

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20822

(54) Gel composite non aqueux et procédé pour sa préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 21/00; C 08 J 3/08; F 16 L 59/00.

(22) Date de dépôt..... 29 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 29 septembre 1979, n° 126268/79.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD., résidant au Japon.

(72) Invention de : Yoshikazu Musa et Isao Mune.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un gel composite non aqueux présentant une nouvelle forme de structure et à un procédé pour sa préparation. Ce gel comprend une phase continue constituée d'un composant du type caoutchouc qui sert de composant élastomère et d'un composant huileux, et une phase dispersée constituée d'un liquide hydrophile à haut point d'ébullition dans lequel le composant caoutchouc est réticulé. Plus particulièrement, l'invention concerne un gel composite non aqueux qui, en raison de la présence de la phase dispersée de particules de liquide hydrophile à haut point d'ébullition qui sont émulsionnées sous la forme d'une émulsion huile/huile dans la structure du gel, possède des caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques uniques, lorsqu'on le compare avec les gels connus.

On connaît des gels aqueux relativement mous constitués de composés polymères organiques hydrosolubles variés comme l'amidon, des dérivés de la cellulose, la gélatine, la caséine, l'alcool polyvinyle, la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique ou l'oxyde de polyéthylène. Dans presque tous ces gels aqueux, les composés polymères hydrosolubles absorbent l'eau, gonflent le gel, et l'eau forme une phase continue.

Toutefois, ces gels aqueux connus ont des inconvénients : aux teneurs relativement fortes en humidité, la résistance mécanique du gel aqueux est diminuée et la stabilité à la conservation est en général mauvaise ; lorsqu'on les expose à l'air, l'eau contenue s'évapore facilement. En outre, lorsqu'on les conserve à des températures inférieures à 0°C, ils congèlent entièrement, deviennent très durs et cassants, perdant totalement leur souplesse.

Dans le brevet japonais n° 18 409/72, on décrit la préparation d'un gel à haute élasticité constitué d'un copolymère séquencé élastique et de certaines huiles ou certains acides gras supérieurs, gel qui possède une bonne souplesse et une haute élasticité. Toutefois, ce gel huileux a une élasticité aux chocs analogue à celle du caoutchouc ; il se déforme sous l'application d'une contrainte, mais reprend son état initial lorsque la contrainte est supprimée. Par suite, il possède de très mauvaises caractéristiques de dispersion des contraintes, comme on l'expliquera plus en détail ci-après. En outre, quoique stable à température ambiante, sa stabi-

lité à la chaleur est insuffisante ; ainsi, par exemple, dans un intervalle de température de 80 à 150°C, il conserve difficilement sa forme et ses dimensions initiales et il a tendance à s'écouler.

On a également proposé de former un gel hydraté en
5 dispersant des particules d'eau dans une phase continue d'un gel huileux obtenu par coulée d'une émulsion du type eau-dans-l'huile ; on parviendrait ainsi à de bonnes caractéristiques de dispersion des contraintes, selon le brevet japonais n° 48 895/77 correspondant au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 102 807. Toutefois, ce gel
10 hydraté a une stabilité à la chaleur et d'autres propriétés qui ne sont pas suffisantes.

Par ailleurs, on a proposé un gel hydraté du type réticulant, dont la phase dispersée est constituée de particules d'eau ; ce gel hydraté est décrit dans la demande de brevet japonais publiée
15 sous n° 65 785/77. Ce gel ne donne pas satisfaction, car il nécessite des conditions spécifiques de réticulation pour empêcher la vaporisation des particules d'eau au cours de l'opération ; ainsi, par exemple, il faut opérer sous pression dans un autoclave.

L'invention concerne un gel composite non aqueux présentant une nouvelle forme de structure et qu'on prépare à partir
20 d'une émulsion du type huile/huile comprenant une phase continue constituée d'un composant caoutchouc et d'un composant huileux et une phase dispersée constituée d'un liquide hydrophile à haut point d'ébullition, ce gel étant pratiquement stabilisé à la chaleur.

25 Le gel selon l'invention possède, en raison de la présence d'une phase dispersée consistant en particules sphériques de liquide hydrophile à haut point d'ébullition, finement émulsionnées dans une phase continue (parce que le liquide hydrophile à haut point d'ébullition a une tension superficielle inférieure à celle de l'eau),
30 des caractéristiques avantageuses de dispersion des contraintes, c'est-à-dire que le gel se déforme facilement sous l'application d'une contrainte, mais reprend totalement sa forme initiale en une durée d'environ 1 à 3 min après suppression de la contrainte ; le gel peut donc être utilisé par exemple comme matelas empêchant la
35 congestion sanguine chez un patient sérieusement blessé qui ne peut pas se mouvoir, en particulier des hanches, au cours d'une hospitalisation prolongée.

L'invention comprend également un procédé permettant de préparer facilement un gel composite non aqueux dont les particules dispersées ont une tendance réduite à la vaporisation comparative-
5 d'ébullition, tel que l'éthylèneglycol, et qui est stabilisé à la chaleur.

Conformément à l'invention, le gel composite non aqueux comprend de 15 à 99 % en poids d'une phase continue constituée d'un composant caoutchouc réticulé dérivant d'un caoutchouc contenant
10 dans ses molécules une ou plusieurs doubles liaisons insaturées, et d'un composant huileux, et de 85 à 1 % en poids d'une phase dispersée constituée d'un liquide hydrophile à haut point d'ébullition uniformément émulsionnée et dispersée à l'aide d'un agent émulsionnant, le composant caoutchouc étant stabilisé à la chaleur par la réticulation.
15 On peut ainsi obtenir à partir de gel composite non aqueux un produit gélifié pratiquement stable à la fois à température ambiante et à température élevée.

En outre, conformément à l'invention, on prépare un gel composite non aqueux contenant des particules émulsionnées d'un
20 liquide hydrophile à haut point d'ébullition par un procédé qui se caractérise en ce qu'on dissout un composant caoutchouc contenant dans ses molécules une ou plusieurs doubles liaisons insaturées, dans un excès d'un composant huileux (à température ambiante ou à chaud), formant ainsi une solution à laquelle on ajoute, à des températures
25 inférieures à sa température de décomposition, un agent réticulant et un agent émulsionnant, on émulsionne uniformément dans le système en solution un liquide hydrophile à haut point d'ébullition de manière à former une émulsion du type huile/huile (huile-dans-l'huile) comprenant 15 à 99 % en poids d'une phase continue constituée du composant
30 caoutchouc et du composant huileux et 85 à 1 % en poids d'une phase dispersée consistant en le liquide hydrophile à haut point d'ébullition émulsionné, après quoi on provoque la réticulation de l'agent réticulant, formant ainsi le gel composite non aqueux.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention
35 ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente un appareil pour mesurer l'effet de dispersion des contraintes des gels composites non aqueux selon l'invention.

On peut utiliser des matières élastomères contenant une ou plusieurs doubles liaisons insaturées réticulables dans leurs molécules en tant que composant caoutchouc pour la formation de la phase continue du gel composite non aqueux selon l'invention. On

5 citera le caoutchouc naturel et les caoutchoucs synthétiques, tels que le caoutchouc d'isoprène, le caoutchouc de butadiène, le caoutchouc de styrène-butadiène, le caoutchouc d'acrylonitrile-butadiène, le caoutchouc de chloroprène, le caoutchouc de styrène-chloroprène, le caoutchouc d'isobutylène-isoprène et le caoutchouc de styrène-iso-

10 prène.

Le composant huileux qui est l'autre composant servant à la formation de la phase continue consiste de préférence en une substance huileuse à haut point d'ébullition, à faible tendance à la vaporisation dans l'intervalle de température dans lequel on prépare

15 ou on utilise le gel qui possède une bonne compatibilité avec le composant caoutchouc et qui est liquide à température ambiante (par exemple de l'huile pour machine, de l'huile pour cylindres, de l'huile de résine, de l'huile naphthénique, de l'huile paraffinique, etc.). On peut en outre utiliser comme composant huileux selon l'invention un

20 mélange obtenu par addition à des substances huileuses telles que mentionnées ci-dessus de produits qui prennent une forme huileuse au chauffage (par exemple une cire de paraffine dont le point de fusion est de 120°C ou au-dessous, ou du polyéthylène cireux à bas poids moléculaires présentant un point de fusion de 150°C ou au-

25 dessous).

L'utilisation du composant huileux en proportion de 100 parties en poids pour 4 à 30 parties du composant caoutchouc permet de former efficacement la phase continue du gel composite non aqueux

30 selon l'invention. La quantité du composant caoutchouc qu'on utilise est fonction principalement de la nature du caoutchouc, de la teneur en particules de liquide et de la souplesse recherchée pour le gel final.

Les agents réticulants préférés pour la réticulation

35 du composant caoutchouc de la phase continue sont des agents réticulants et vulcanisants du type peroxyde. On citera, par exemple, des

peroxydes organiques variés comme le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde de cyclohexanone, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de benzoyle, l'hexanoate de tert-butyl-peroxy-2-éthyle, le peroxybenzoate de tert-butyle, l'acide peracétique, des polyperoxydes (copolymères alternant d'un monomère vinylique et de l'oxygène) et des composés analogues. Lorsque c'est nécessaire, on peut les dissoudre ou les disperser dans du phtalate de dioctyle, du phtalate de dibutyle, du toluène, une huile de silicone ou un liquide analogue et les utiliser sous la forme de pâtes. En outre, lorsque c'est nécessaire, on peut ajouter des accélérateurs de réticulation, y compris des amines comme la N,N-diméthylaniline, la N,N-diméthylbenzylamine, le tri-2,4,6-diméthylaminométhylphénol, la tétraéthylènepentamine et la triéthylènediamine, et des composés métalliques comme le naphthénate de cobalt et l'octanoate d'étain.

On peut utiliser comme agents vulcanisants selon l'invention des agents vulcanisants et accélérateurs et activateurs de vulcanisation du type généralement utilisé pour la vulcanisation des caoutchoucs. Parmi ces agents, on citera le soufre, le disulfure de tétraméthylthiurame, le disulfure de tétraéthylthiurame, le disulfure de tétrabutylthiurame, le monosulfure de tétraméthylthiurame, le tétrasulfure de dipentaméthylènedithiurame, le mercaptobenzothiazole, le pentaméthylènedithiocarbonate de pipéridine, le diméthylldithiocarbamate de zinc, le diéthylldithiocarbamate de zinc, le di-n-butylldithiocarbamate de zinc, le diméthylldithiocarbamate de sodium, le diéthylldithiocarbamate de sodium, le diméthylldithiocarbamate de cuivre, le blanc de zinc, la magnésie, l'acide stéarique et les produits analogues.

Bien que la quantité d'agent réticulant utilisée varie avec la nature de celui-ci, les conditions opératoires, etc., il est en général recommandé d'utiliser ce composant en quantité de 0,05 à 15 parties en poids pour 100 parties en poids du composant caoutchouc. La quantité optimale est fonction de la relation entre la ténacité du gel final et sa souplesse.

On peut ajouter au composant caoutchouc ou au composant huileux du gel selon l'invention un agent de protection contre le vieillissement et/ou un antioxydant empêchant la dégradation du gel par la chaleur, l'oxydation, la lumière, etc. On peut également ajouter, 5 si on le désire, une matière de charge renforçante, un pigment coloré, un colorant, un parfum ou des constituants analogues.

L'agent émulsionnant utilisé dans l'invention doit être capable de former une phase dispersée constituée d'innombrables particules émulsionnées du liquide hydrophile dans la phase continue, 10 elle-même constituée du composant caoutchouc et du composant huileux, de manière à parvenir à une émulsion huile/huile stable. Les agents tensioactifs non ioniques conviennent tout spécialement. On citera, par exemple, des éthers d'alkylphénols et de polyéthylèneglycol, des éthers d'alcanols et de polyéthylèneglycol, des esters d'acides ali- 15 phatiques et de polyéthylèneglycol, des éthers de polyéthylèneglycol et de polypropylèneglycol, des esters de sorbitanne et d'acides aliphatiques, des esters de sorbitanne et d'acides aliphatiques condensés avec du polyéthylèneglycol, une N-polyéthylèneglycolalkylamine, les diéthanolamides d'acides aliphatiques, les esters d'acides alipha- 20 tiques et de sucres, etc. Parmi les formes commerciales de ces agents tensioactifs non ioniques qui conviennent, on citera par exemple les produits vendus sous les marques NOIGEN EA, NOIGEN ET et SORGEN par la firme Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Japon, les produits vendus sous les marques PROFAN et IONET S par la firme Sanyo Chemical 25 Industries, Ltd., Japon, et les produits vendus sous les marques TWEEN et EMANON par la firme Kao Atlas Co., Ltd., Japon.

Le liquide hydrophile à haut point d'ébullition tel qu'on l'utilise dans l'invention est émulsionné dans le composant huileux avec le composant caoutchouc dissous dans ce dernier, à 30 l'aide de l'agent émulsionnant, et il est dispersé dans ce milieu à l'état de particules dont le diamètre moyen va de 0,1 à 20 microns et, de préférence, de 0,1 à 5 microns. Parmi les liquides hydrophiles à haut point d'ébullition qui conviennent, on citera les alcools ou acides organiques présentant un point d'ébullition d'au moins 100°C 35 et capables de dissoudre au moins 5 % en poids d'eau. Parmi ces liquides, on citera des monoalcools comme l'alcool n-butylique,

l'alcool isobutylique, l'alcool n-amylque, l'alcool hexylique, etc., des polyols comme l'éthylèneglycol, le glycérol, des polyéther-polyols (par exemple le produit du commerce SUNNIX PP-200 de la firme Sanyo Chemical Industries, Ltd.), etc., des alcools alicycliques
5 comme le cyclohexanol, etc., des alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, des alcools hétérocycliques comme l'alcool furfurylique, etc., des acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide butyrique, des hydroxyacides comme l'acide lactique, etc., et des composés analogues.

10 La quantité d'agent émulsionnant utilisée pour émulsionner le liquide hydrophile à haut point d'ébullition jusqu'au diamètre de particule voulu est variable selon la quantité de liquide hydrophile à haut point d'ébullition contenue dans le gel composite non aqueux possédant les caractéristiques voulues et le type de ce der-
15 nier. En général, on obtient de bons résultats avec une quantité d'agent émulsionnant représentant de 0,01 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids du liquide hydrophile à haut point d'ébullition.

Un mode opératoire préféré pour préparer le gel composite non aqueux selon l'invention consiste à dissoudre le composant
20 caoutchouc et les additifs désirés dans un excès du composant huileux à température ambiante ou à chaud, en formant ainsi une solution ; à ajouter l'agent réticulant (par exemple l'agent durcisseur, l'agent vulcanisant ou analogue) à la solution à une température inférieure à sa température de décomposition, puis l'agent tensioactif non
25 ionique qui sert d'agent émulsionnant, à ajouter ensuite peu à peu (par exemple goutte à goutte) le liquide hydrophile à haut point d'ébullition au mélange précédent, en l'émulsionnant uniformément et en formant ainsi une émulsion huile/huile. Les résultats résident dans la formation d'un système hétérogène stable comprenant une phase
30 continue constituée du composant huileux avec, en solution, le composant caoutchouc, et une phase dispersée constituée des particules de liquide hydrophile à haut point d'ébullition. Ensuite, en chauffant le système hétérogène à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent réticulant, provoquant ainsi la gélifi-
35 cation de la phase continue, on obtient un gel composite non aqueux qui contient à l'état émulsionné les particules de liquide hydrophile à haut point d'ébullition.

Dans un exemple particulier de ce procédé de préparation, on forme une solution à température ambiante ou en chauffant à une température de 50 à 150°C à partir d'un mélange contenant des proportions déterminées du composant caoutchouc et du composant huileux. Cette dissolution est effectuée, lorsque c'est nécessaire, en atmosphère de gaz inerte, par exemple d'azote, etc. On réticule ensuite le composant caoutchouc par chauffage à une température de 60 à 170°C pendant une durée de 5 min à 4 h et, de préférence, à une température de 100 à 150°C pendant une durée de 30 min à 3 h, quoique les conditions optimales puissent varier selon la nature de l'agent réticulant et des composants caoutchoucs. Il y a réticulation ou vulcanisation. On utilisera de préférence un liquide hydrophile à haut point d'ébullition dont le point d'ébullition est supérieur d'au moins 30°C à la température à laquelle on chauffe.

Dans l'invention, on peut apporter des modifications à chacun des stades opératoires du procédé de préparation décrit ci-dessus à titre d'exemple, ou remplacer ces stades opératoires. Ainsi, par exemple, lorsque, pour émulsionner, on utilise un agent émulsionnant stable à la chaleur, on peut l'ajouter à l'avance au mélange du composant caoutchouc et du composant huileux. On peut aussi ajouter le liquide hydrophile à haut point d'ébullition contenant l'agent émulsionnant en solution ou en dispersion à la solution préparée à partir du composant caoutchouc et du composant huileux. La quantité de liquide hydrophile à haut point d'ébullition qu'on peut émulsionner peut varier depuis une proportion extrêmement faible jusqu'à environ 85 % en poids. Lorsqu'on ajoute ce liquide en quantité plus forte, la stabilité du gel composite non aqueux laisse à désirer, et il peut se produire une inversion de phases entre la phase constituée du composant huileux avec, en solution, le composant caoutchouc, et la phase constituée du liquide hydrophile à haut point d'ébullition, ce qui empêche la gélification.

Par conséquent, dans le gel composite non aqueux selon l'invention, les particules de liquide hydrophile à haut point d'ébullition de la phase dispersée représentent une proportion de 85 à 1 % en poids, et les proportions de la phase continue constituées du composant caoutchouc réticulé et du composant huileux sont limitées à 15 à 99 % en poids.

Le gel composite non aqueux selon l'invention peut être coulé, à l'état d'émulsion huile/huile, sous des formes variées, avant la gélification, c'est-à-dire que l'émulsion huile/huile peut être coulée dans un moule, extrudée ou appliquée en revêtement sur
5 la surface d'une matière telle qu'un tissu, du papier ou du papier antiadhérence au moyen d'un dispositif de revêtement ; le produit coulé est ensuite réticulé ou vulcanisé et on obtient alors un gel stable à la chaleur.

Conformément à l'invention, les particules du liquide
10 hydrophile à haut point d'ébullition constituant la phase dispersée du gel peuvent être à des diamètres de 0,1 à 20 microns. Même lorsqu'on laisse reposer le gel composite non aqueux à température ambiante pendant des durées prolongées, il est stable et la perte de poids est très faible. En outre, même lorsqu'on le traite à 100°C pendant
15 10 min dans des buts de stérilisation ou de désinfection, on n'observe presque pas de déformation et la perte de poids est très faible. Si le gel est recouvert d'une pellicule de matière plastique, on n'observe presque pas de perte de poids.

On peut parvenir à des petites dimensions des particules
20 du liquide hydrophile à haut point d'ébullition en dispersion et accroître le nombre des particules, comparativement à l'eau, car le liquide hydrophile à haut point d'ébullition a un point d'ébullition plus élevé et une tension superficielle plus faible que l'eau. Dans le gel selon l'invention, par conséquent, l'effet d'amortissement des
25 particules contenues à l'égard des contraintes extérieures est important, et le gel présente d'excellentes caractéristiques de dispersion des contraintes.

L'expression "caractéristiques de dispersion des contraintes" décrit la propriété d'un gel selon laquelle, lorsque
30 le gel, par exemple, est soumis à la pression d'un doigt, la contrainte n'est pas concentrée uniquement à l'endroit où le doigt est appliqué, mais dispersée à l'intérieur du gel, avec déformation de ce dernier ; lorsque la contrainte est supprimée, la déformation disparaît peu à peu et le gel reprend son état initial. Dans les exemples figurant
35 ci-après, ces caractéristiques de dispersion des contraintes sont mesurées au moyen d'un instrument de mesure des contraintes du type à transmission.

En raison de ces caractéristiques, le gel composite non aqueux selon l'invention peut être utilisé en particulier comme garnissage d'un fauteuil roulant ou matelas pour un patient gravement blessé et qui ne peut pas se mouvoir, afin d'empêcher efficacement la congestion sanguine aux hanches. En outre, comme le gel selon l'invention ne congèle pas et conserve sa souplesse même à -20°C et comme, en outre, il conserve sa forme initiale à des températures atteignant 100°C , on peut l'utiliser comme matière isolante (matière à conservation de la chaleur et du froid), ou dans des applications analogues dans lesquelles il présente un grand intérêt.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

Dans un ballon de 1 litre à quatre tubulures équipé d'un agitateur efficace, d'un condenseur à reflux, d'une ampoule à brome et d'une tubulure pour l'introduction d'azote, on introduit 100 parties d'huile de paraffine (Smoil P-55 de la firme Matsumura Oil Research Laboratory, Japon) présentant une viscosité de 22 cP à 20°C et 8 parties d'un caoutchouc synthétique d'isoprène (IR-10 de la firme Kuraray Isoprene Chemical Co., Ltd. Japon) et on chauffe à 85°C sous agitation dans un courant d'azote jusqu'à dissolution complète ; on obtient une solution visqueuse.

On refroidit cette solution à 40°C et on ajoute 0,3 partie d'une pâte obtenue par dispersion du peroxyde de benzoyle dans le phtalate de dioctyle (produit du commerce Niper BO de la firme Nippon Oils & Fats Co., Ltd. ; teneur en peroxyde de benzoyle : environ 50 %) ; on disperse la pâte en agitant. On ajoute ensuite 5 parties d'un ester de sucre et d'acide aliphatique (produit du commerce, ester DK, agent émulsionnant de la firme Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. Japon), puis, goutte à goutte, en 30 min environ, 10 parties d'éthylèneglycol, formant ainsi une émulsion huile/huile contenant de fines particules d'éthylèneglycol.

L'émulsion blanche obtenue dans ces conditions est coulée dans un moule de 40 mm de profondeur, 100 mm de longueur et 100 mm de largeur et soumise à réticulation de 2 h à 120°C ; on retire ensuite du moule un gel composite non aqueux selon l'invention.

Ce gel composite non aqueux ne congèle pas au froid et reste souple même après 1 h à -20°C . Après chauffage de 1 h à 100°C , on ne constate pas de déformation du gel et la perte de poids n'est que de 3 %.

5 On a mesuré les caractéristiques de dispersion des contraintes du gel composite non aqueux contenant les particules d'éthylèneglycol au moyen d'un instrument de mesure des contraintes du type à transmission, un rhéomètre modèle RUD-J, de la firme Fuji Rika Kogyo K.K., Japon. On décrira maintenant la méthode de mesure en réf-
10 erence à la figure unique du dessin annexé.

 Sur cette figure, un barreau (B) terminé par une bille d'acier (A) de 12 mm de diamètre est solidaire du corps principal d'un rhéomètre (non représenté). On laisse la bille d'acier s'enfoncer peu à peu dans le gel (C) et on mesure la relation entre la distance de
15 pénétration (H) de la bille d'acier et la force exercée sur le barreau (B).

 Dans le cas du gel selon l'invention, à une distance de pénétration de 15 mm, la bille d'acier étant immergée dans le gel, la force de répulsion exercée sur le barreau (B) est faible,
20 environ 45 g. Lorsqu'on retire la bille d'acier, le gel reprend totalement sa forme initiale en 2 min environ.

 A titre de comparaison, on prépare un gel témoin ne contenant pas de particules d'éthylèneglycol ; on ajoute 0,3 partie du produit du commerce Niper B0 (agent réticulant du type peroxyde)
25 à une solution de 100 parties d'huile de paraffine et 8 parties d'un caoutchouc synthétique d'isoprène maintenue à 40°C , on agite et on disperse avec soin, on coule dans un moule et on reticule en 2 h à 120°C ; on obtient un gel huileux de 100 x 100 x 40 mm de dimensions.

 On mesure les caractéristiques de dispersion des con-
30 traintes de ce gel comme décrit ci-dessus. On constate que la force exercée sur le barreau (B) à une distance de pénétration de 15 mm pour la bille d'acier est d'environ 75 g, ce qui indique une très forte élasticité au choc. Lorsqu'on retire la bille d'acier du gel, celui-ci reprend instantanément sa forme initiale, ce qui indique
35 également une haute élasticité.

Les résultats qu'on vient de décrire montrent que le gel composite non aqueux selon l'invention est stable à la chaleur, souple et tenace. Les caractéristiques de dispersion des contraintes sont probablement dues au fait que d'innombrables particules fines d'éthylèneglycol contenues dans le gel composite non aqueux se déforment facilement à l'application d'une force extérieure et agissent alors en absorbant ou en dispersant cette force extérieure.

On peut utiliser une couche d'un gel analogue à celui décrit ci-dessus comme garnissage d'un fauteuil roulant empêchant les congestions sanguines.

EXEMPLE 2

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on dissout 18 parties d'un caoutchouc d'isoprène (IR-10 de la firme Kuraray Isoprene Chemical Co., Ltd., Japon) dans 100 parties d'huile de paraffine (produit du commerce Smoil P-350 de la firme Matsumura Oil Research Laboratory) présentant une viscosité de 180 cP à 20°C. On refroidit la solution à 40°C, on ajoute 1,0 partie de peroxyde de lauroyle et on disperse en agitant soigneusement. On ajoute alors 10 parties d'un ester de sorbitanne et d'acide aliphatique (produit du commerce Solgen, agent émulsionnant de la firme Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Japon) puis, goutte à goutte, en 1 h, 30 parties d'acide lactique ; on obtient une émulsion huile/huile contenant de fines particules d'acide lactique.

L'émulsion blanche obtenue dans ces conditions est coulée dans un moule de 4 mm de profondeur, 100 mm de longueur et 100 mm de largeur et réticulée en 2 h à 100°C ; on retire ensuite du moule une feuille d'un gel composite non aqueux selon l'invention.

Cette feuille de gel maintenue 1 h à 100°C ne se déforme pas.

Pour mesurer les caractéristiques de dispersion des contraintes du gel composite non aqueux contenant les particules d'acide lactique, on forme un gel composite non aqueux d'une épaisseur de 40 mm dans un moule identique à celui de l'exemple 1 et on réticule comme décrit ci-dessus. On mesure avec le rhéomètre de l'exemple 1 la force de répulsion. On trouve environ 20 g.

A titre de comparaison, on prépare un gel témoin ne contenant pas d'acide lactique en particules ; on opère de la manière suivante : on ajoute 1,0 partie de peroxyde de lauroyle à une solution de 100 parties d'huile de paraffine et 18 parties de caoutchouc d'isoprène et on disperse en agitant soigneusement ; on coule la dispersion dans le moule de l'exemple 1 et on réticule en 2 h à 100°C ; on obtient un gel huileux de 100 x 100 x 40 mm de dimensions. La force de répulsion exercée par ce gel est d'environ 60 g ; en d'autres termes, les caractéristiques de dispersion des contraintes sont faibles et l'élasticité de répulsion est forte.

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que le gel composite non aqueux contenant les particules d'acide lactique et obtenu conformément à l'invention est stable à la chaleur et possède d'excellentes caractéristiques de dispersion des contraintes. Une feuille d'un gel de ce type peut être utilisée par exemple pour protéger un pied sensible contre la chaussure, la chaleur et la transpiration.

EXEMPLE 3

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on dissout 20 parties d'un caoutchouc de butadiène (caoutchouc BR de la firme Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) dans 100 parties d'huile de paraffine (Smoil P-55 de la firme Matsumura Oil Research Laboratory) à une viscosité de 22 cP à 20°C puis on refroidit la solution à 40°C.

Séparément, on passe au broyeur colloïdal un mélange de 1 partie de tétrasulfure de dipentaméthylèthiurame (Soxinol TRA de la firme Sumitomo Chemical Company, Ltd.), 1 partie de diméthyl-dithiocarbamate de zinc (Soxinol PZ de la firme Sumitomo Chemical Company, Ltd.), 2 parties de stéarate de zinc et 12 parties de la même huile de paraffine que ci-dessus ; on obtient ainsi une solution d'agents vulcanisants dans l'huile de paraffine. On ajoute cette solution d'agents vulcanisants en quantité de 3 parties à la solution formée en premier et on disperse sous agitation soignée. On ajoute ensuite 3 parties d'un éther de polypropylèneglycol et de polyéthylèneglycol (Epan de la firme Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), puis on ajoute goutte à goutte, en 1 h environ, 20 parties de glycérol ; on obtient ainsi une émulsion huile/huile contenant de fines particules de glycérol.

L'émulsion blanche obtenue dans ces conditions est coulée dans un moule de 40 mm de profondeur, 100 mm de longueur et 100 mm de largeur et vulcanisée en 1 h à 130°C ; après retrait du moule, on obtient un gel composite non aqueux selon l'invention.

5 Lorsque ce gel est maintenu pendant 1 h à 100°C, il ne se déforme pas. Lorsqu'on le maintient à 70°C pendant 4 h et qu'on le recouvre ensuite d'une serviette de bain en le maintenant à l'air à 20°C, il conserve la chaleur. Il faut 6 h pour que la température de la surface tombe à 30°C ; le gel possède donc de bonnes
10 propriétés de conservation de la chaleur.

Pour mesurer les caractéristiques de dispersion des contraintes du gel composite non aqueux contenant les particules de glycérol, on prépare un gel composite non aqueux à une épaisseur de 40 mm en utilisant le moule de l'exemple 1 et on le vulcanise à la
15 chaleur comme décrit ci-dessus. La force de répulsion exercée par ce gel et mesurée au moyen du rhéomètre de l'exemple 1 est de 120 g.

A titre de comparaison, on prépare un gel témoin ne contenant pas de particules de glycérol : on ajoute 3 parties de la solution d'agents vulcanisants ci-dessus à une solution de 100 parties d'huile de paraffine et 20 parties de caoutchouc de butadiène à
20 40°C et on disperse par agitation soignée jusqu'à homogénéité. On coule cette composition dans le moule de l'exemple 1 et on vulcanise à la chaleur en 1 h à 130°C ; on obtient un gel huileux de 100 x 100 x 40 mm de dimensions. La force de répulsion exercée par
25 ce gel huileux est de 190 g, ce qui indique une très forte élasticité.

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que le gel composite non aqueux contenant les particules de glycérol et préparé conformément à l'invention est stable à la chaleur et possède d'excellentes caractéristiques de dispersion des contraintes. On peut utiliser
30 une couche d'un gel de ce type comme nappe de conservation de la chaleur.

EXEMPLE 4

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on dissout 8 parties de caoutchouc naturel (pale crepe First Grade, malaxé pendant
35 7 min) dans 100 parties d'huile de paraffine (de la firme Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) à une viscosité de 170 cP à 20°C et on refroidit la solution à 40°C.

Séparément, on passe au broyeur colloïdal un mélange de 4 parties de soufre, 3 parties de disulfure de dibenzothiazyle (Soxinol DM de la firme Sumitomo Chemical Company, Ltd.), 6 parties d'acide stéarique, 30 parties de blanc de zinc et 100 parties de la même huile de paraffine que ci-dessus ; on obtient ainsi une solution d'agents vulcanisants en dispersion dans l'huile de paraffine. Cette solution d'agents vulcanisants est ajoutée en quantité de 7 parties à la solution préparée en premier et dispersée dans cette dernière par agitation soignée. On ajoute encore 30 parties d'un éther de poly-éthylèneglycol d'alkylphénol (Noigen EA de la firme Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) puis, goutte à goutte, en 20 min environ, 5 parties d'alcool benzylique ; on obtient une émulsion huile/huile de fines particules contenant de l'alcool benzylique.

On trempe entièrement un tissu dans l'émulsion blanche obtenue, on vulcanise ensuite en 1 h à 130°C, puis on retire le tissu ; on obtient une feuille d'un gel composite non aqueux selon l'invention.

Cette feuille de gel maintenue 1 h à 100°C ne se déforme pas. En outre, elle présente de fortes propriétés adhésives à l'égard des métaux, du verre, etc., et constitue un isolant efficace de la chaleur.

Pour mesurer les caractéristiques de dispersion des contraintes du gel composite non aqueux contenant ces particules d'alcool benzylique, on forme un gel composite non aqueux d'une épaisseur de 40 mm à l'aide du moule de l'exemple 1, et on vulcanise à la chaleur comme décrit ci-dessus. La force de répulsion exercée par ce gel composite non aqueux, mesurée à l'aide du rhéomètre de l'exemple 1, est d'environ 50 g.

A titre de comparaison, on prépare un gel témoin ne contenant pas d'alcool benzylique : on ajoute 7 parties de la solution d'agents vulcanisants ci-dessus à une solution de 100 parties d'huile de paraffine et 8 parties de caoutchouc naturel à 40°C et on disperse par agitation soignée.

On coule la composition obtenue dans le moule de l'exemple 1 et on traite à la chaleur à 130°C pendant 1 h ; on obtient un gel huileux de 100 x 100 x 40 mm de dimensions. La force de répulsion de ce gel est d'environ 90 g ; en d'autres termes, les caractéristiques de dispersion des contraintes sont faibles et la force de répulsion est forte.

Les résultats rapportés ci-dessus montrent que le gel composite non aqueux contenant des particules d'alcool benzylique et préparé conformément à l'invention est stable à la chaleur et possède d'excellentes caractéristiques de dispersion des contraintes. Une
5 feuille d'un gel de ce type peut être utilisée comme feuille isolante de la chaleur.

Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemples et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour
10 autant sortir de son cadre.

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

1. Gel composite non aqueux pratiquement stable, contenant des particules d'un liquide hydrophile à haut point d'ébullition à l'état émulsionné, ce gel composite se caractérisant en ce qu'il consiste en une émulsion huile/huile comprenant :
- 5 de 15 à 99% en poids d'une phase continue constituée d'un composant caoutchouc réticulé et d'un composant huileux, le composant caoutchouc dérivant d'un caoutchouc contenant dans ses molécules une ou plusieurs doubles liaisons insaturées, et
- 10 de 85 à 1% en poids d'une phase dispersée constituée d'un liquide hydrophile à haut point d'ébullition émulsionné uniformément dans la phase continue au moyen d'un agent émulsionnant.
2. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le caoutchouc réticulé dérive d'un caoutchouc choisi dans le groupe formé par le caoutchouc naturel, le caoutchouc d'isoprène, le caout-
- 15 chouc de butadiène, le caoutchouc de styrène-butadiène, le caoutchouc d'acrylonitrile-butadiène, le caoutchouc de chloroprène, le caoutchouc de styrène-chloroprène, le caoutchouc d'isobutylène-isoprène et le caoutchouc de styrène-isoprène.
3. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce
- 20 que le composant huileux est choisi dans le groupe formé par l'huile pour machines, l'huile pour cylindres, l'huile de résine, l'huile naphtélique et l'huile à base paraffinique.
4. Gel composite selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composant huileux contient en outre une cire de paraffine pré-
- 25 sentant un point de fusion de 120°C ou au-dessous ou un polyéthylène cireux à bas poids moléculaire présentant un point de fusion de 150°C ou au-dessous.
5. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant huileux est présent en proportions de 100 parties en
- 30 poids pour 4 à 30 parties en poids du composant caoutchouc.
6. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase dispersée a un diamètre de particule moyen de 0,1 à 20 microns.

7. Gel composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que la phase dispersée a un diamètre de particule moyen de 0,1 à 50 microns.
8. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide hydrophile à haut point d'ébullition a un point d'ébullition d'au moins 100°C.
9. Gel composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en agent émulsionnant est de 0,1 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids du liquide hydrophile à haut point d'ébullition.
10. Procédé de préparation d'un gel composite non aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ce procédé se caractérisant en ce que :
- on dissout un composant caoutchouc contenant dans ses molécules une ou plusieurs doubles liaisons insaturées dans un excès d'un composant huileux, formant ainsi une solution,
- on ajoute à la solution un agent réticulant à une température inférieure à la température de décomposition de ce dernier, et un agent émulsionnant,
- on émulsionne uniformément un liquide hydrophile à haut point d'ébullition dans la solution obtenue, formant ainsi une émulsion huile/huile comprenant de 15 à 99% en poids d'une phase constituée du composant caoutchouc et du composant huileux et de 85 à 1% en poids d'une phase dispersée consistant en le liquide hydrophile à haut point d'ébullition à l'état émulsionné, et
- on réticule le composant caoutchouc pour compléter la gélification.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on émulsionne la phase dispersée de manière à parvenir à un diamètre de particule moyen de 0,1 à 20 microns.
12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on émulsionne la phase dispersée de manière à parvenir à un diamètre de particule moyen de 0,1 à 5 microns.
13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent réticulant est utilisé en proportions de 0,05 à 15 parties en poids pour 100 parties en poids du composant caoutchouc.

14. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la réticulation du composant caoutchouc est réalisée par un chauffage de 5 à 240 min à une température de 60 à 170°C.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que
5 la réticulation du composant caoutchouc est réalisée par chauffage de de 30 à 180 min à une température de 100 à 150°C.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le point d'ébullition du liquide hydrophile à haut point d'ébullition est supérieur d'au moins 30°C à la température à laquelle on
10 chauffe.

