point eutectique de la solution elle-même.

Cependant, il est également possible de combiner deux ou plusieurs dispositifs, dont chacun possède sa solution particulière différente de celle
15 des autres, à des agents colorés de couleur différente et étalonnés pour différentes températures. En outre, on peut combiner deux ou plusieurs dispositifs contenant la même solution saline mais avec différents agents colorants traités d'une manière
20 différente, si bien que la coloration est conférée après différentes périodes de maintien à des températures supérieures à la température d'étalonnage.

L'une de ces versions du dispositif (figure 5) fournit l'enveloppe extérieure 19 subdivisée en plusieurs compartiments indépendants dont chacun possède son propre agent colorant 20, séparée par un septum cassable 21 de la solution 22, qui peut également être différente. Ainsi le dispositif selon l'invention pourra signaler différents degrés de dé-
25 congélation, ou le maintien à des températures trop élevées à différentes périodes. Une version simplifiée de ce dispositif multiple, permettant de détecter différentes durées de maintien à une température supérieure à la température d'étalonnage, peut consister
30 en une enveloppe rigide identique à celle qui est dé-
35

crite dans la figure 1, munie d'un septum cassable séparant la solution aqueuse saline de l'agent colorant détecteur.

5 Ce dernier est constitué d'un mélange de deux ou plusieurs agents colorants différents, dont chacun a été traité de manière à donner une couleur à la solution liquide avec laquelle il peut entrer en contact, au bout de différentes périodes de temps.

10 Les différents agents colorants peuvent également être emballés dans un ou plusieurs éléments constitués de couches consécutives, si bien qu'ils peuvent se dissoudre l'un après l'autre, mais avec des délais de plus en plus importants.

15 Il faut noter que l'une des principales caractéristiques de l'invention tient à ce que les granules de l'agent colorant sont revêtus d'une membrane qui retarde leur fusion dans une solution aqueuse saline.

20 L'avantage que présente cette caractéristique est double, tout d'abord elle permet d'éviter les inconvénients dus au fait que, selon la concentration, dans l'intervalle compris entre le point de congélation et le point eutectique d'une solution saline, il reste une solution liquide qui, lorsqu'elle
25 entre en contact avec l'agent colorant, peut faire changer de couleur l'agent détectant.

30 En second lieu, comme à chaque période (même si elle est courte) de maintien du dispositif à une température supérieure à celle qui est escomptée, correspond une diminution du décalage temporel, il s'ensuit que les dispositifs selon l'invention mémorisent les modifications soudaines possibles de température, réduisant de plus en plus la marge de délai pour laquelle le dispositif a été étalonné, jus-
35

qu'à ce que se produise la coloration irréversible. Ce phénomène se produit parce que la solution à l'état liquide attaque les granules contenant l'agent colorant chaque fois qu'elle est en contact avec eux, et cesse de le faire lorsqu'elle revient à son état solide antérieur.

Après ces attaques plus ou moins prolongées, on atteint un point où l'agent colorant commence à diffuser, et où l'agent détecteur commence à changer de couleur.

Ledit phénomène se produit au moment même où le décalage temporel se termine, et est très important car, bien que des augmentations de température courtes et isolées puissent ne pas affecter ni endommager le produit, elles peuvent être nuisibles si elles sont répétées. Afin de rendre possible l'exposition du produit à des températures supérieures aux températures habituelles de conservation pour de très courtes périodes sans affecter le produit lui-même de façon significative (par exemple lorsqu'un consommateur prend un aliment congelé dans le réfrigérateur, afin de l'estimer avant de l'acheter), on peut prévoir d'introduire un "décalage temporel" au cours duquel la solution liquide saline et l'agent colorant ne commencent pas à interagir.

Pour mieux comprendre ce qui précède, on trouvera ci-dessous un exemple non limitatif d'une application du procédé selon l'invention.

Le dispositif employé dans l'exemple décrit ci-dessous est spécialement conçu pour les aliments congelés.

EXEMPLE

Le dispositif que montre la figure 6 et que l'on emploie pour l'expérience se compose d'un récipient 23 ayant la forme d'un parallépipède rectangle avec une base de 22 mm et une hauteur de 8,8 mm.

Ledit récipient 23 est constitué d'une base 24 fermée par un couvercle 25 que l'on peut insérer par pression (figure 7).

5 Les bords de la base 24 et du couvercle 25 ont une forme telle qu'ils s'adaptent les uns aux autres. Au fond de la base on trouve un logement carré 28 de 0,5 mm de côté et de 0,2 mm de profondeur, une petite marche (31) étant ménagée, avec un côté mesurant 15,40 mm.

10 Les parois du logement sont équidistantes des parois internes 27 du couvercle afin de favoriser une diffusion bien échelonnée de l'agent colorant dans toute la solution.

15 Le couvercle possède une partie centrale circulaire 29, faisant saillie vers l'intérieur, ayant des côtés à facettes obliques 30.

20 L'épaisseur de la partie 29 est étudiée de telle manière que la poche de gaz qui se forme lorsque la solution liquide pénètre dans le logement de l'agent détecteur, se répande autour de la base du couvercle de façon aussi homogène que possible, et que les côtés à facettes empêchent de voir les caractéristiques particulières à l'intérieur du dispositif (avant l'emploi et après dissolution de la solution).

25 Les bords intérieurs du couvercle sont arrondis, de manière à favoriser une meilleure dispersion de la poche de gaz.

30 Le septum cassable (non montré sur la figure) se compose d'une feuille carrée de pellicule de verre de 0,20 mm de côté et de 0,130 - 0,145 mm d'épaisseur.

On choisit pour le verre une forme carrée parce qu'il se révèle qu'elle est la moins coûteuse.

35 Le septum cassable est collé sur le bord inférieur 26 du couvercle au moyen d'une couche de gomme silicone du type Silastic RTV 734 (marque dépo-

sée).

On obtient ainsi un résultat triple :

5 a) Grâce à la mise en place par pression entre le couvercle et la base il est possible de disposer le diaphragme dans la position désirée, et de laisser un peu de colle pénétrer le long des bords du couvercle et de la base en contact les uns avec les autres, favorisant ainsi l'étanchéité du dispositif ;

10 b) Comme la colle est appliquée à la partie supérieure du diaphragme, elle n'amortit pas la pression de dilatation de la solution qui se congèle et favorise la rupture du verre.

15 c) Le diaphragme est non seulement collé, mais serré entre la base et le couvercle, rendant ainsi cette rupture plus efficace.

20 La longueur de la marche 31 qui, avec le bord inférieur 26 du couvercle, maintient le septum cassable, est telle qu'elle permet au diaphragme, par l'effet de la pression de la solution qui se congèle, de se courber jusqu'à dépasser la limite de rupture.

25 Le dispositif est constitué de matériaux tels que le polystyrène blanc opaque pour la base 24, et le polystyrène du type cristallin (transparent) pour le couvercle 25.

La raison pour laquelle ces matériaux ont été choisis est leur absence de toxicité à basse température et leur faible coût.

30 Comme solution on choisit une solution aqueuse saline à 19,7% de chlorure d'ammonium (NHCl), et comme agent détecteur le colorant alimentaire E 124 (rouge), microencapsulé de manière à former un décalage temporel d'une heure.

35 Cet agent colorant a été choisi à la fois parce qu'il est de nature alimentaire (même si cette

condition n'est pas indispensable, la substance étant isolée à l'intérieur de l'agent détecteur), et parce que, parmi plus de 50 agents colorants de divers types expérimentés, il est facilement soluble dans le chlorure d'ammonium, n'est pas sensible à la lumière, et que sa couleur est d'un rouge brillant.

A titre de variante, on a également expérimenté le jaune E 102 qui fournit des résultats analogues à ceux du colorant précédent.

Le choix de la solution de chlorure d'ammonium, solution qui est non toxique à la concentration et à la quantité utilisées, est dû au fait que son PE est de 15,8°C, tandis que dans la majorité des pays les produits congelés sont gardés à une température maximum de 18°C.

Si on le garde à cette température, le chlorure d'ammonium est à l'état solide et d'un blanc de neige.

La forte concentration choisie (19,7%), égale à la concentration eutectique) rend le point de congélation très proche du point eutectique et donc avec un intervalle minimum pendant lequel, dans la phase de refroidissement, la solution liquide saline est en contact avec l'agent détecteur coloré.

QUELQUES SOLUTIONS DE SEL PHYSIOLOGIQUE AVEC LEURS
POINTS EUTECTIQUES RESPECTIFS

	°C
Maléate disodique	0,4
Sulfate de sodium	1,1
Citrate monosodique	2,1
Nitrate de potassium	2,9
Sulfate de magnésium	4,0
Citrate trisodique	6,9
Chlorure de potassium	10,7
Citrate disodique	12,0
Bromure de potassium	13,0
Chlorure d'ammonium	15,4
Citrate dipotassique	15,6
Nitrate de sodium	18,5
Chlorure de sodium	21,8
Bromure de sodium	28,0
Chlorure de magnésium	33,6
Carbonate de potassium	36,5
Citrate tripotassique	40,0

Tableau A

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de détection et de signalement de la décongélation, même temporaire, de produits, caractérisé par le fait qu'une solution aqueuse saline (4) et un agent colorant (5) sont séparés par un moyen mécanique (3), qui est rompu ou déplacé par l'effet de la variation de volume de ladite solution au moment de la congélation, à un moment où la solution et l'agent colorant ne peuvent se mélanger à cause de leur état physique, de manière que toute augmentation ultérieure de température provoque une interaction visible et irréversible entre la solution et l'agent colorant.

2. Procédé de détection et de signalement de la décongélation, même temporaire, de produits selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température du point eutectique de la solution saline est prise comme température d'étalonnage pour réaliser le procédé selon l'invention.

3. Procédé de détection et de signalement de la décongélation, même temporaire, de produits selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent colorant est constitué d'éléments recouverts par un revêtement retardateur de manière à produire une action de décalage dans l'interaction visible et irréversible ci-dessus.

4. Procédé de détection et de signalisation de la décongélation, même partielle ou temporaire, de produits selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le décalage temporel ci-dessus dépend des caractéristiques intrinsèques de la couche qui revêt les éléments colorants par rapport aux caractéristiques de la solution saline, et dépend également du rapport entre l'épaisseur du revêtement et les dimensions des éléments.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite couche de revêtement est déposée au moyen de techniques dérivées de celles de procédés de micro-encapsulation.

5
6. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on fournit, à l'intérieur d'un récipient rigide, une solution aqueuse saline choisie selon la température d'étalonnage du dispositif, et un agent colorant, maintenus séparés l'un
10 de l'autre par un moyen mécanique que l'on peut rompre ou retirer par l'effet de l'augmentation de volume de ladite solution au cours de sa congélation.

15 7. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite solution aqueuse est choisie à cause de sa température eutectique, et où l'agent colorant est sous la forme d'éléments recouverts par un revêtement retardateur de manière à produire un décalage temporel de l'interaction visible et irréversible.
20

8. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que lesdits éléments recouverts d'un
25 revêtement retardateur sont composés de granules revêtues selon des techniques dérivées de celles de la micro-encapsulation.

9. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on fournit une combinaison de
30 plusieurs récipients, dont chacun contient une solution saline ayant un point eutectique différent de celui des autres solutions, et des dispositifs de détection de différentes couleurs traités de manière à fournir la
35 même action retardatrice lorsqu'ils donnent leur couleur.

5 10. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on fournit une combinaison de plusieurs récipients contenant la même solution aqueuse saline, et différents agents détecteurs traités d'une manière telle qu'ils fournissent des délais prédéterminés et différents lorsqu'ils donnent leur couleur à la solution liquide saline.

10 11. Dispositif permettant de réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ledit agent détecteur colorant est constitué de la combinaison de deux ou plusieurs agents colorants différents, dont chacun a été traité d'une manière telle qu'il donne sa couleur à la solution liquide avec un décalage temporel différent.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la solution saline est une solution de chlorure d'ammonium.

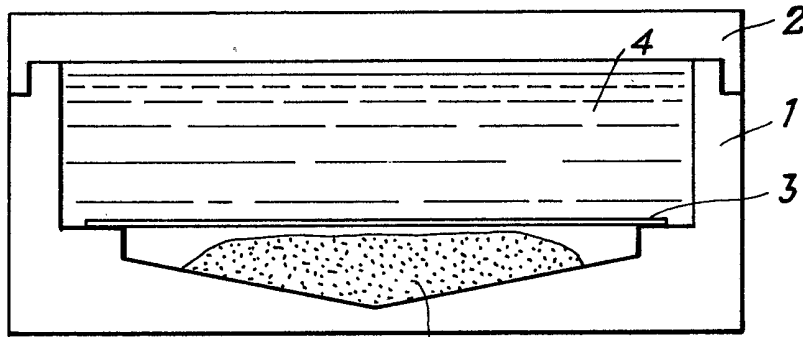


Fig. 1

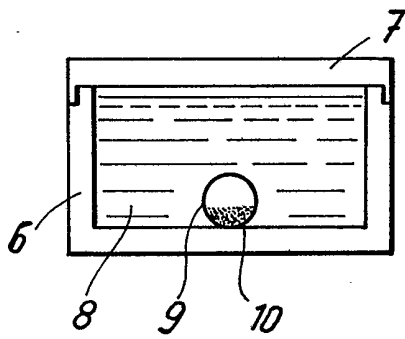


Fig. 2

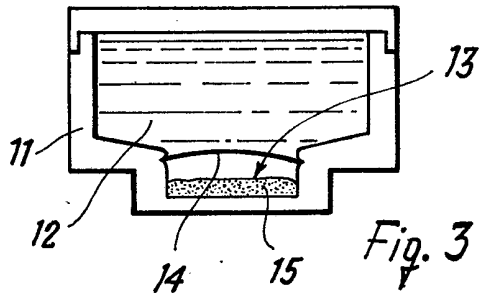


Fig. 3

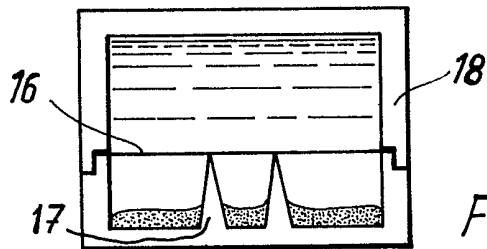
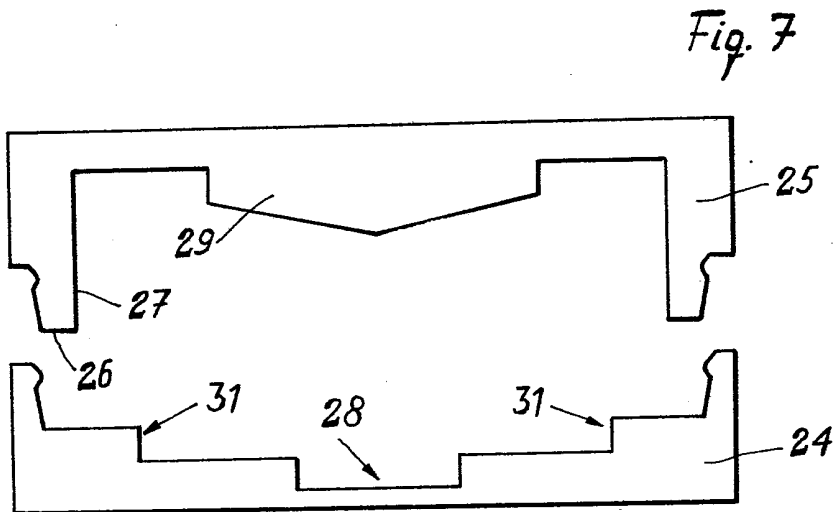
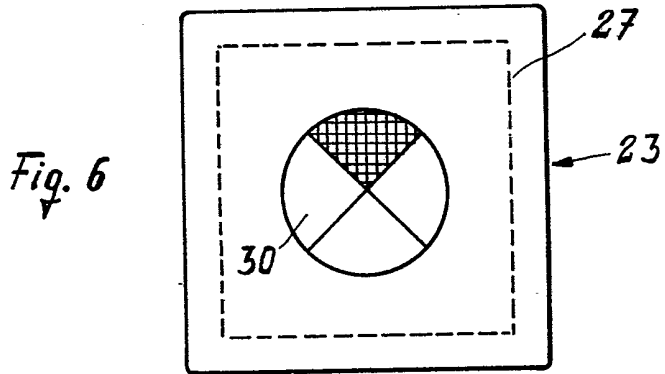
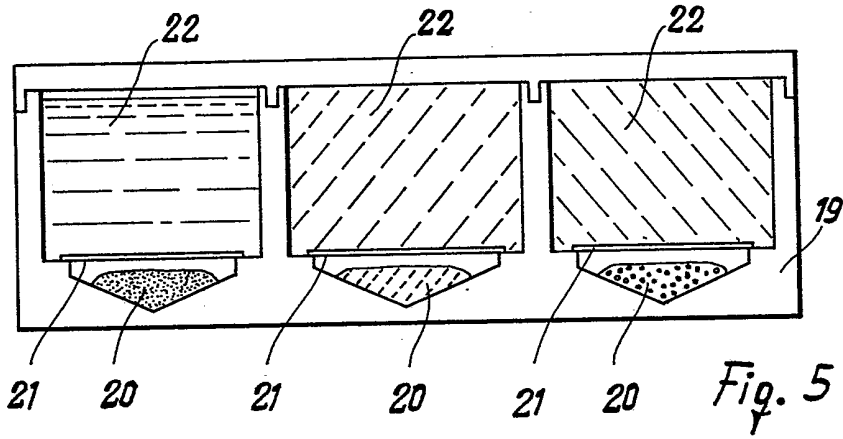


Fig. 4



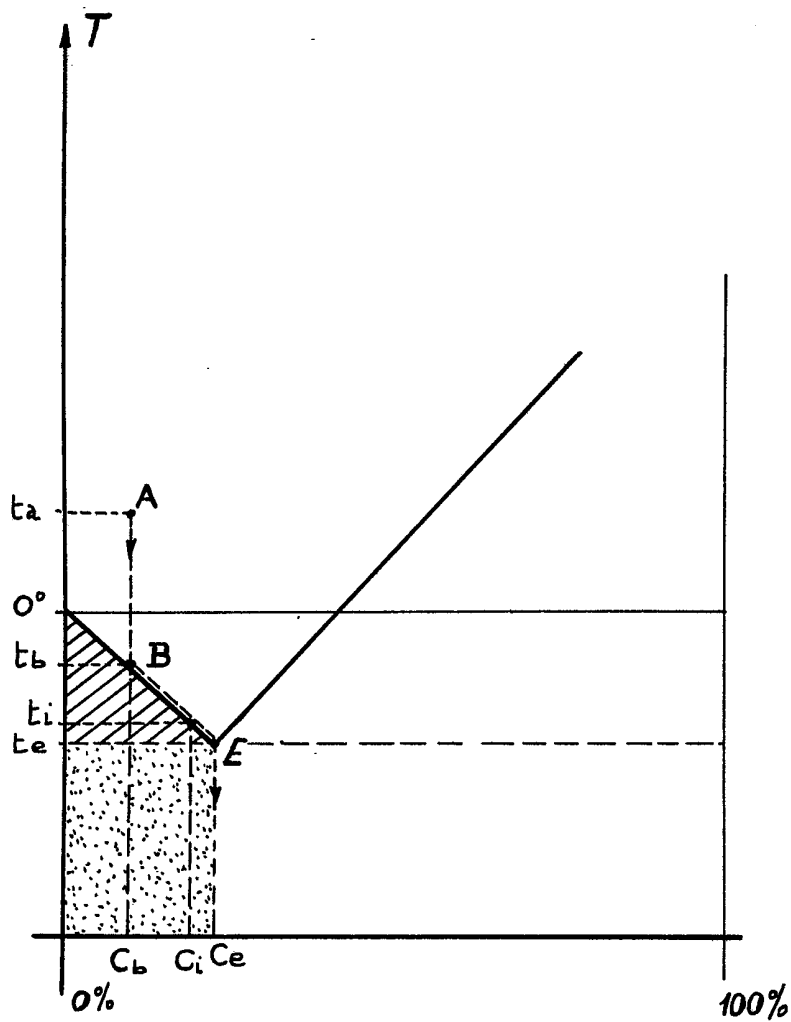


Fig. 8