

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001868A4

NUMERO DE DEPOT : 8801178

Classif. Internat.: C10M B01J

Date de délivrance : 03 Avril 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Octobre 1988 à 14h55
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : WITCO CORPORATION
Madison Avenue 520, NEW YORK NEW YORK 10022(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : KUBORN Jacques, OFFICE HANSSENS S.P.R.L., Square
Marie-Louise, 40 Bte 19 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE EN UN SEUL STADE POUR LA PREPARATION DE COMPOSITIONS THIXOTROPES EPAISSIES PAR UN COMPLEXE DE SULFONATE DE CALCIUM CONTENANT UN EXCES DE BASE.

INVENTEUR(S) : Muir Ron, McMillan Avenue 36, West Hall, Ontario M1E 4B5 (CA); Mulrooney Kevin L., South Highwood Avenue 119, Glen Rock, New Jersey 07452 (US)

Priorité(s) 15.10.87 US USA 108629

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Avril 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


CIVIS I
Maire

Procédé en un seul stade pour la préparation de compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base

Domaine de l'invention

La présente demande de brevet concerne un procédé en un seul stade amélioré pour la préparation de compositions thixotropes (ou non-newtonniennes) épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, lesquelles sont en général sous la forme de graisses ou de gels ou de pâtes ou sous d'autres formes épaissies. Les compositions thixotropes de la présente invention sont du type connu jusqu'à présent, qui comprend avantageusement un véhicule ou solvant liquide volatil et/ou non volatil, tel que par exemple le Varsol

ou des essences minérales, ou une huile minérale ou une huile équivalente ou un milieu huileux synthétique dans leur production, et des sulfonates de calcium oléosolubles obtenus à partir d'acides sulfoniques oléosolubles de masses moléculaires plus élevées, compositions épaissies qui contiennent aussi, en dispersion, du carbonate de calcium sous forme de cristaux de calcite sous forme colloïdale ou extrêmement finement divisées. Conformément à l'invention, bien que ces types de compositions épaissies aient été jusqu'à présent préparés par ce qui est connu dans la technique sous le nom de procédé en un seul stade, de tels procédés en un seul stade, tels que connus et pratiqués jusqu'à présent, même en ce qui concerne les meilleurs d'entre eux, présentent certaines déficiences qui sont surmontées par la présente invention.

Domaine de l'invention et brève description de la technique antérieure

Des compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base possédant des propriétés d'inhibition de la corrosion et utiles, en tant que telles ou en tant qu'ingrédients de compositions inhibitant la corrosion, pour diverses applications telles que par exemple des couches de base de carrosseries d'automobiles et de camions et pour de nombreuses autres applications, sont connues dans la technique et sont décrites dans des publications et brevets divers, parmi lesquels on citera les US-A N° 3 242 079 ; 3 372 115 ; 3 376 222 ; 3 377 283 ; 3 523 898 ; 3 661 622 ; 3 671 012 ; 3 746 643 ; 3 730 895 ; 3 816 310 ; 3 492 231 ; 4 597 880 ; et le brevet canadien N° 949 055. Ces compositions épaissies ont trouvé de larges applications soit telles quelles, soit plus, communément, en mélange avec d'autres ingrédients pour produire des compositions destinées à l'utilisation

dans divers environnements et, d'une manière générale, elles sont caractérisées par des propriétés extrêmes pressions et anti usure raisonnablement bonnes, des points de goutte élevés, une résistance à la rupture
5 mécanique, une résistance à la pulvérisation de sel et à la corrosion par l'eau, une stabilité thermique aux températures élevées raisonnablement bonnes, et d'autres des propriétés avantageuses, telles que décrites dans les brevets précités. Ces compositions épaissies connues
10 jusqu'à présent sont classiquement préparées industriellement par ce qui est connu sous le nom de procédés en deux stades, comme il est indiqué plus particulièrement dans les US-A-3 242 079 ; 3 372 115 et 3 492 231 précités. Elles ont aussi été préparées industriellement par
15 ce qui est connu sous le nom de procédé en un seul stade, comme il a été indiqué ci-dessus, et comme il est montré, par exemple, dans les US-A- 3 761 0123 ; US-A-3 746 643 ; 3 816 310 ; 4 597 880 précités et dans le brevet canadien N° 949 055, qui décrit également des procédés en
20 deux stades connus jusqu'à présent. L'US-A-4 597 880 précité décrit et identifie un certain nombre de procédés en deux stades connus, il indique leur nature et constate les délimitations antérieurement reconnues entre les procédés en deux stades et les procédés en un seul stade.
25 Comme il a été indiqué ci-dessus, la présente invention concerne la technique relative aux procédés en un seul stade et elle concerne un nouveau procédé en un seul stade qui est caractérisé par des améliorations et des avantages marqués et significatifs par rapport à ce qui,
30 de l'avis de la Demanderesse, est, globalement, le meilleur des procédés en un seul stade connus jusqu'à présent dont elle ait connaissance, à savoir celui de l'US-A-4 597 880, pour la préparation de complexes thixotropes de sulfonate de calcium contenant un excès de
35 base sous

la forme de compositions épaissies, en général sous la forme de graisses.

L'US-A-3 746 643 décrit un procédé en un seul stade pour la préparation de compositions anti-rouille thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base dans lesquelles de faibles quantités d'eau et d'un alcool sont incorporées à un mélange d'une huile diluante non volatile, d'un complexe de carbonate de calcium et d'un sulfonate de calcium oléosoluble comme dispersant. Dans ce mélange, il est dit que le sulfonate de calcium servant de dispersant va d'environ 2 à environ 65 % en poids, que l'huile diluante non volatile va d'environ 5 à environ 80 % en poids ; que le complexe de carbonate de calcium va d'environ 2 à environ 25 % en poids ; et que l'eau et l'alcool vont d'environ 1 à environ 6 % en poids, et d'environ 1 à environ 40 % en poids, respectivement. En outre, il est dit que le mélange de ces ingrédients contient facultativement jusqu'à 60 % en poids d'un solvant de traitement volatil. Il est ensuite indiqué que le mélange d'ingrédients est chauffé dans des conditions contrôlées pour transformer le mélange en une composition anti-rouille (lorsqu'il est dilué avec un solvant hydrocarboné léger). Ce brevet attire l'attention sur le fait que, pour obtenir les produits désirés, le mélange doit être chauffé à une température dépassant 50°C (122°F) et qu'il est nécessaire, en traversant la zone de températures d'environ 50°C à environ 100°C (212°F), que la vitesse d'augmentation de la température ne dépasse pas une certaine limite maxima pour laquelle la quantité d'eau présente dans le mélange est inférieure à 2,5 moles d'eau par mole de calcium métallique présent sous forme de complexe de carbonate.

L'US-A-3 671 012 décrit un procédé en un seul stade pour la préparation de compositions thixotropes

- épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base. Ceci est décrit plus particulièrement à la colonne 6, dans la ligne 40 jusqu'au bas de la page, en passant par les colonnes 7 et 8 et la ligne 25 de la colonne 9. Le mode opératoire décrit dans l'US-A-3 671 012 est généralement similaire à celui indiqué dans l'US-A-3 746 643, excepté que l'exposé de l'US-A-3 671 012 est un peu plus détaillé que celui de l'US-A-3 746 643.
- 10 L'US-A-4 597 880 décrit un procédé en un seul stade pour préparer des compositions thixotropes épaissies par du sulfonate de calcium contenant un excès de base, dans lequel un acide sulfonique, Ca(OH)_2 , un alcanol, de l'eau et un acide carboxylique soluble dans
- 15 l'eau, de préférence l'acide acétique, sont carbonatés avec 0,8 à 1 mole de CO_2 /mole de chaux dans un intervalle de températures de 95 à 200° F (35 à 93,3°C) jusqu'à ce que le mélange réactionnel soit transformé en une composition épaissie.
- 20 L'US-A-3 816 310 est, à de nombreux égards et d'une manière générale, semblable dans son exposé des procédés en un seul stade connu, au procédé en un seul stade décrits dans les US-A-3 746 643 et 3 671 012 précités pour la préparation de compositions thixotropes
- 25 épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base. En prenant comme illustration le procédé en un seul stade tel que décrit dans l'US-A-3 816 310, tel qu'il y est décrit dans un mode de réalisation typique ou donné à titre d'exemple, il est formé
- 30 un mélange comprenant essentiellement un acide sulfonique oléosoluble (ou un agent dispersant de sulfonate de calcium oléosoluble préformé préparé à partir de cet acide sulfonique oléosoluble), cet acide sulfonique étant de préférence des queues de distillation "NAB", de préférence à chaîne linéaire ou ramifiée, ou des acides
- 35

alkylbenzène sulfoniques linéaires en C_{15} à C_{18} ; le milieu liquide ou la matière de support, par exemple une huile minérale ; un alcanol en C_1 à C_3 , par exemple l'alcool méthylique ; de l'oxyde de calcium et/ou de l'hydroxyde de calcium ; et de l'eau ; puis on carbonate le mélange obtenu avec du gaz carbonique, tout en maintenant la température au-dessous de 165°F ($73,9^{\circ}\text{C}$), jusqu'à ce qu'au moins 1,5 mole du gaz carbonique par mole du carbonate de calcium soit présente dans le mélange ; puis on chauffe le mélange carbonaté à une température supérieure à 212°F (100°C), ce stade de chauffage étant caractérisé en ce que le temps nécessaire pour chauffer à 212°F (100°C) est d'environ 0,5 à environ 8 heures, le procédé étant en outre caractérisé en ce que l'eau qui est utilisée peut aussi être ajoutée initialement aux autres ingrédients à faire réagir, ou, suivant les cas, être ajoutée après le stade de carbonatation ou justement le stade de chauffage après avoir effectué le stade de carbonatation. Un certain nombre de milieux liquides ou de matières de support non volatiles sont décrits, les huiles minérales étant généralement préférées lorsqu'on préfère des graisses. L'US-A-3 816 310 indique aussi qu'un solvant hydrocarboné léger ou relativement volatil, tel que par exemple le n-décane, le benzène, le toluène, le solvant Stoddard ou le n-hexane, bien que n'étant pas un ingrédient déterminant peut être incorporé à la constitution des ingrédients précités, et, lorsqu'il est incorporé, il est préférable qu'il soit utilisé dans des proportions, en pourcentage pondéral, d'environ 20 à 80 % du total du sulfonate de calcium et du véhicule non volatil présent dans la composition à traiter. Lorsque la composition finale produite par le procédé doit être utilisée comme graisse, un pourcentage élevé du mélange de véhicule non volatil et de solvant hydrocarboné volatil doit être un solvant hydrocarboné volatil ;

tandis que si le produit final produit par le procédé doit être utilisé comme revêtement ou film anti-rouille ou anti-corrosion, le véhicule non volatil peut être utilisé comme seul véhicule ou en mélange avec des proportions relativement plus faibles de véhicule volatil.

Dans la colonne 10, lignes 36 à 57, de l'US-A-3 861 310, il est fait référence d'une manière générale à l'utilisation d'un appareillage industriel pour mettre en oeuvre le procédé de ce brevet, et il est observé qu'une pression apparaît souvent dans le système réactionnel et que si ceci se produit, les conditions du procédé doivent être modifiées en ajoutant l'eau après le stade de carbonatation. Le brevet poursuit en indiquant que la pression dans l'appareillage industriel résulte de la hauteur du liquide et aussi de l'appareillage particulier utilisé ; et que, dans ce dernier cas, les vapeurs doivent être poussées à travers un condenseur et le liquide présent dans la canalisation de retour du liquide est cause d'une résistance qui est surmontée en augmentant la pression de la vapeur. Ce brevet indique aussi que la pression, dans les cas où on la rencontre, provoque une modification du produit final en ce sens que, lorsque la pression est augmentée, la viscosité du produit final diminue, ce qui est attribué à une modification de la forme cristalline du carbonate de calcium qui est formé dans le procédé, la forme désirée étant la calcite et la forme indésirable étant la vatérite ; que, lorsqu'on augmente la pression, la quantité de vatérite augmente et la viscosité diminue ; ceci peut être compensé en ajoutant l'eau après la carbonatation, mais au-dessous d'environ 70°C (158°F), de préférence au-dessous d'environ 66°C (150,8°F) ; et que, si l'eau est ajoutée au-dessus d'environ 70°C, ici encore, il se forme davantage de vatérite et la quantité inférieure de calcite qui

en résulte provoque une diminution de viscosité. Cet aspect du procédé est décrit d'une manière générale dans l'exemple 13, colonne 20, et se poursuivant dans les colonnes 21 et 22 en ce qui concerne les exemples 14 et 5 15 ; et dans la colonne 23 commençant aux environs de la ligne 21 et se poursuivant dans la ligne 5 de la colonne 24, dans lequel lorsque la carbonatation est terminée, de l'eau est ajoutée pour réduire la formation de vatérite. Il est dit dans l'exemple 13 que la carbonatation est 10 effectuée sur une durée de deux heures à une température maintenue dans l'intervalle de 23 à 36,5°C (72,4°-97,7°F), et, qu'après refroidissement à des températures de refroidissement spécifiées, l'eau est ajoutée sur une durée de 10 minutes. L'exemple 16 de ce 15 brevet est un exemple qui est similaire à l'exemple 15, et l'exemple 17 est un exemple qui est similaire à l'exemple 16 (en dehors de la question de la température de l'eau qui est ajoutée lorsque la carbonatation est terminée), avec cette exception qu'il est dit que les 20 exemples 16 et 17 ont été effectués "sous une légère pression". L'US - A - 3 816 310 n'indique pas quelle(s) pression ou pressions légères est ou sont atteintes dans les cas dans lesquels, lorsqu'on met en oeuvre le procédé de ce brevet, on peut observer une augmentation de la 25 pression. Il faut remarquer en outre que dans les exemples 13 à 17 précités de ce brevet, les quantités de méthanol sont inhabituellement supérieures aux faibles proportions de celui-ci utilisées comme promoteur dans la présente invention. Dans le même ordre d'idées il faut 30 noter que même dans le cas de l'US - A - 4 579 880 (exemples 6 à 13), les temps de carbonatation sont en général d'environ 1 à 2 heures et ne réussissent pas à produire une composition épaissie en 50 minutes, mais le font en 60 minutes. Enfin, faisant allusion à nouveau à 35 l'US - A - 3 816 310, on se rend compte, par exemple, que

les exemples 3, 6, 9 et 12 indiquent des temps de carbonatation d'environ 15 à 20 minutes ou un peu moins dans le stade de carbonatation sans pression de ces procédés, mais que les durées globales des procédés (avant la
5 carbonatation) pour des opérations de mélange ou des temps de préparations particuliers et la durée globale du procédé (à l'exclusion des temps ultérieurs entrant en jeu dans l'élimination des promoteurs et des solvants hydrocarbonés volatils) dépassent de loin le temps de
10 carbonatation sous pression de la composition prémélangée et mettent en jeu un procédé global différent du procédé particulier en un seul stade de la présente invention.

Les affirmations de l'US - A - 3 816 310 qui précèdent, en particulier celles selon lesquelles lorsque
15 la pression augmente, la viscosité du produit final diminue, lesquelles affirmations, indépendamment de ce qui a été trouvé par la Demanderesse, sont incorrectes au moins en ce qui concerne la présente invention, ne sont pas pertinentes en ce qui concerne la présente invention
20 particulière et sont dépourvues de tout enseignement ou de toute suggestion de la présente invention, comme il ressortira clairement de la description de la présente invention qui est donnée en détail ci-dessous. Le concept de l'utilisation délibérée de pressions déterminées à
25 l'avance auxquelles la carbonatation est effectuée, en particulier lorsqu'elles sont utilisées dans des conditions de température contrôlées et pour des durées relativement courtes déterminées à l'avance, lorsque l'invention est mise en pratique, avec les avantages
30 significatifs et spectaculaires complètement inconnus jusqu'à présent et non soupçonnés obtenus par la pratique de l'invention, ne trouve pas de contre-partie dans l'US - A - 3 816 310, et était totalement inconnu du titulaire de ce brevet et n'a jamais été envisagé par lui, et,

selon l'avis motivé de la Demanderesse, ne suggère en aucune manière, même de loin, la présente invention.

Il était également connu jusqu'à présent, comme le montrent les US - A - 4 505 830 et 4 659 488, de
5 préparer certaines compositions de lubrifiant de travail des métaux contenant une proportion prédominante d'une huile lubrifiante, en général une huile minérale, des proportions mineures d'acides sulfoniques susceptibles
10 d'être additionnées d'un excès de base, des alcools aliphatiques inférieurs, des acides carboxyliques oléosolubles et des composés contenant du soufre ou du soufre actif. En tant que partie du mode opératoire de préparation de ces compositions, on prépare un mélange contenant, par exemple, un acide sulfonique tel qu'un acide
15 alkylbenzène sulfonique, de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de calcium, et du méthanol, dans lequel on insuffle du gaz carbonique. Il est indiqué dans ces deux brevets, à la colonne 8, lignes 41 à 46, brevet N°
4 505 830) et lignes 61-66 du brevet N° 4 659 488), que
20 la ou les réactions mises en jeu sont ordinairement effectuées sous la pression atmosphérique, bien qu'une pression supérieure à la pression atmosphérique accélère souvent cette réaction ou ces réactions et favorise une utilisation optimale du réactif identifié sous le nom B-1
25 et que le procédé peut également être effectué sous pression réduite, mais, pour des raisons pratiques évidentes, ceci est rarement le cas. Ces brevets ne sont pas pertinents en ce qui concerne la présente invention en ce sens qu'ils concernent la production de composi-
30 tions qui ne sont pas des compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base. Ils ne décrivent ni ne suggèrent de loin un procédé en un seul stade pour la production de ces compositions thixotropes épaissies par un complexe de
35 sulfonate de calcium contenant un excès de base ; en

fait, ils écartent de celles-ci car, toute autre considération mise à part, les compositions de ces brevets doivent être des liquides non newtonniens s'écoulant aisément pour être efficaces pour les applications envisagées par ces brevets et sont donc antithétiques des compositions thixotropes épaissies par des complexes de sulfonate de calcium contenant un excès de base de la présente invention qui sont généralement sous la forme de graisses, ou de gels ou de pâtes ; enfin, aucune pression supérieure à la pression atmosphérique quelle qu'elle soit n'est indiquée dans l'un ou l'autre de ces brevets. En résumé, ces brevets ne sont pas pertinents pour la présente invention et ne pourraient pas conduire à une simulation même la plus éloignée de la présente invention et de ses améliorations et avantages.

Bref résumé de notre invention

La Demanderesse a découvert qu'en carbonatant sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique déterminées à l'avance ou réglées, dans un réacteur fermé ou scellé, pendant des durées déterminées à l'avance ou réglées, et avantageusement dans certaines gammes de températures, un mélange dont les ingrédients essentiels, avec ou sans ingrédients supplémentaires qui ne sont pas essentiels à l'invention, comprennent :

- (1) Un véhicule inerte , en particulier un hydrocarbure, qui peut par exemple être le n-heptane, le cycloheptane, le cyclohexane, le n-hexane, le Varsol ou des essences minérales ; ou une huile non volatile, en particulier une huile minérale ; ou des mélanges de ces liquides volatils ou non volatils ;
- (2) un acide sulfonique qui est soluble ou aisément dispersable dans l'ingrédient 1 et peut être du même type que ceux décrits dans le présent mémoire ou d'autres types qui sont bien connus

pour l'utilisation dans la préparation de compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base ;

- 5 (3) de l'oxyde de calcium et/ou de l'hydroxyde de calcium ;
- (4) un promoteur volatil, dont l'exemple le plus intéressant est l'eau ou le méthanol et des mélanges de ceux-ci.

Dans les cas où le sulfonate de calcium contenant
10 un excès de base n'est pas formé in situ par une réaction qui comprend la réaction, par exemple, d'une solution ou d'une dispersion dans un solvant volatil et/ou non volatil de l'acide sulfonique avec de l'oxyde de calcium et/ou de l'hydroxyde de calcium, le sulfonate de calcium
15 peut être préformé et incorporé tel quel aux autres ingrédients.

La pratique de l'invention permet la préparation de compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base dans des
20 temps très courts, par exemple de l'ordre d'environ 5 à 10 minutes de temps de carbonatation seulement, contrairement aux temps de carbonatation qui sont couramment de 1 ou 2 heures ou davantage dans divers procédés en un seul stade connus d'une manière simple et sans qu'il soit
25 nécessaire, par exemple, d'utiliser des vitesses particulières d'addition de gaz carbonique à des températures particulières qui ont été caractérisées comme étant essentielles dans certains procédés en un seul stade connus jusqu'à présent, ou d'autres techniques spéciales.

30 Lorsque la carbonatation sous pression ci-dessus est terminée, on abaisse la pression dans le réacteur à la pression atmosphérique, et la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base obtenue peut être traitée, et l'est
35 couramment, conformément aux pratiques classiques, pour

éliminer le promoteur volatil et le véhicule volatil jusqu'au degré qui peut être désiré.

Description détaillée de l'invention

Conformément à la présente invention, comme il a
5 été indiqué ci-dessus, on constitue un prémélange des
ingrédients 1, 2, 3 et 4 et on le place dans un réacteur
ou on le forme dans un réacteur. Les proportions d'ingré-
dients tels que les véhicules, qu'ils soient volatils ou
non volatils ou de mélanges de ceux-ci ; l'hydroxyde de
10 calcium et/ou l'oxyde de calcium ; et les acides sulfoni-
ques sont variables et aucune nouveauté n'est revendiquée
pour ceux-ci en tant que telle, car ils sont divulgués et
enseignés d'une manière générale par les procédés en un
seul stade antérieurement connus. Ceci s'applique en
15 partie aux promoteurs volatils, les proportions de
certains de ces promoteurs dans les procédés en un seul
stade connus étant soit très élevées, soit un peu fai-
bles, suivant les promoteurs volatils particuliers
utilisés, les proportions faibles étant par exemple
20 d'environ 1 à 6 % en poids du mélange réactionnel. Dans
la pratique de l'invention, il est important d'utiliser
de très faibles proportions des promoteurs volatils en
général d'environ 2 à environ 10 % en poids du mélange
réactionnel et en particulier d'environ 2 à environ 5 %
25 en poids du mélange réactionnel bien que l'invention ne
doive pas être considérée comme étant limitée à ces
valeurs, car il existe une certaine latitude raisonnable,
bien que les proportions des promoteurs volatils utilisés
dans le procédé en un seul stade de la présente invention
30 soient nettement du côté des très faibles proportions.

Le mélange réactionnel doit être remué ou agité
soit avant d'être ajouté dans le réacteur soit remué ou
agité dans le réacteur, et cette agitation est également
effectuée avantageusement au cours du stade de carbona-
35 tation. Le réacteur est tel qu'il résiste en toute

sécurité à la pression prédéterminée dans le réacteur à laquelle le stade de carbonatation est effectué, et on peut par exemple être capable de résister à une pression d'environ 150 psi (1034 kPa) ou nettement moins, suivant
5 ce que l'on désire. Le réacteur est muni ou équipé d'un agitateur approprié qui peut par exemple être un agitateur mécanique ; d'un thermocouple ; d'un orifice d'entrée pour introduire de l'anhydride carbonique gazeux ou liquide, en particulier gazeux, dans le réacteur et mieux
10 encore au sein des ingrédients contenus dans le réacteur ; d'un manomètre pour mesurer la pression dans le réacteur ; et d'un système de soupape qui peut être commode ou nécessaire. Le plus avantageux est que le réacteur puisse être scellé, et il est commode que sa pression
15 puisse être aisément abaissée lorsque la carbonatation est réalisée au degré désiré. Avant d'effectuer la carbonatation, le mélange est chauffé à une température déterminée à l'avance, qui est quelque peu variable, comme il est indiqué ci-dessous, et la température du
20 mélange réactionnel est réglée dans les limites ou intervalles désirés pendant la carbonatation.

Dans les procédés en un seul stade de la technique antérieure tels que ceux décrits dans les US - A - 3 671 012, 3 746 643 et 3 816 310 et dans d'autres
25 procédés en un seul stade, d'une manière générale, la température du mélange réactionnel est ajustée aux environs de 120°F (48,9°C) ou légèrement au-dessous ou légèrement au-dessus. Comme la carbonatation est une réaction exothermique, on applique en général un refroidissement considérable pour éliminer la chaleur produite
30 par réaction de carbonatation. Dans un autre aspect du procédé de l'invention, bien que cela ne soit pas essentiel à la pratique de l'invention, plutôt que de se heurter à cet inconvénient particulier d'au moins divers
35 procédés en un seul stade connus, dans le procédé

particulièrement préféré de l'invention, on met à profit cette chaleur de réaction et l'on trouve qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer des techniques de refroidissement. Au contraire, dans cette facette limitée de l'invention et du procédé, on n'applique pas de refroidissement au cours du stade de carbonatation. Etant donné que, dans la pratique de l'invention dans son mode de réalisation particulièrement préféré, la réaction s'effectue très rapidement, et qu'il n'est pas inhabituel d'observer, par exemple, une augmentation de température au cours de la carbonatation jusqu'à environ 100°F (37,8°C), il suffit d'ajouter ultérieurement une quantité d'énergie (chaleur) inférieure après la terminaison de la réaction de carbonatation proprement dite, dans les cas où on désire distiller en tête les promoteurs volatils, tels que par exemple l'alcool méthylique et l'eau, lorsqu'on désire qu'ils soient éliminés en tout ou partie de la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base. D'une manière générale, des températures dans l'intervalle d'environ (60°F) (15,5°C) à environ 350°F (176,7°C) peuvent être utilisées dans l'exécution du stade de carbonatation du procédé de l'invention, bien que le plus souhaitable soit généralement d'effectuer le stade de carbonatation du procédé de l'invention dans l'intervalle compris entre 100°F (37,8°C) et environ 230°F (110°C).

Lorsqu'on exécute le procédé en un seul stade de l'invention, il est généralement souhaitable, mais aucunement essentiel d'ajuster la température du mélange réactionnel à environ 80 à 120°F (26,7 à 48,9°C). Puis, lorsque le réacteur est scellé, son contenu est intimement mélangé ou énergiquement agité, et de l'anhydride carbonique gazeux est introduit jusqu'à ce que le réacteur soit mis sous pression par l'anhydride carbonique au degré déterminé à l'avance désiré, qui, généralement et

le plus avantageusement est de l'ordre d'environ 40 à environ 60 psi (276 à environ 414 kPa), par exemple d'environ 50 psi (345 kPa). Au cours de la période pendant laquelle la pression est maintenue dans le réacteur, laquelle période varie quelque peu mais est communément relativement courte, elle est habituellement dans l'intervalle d'environ 5 à 10 minutes seulement et n'est pas notablement supérieure à environ 25 ou 30 minutes. La température dans le réacteur augmente à un degré qui est variable. En général, ces augmentations sont de l'ordre d'environ 180 à 225°F (82 à 107°C), elles sont communément d'environ 200°F (93,3°C). A ce stade ou aux environs de celui-ci, la pression dans le réacteur est supprimée et la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base s'est formée. Le degré de carbonatation peut être d'environ 80 à environ 100 % du maximum, mais le plus souhaitable est d'environ 95 %.

Par un réglage approprié des conditions du procédé, le plus avantageux étant de se conformer à des valeurs ou intervalles déterminés à l'avance, le temps ou les temps de cycle nécessaires pour produire un lot donné de la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base est/sont réduit (s) spectaculairement, comme il a été indiqué ci-dessus, ce qui résulte de la durée de carbonatation extrêmement courte choisie dans les conditions de pression prédéterminées indiquées ci-dessus.

En réglant la pression dans le réacteur dans certaines limites prédéterminées, il est possible d'exécuter la réaction de carbonatation rapidement, en fait extrêmement rapidement, ce qui permet d'effectuer le procédé en un seul stade de l'invention dans des temps très courts et autorise, d'une manière générale, l'utilisation de faibles quantités ou proportions de promoteurs

polaires volatils ajoutés pour assurer la dispersion désirée et efficace des cristaux de calcite colloïdale.

- Comme il a été indiqué ci-dessus, on peut faire varier quelque peu les pressions de carbonatation ou dans
- 5 le réacteur, mais des intervalles particuliers de pression au cours de la carbonatation sont déterminants pour mettre en pratique l'invention avec le plus de succès et de la manière optimale. Les pressions qui peuvent être utilisées peuvent aller de pressions assez faibles,
- 10 d'environ 25 à 30 psi (192 à 207 kPa) jusqu'à des pressions aussi élevées qu'environ 75 psi (517 kPa). L'utilisation des valeurs de pression les plus faibles conduit en général à une légère augmentation du temps de carbonatation dans le procédé en un seul stade de l'invention.
- 15 La pression optimale est dans l'intervalle d'environ 40 à environ 60 psi (environ 276 à environ 414 kPa), une pression d'environ 50 psi (345 kPa) étant une excellente moyenne. Des pressions supérieures à 80 psi (552 kPa) n'offrent pas d'avantages particuliers. L'application des
- 20 intervalles de pression précités est considérée par la Demanderesse comme étant importante pour réaliser cet avantage optimum de son invention en ce qui concerne la réduction du temps nécessaire pour la préparation non seulement de la formule des compositions thixotropes
- 25 épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, mais également pour la préparation de produits qui sont satisfaisants comme compositions et pour des utilisations pour lesquelles des compositions connues préparées en un seul stade ont été jusqu'à
- 30 présent utilisées. Un avantage supplémentaire de la conduite du stade de carbonatation dans l'intervalle de pressions indiqué précédemment est qu'elle permet une réduction des quantités de promoteurs polaires ajoutées et qu'elle paraît jouer un rôle dans la dispersion
- 35 hautement efficace de la calcite cristalline colloïdale

qui est formée dans le procédé dans les compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base.

Les promoteurs volatils qui sont utilisés dans la pratique de l'invention sont le plus avantageusement des promoteurs polaires qui, comme il a été indiqué ci-dessus, sont en soi bien connus dans la technique. On trouve qu'il est particulièrement avantageux, dans la pratique de l'invention du présent procédé en un seul stade, d'utiliser de faibles quantités d'un promoteur volatil, tel que l'eau, ou d'un alcool aliphatique en C_1 à C_4 soluble dans l'eau ou aisément miscible à l'eau, ou dispersable à l'eau, de préférence le méthanol ou un alcoxyalcanol soluble dans l'eau ou aisément miscible à l'eau, ou aisément dispersable à l'eau tel que l'éther monométhylrique de l'éthylène glycol ou du diéthylène glycol, et des mélanges d'un ou plusieurs de ces promoteurs. Si on le désire, on peut incorporer aux mélanges d'ingrédients indiqués ci-dessus de faibles quantités, en général dans l'intervalle de 0,1 à 1,0 % en poids du mélange réactionnel, d'acides carboxyliques solubles dans l'eau de faible masse moléculaire, tels que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide propionique et/ou d'alkyl imidazolines oléosolubles telles que la dodécyl imidazoline ou d'autres agents amphipathiques, tels que le n-alkyl-1,3-diaminopropane, avant d'effectuer la carbonatation sous la pression prédéterminée et dans les conditions de temps indiquées ci-dessus, dans les cas où des indices de base très élevés sont désirés dans les compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base finales.

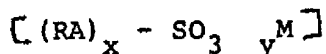
Les types de véhicules ou solvants liquides, de liquides volatils, d'hydrocarbures, de véhicules ou de solvants particuliers ; de liquides non volatils, en particulier d'hydrocarbures, de véhicules ou de solvants

ou d'huiles ; et d'acides sulfoniques, oléosolubles qui peuvent être utilisés dans la préparation de complexes de sulfonate de calcium thixotropes contenant un excès de base sous la forme de compositions épaissies de l'invention, sont décrits, comme il a été indiqué ci-dessus, dans les brevets précités faisant appel à la fois aux procédés en deux stades et aux procédés en un seul stade, et, à cet effet, les exposés qui s'y trouvent sont incorporés à la présente description à titre de référence. Des véhicules ou solvants liquides volatils particulièrement appropriés sont le Varsol ou les essences minérales, le solvant Stoddard, le n-hexane ou d'autres hydrocarbures liquides légèrement volatils qui ont un point d'ébullition, mesuré sous la pression atmosphérique, inférieur à 221°C (430°F). Des véhicules ou solvants liquides non volatils particulièrement appropriés sont des huiles minérales ayant les propriétés d'une coupe de Bright Stock produites dans le raffinage du pétrole.

Les acides sulfoniques oléosolubles qui sont utilisés dans la pratique du procédé en un seul stade de la présente invention sont ceux qui sont bien connus et sont utilisés pour préparer des compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base et dans lesquelles les particules de calcite colloïdale sont sous la forme de cristaux et sont ceux qui sont bien connus dans la technique et utilisés à la fois dans les procédés en un seul stade et en deux stades de la technique antérieure, telle que divulguée dans les nombreux brevets de la technique.

Bien qu'il ait été fait référence, dans plusieurs des brevets précités, à des acides sulfoniques oléosolubles qui sont utilisables dans la pratique de l'invention, la Demanderesse préfère utiliser ceux qui contiennent dans leurs molécules un radical aliphatique ayant au

moins 12 atomes de carbone, acides sulfoniques qui peuvent être représentés par la formule



- 5 dans laquelle R est un radical aliphatique à chaîne linéaire ou ramifiée, généralement un radical alkyle contenant au moins 12 atomes de carbone ; A est un noyau cyclique, avantageusement hydrocarboné, tel que benzène, naphthalène, phénanthrène etc. ; x est 1 ou 2 ; et M est
- 10 un atome de calcium ou d'hydrogène. Lorsque M est un atome d'hydrogène, y = 1 ; et lorsque M est un atome de calcium, y = 2. Comme il a été indiqué ci-dessus, les sulfonates de calcium contenant un excès de base peuvent être préparés à l'avance et dissous dans le milieu ou
- 15 véhicule liquide, ou bien ces sulfonates de calcium peuvent être formés in situ dans celui-ci par incorporation dans le mélange d'ingrédients de l'acide sulfonique, avantageusement en solution dans un solvant organique volatil tel que le Varsol ou des essences minérales, ou
- 20 dans une huile, en particulier une huile minérale, et de l'oxyde de calcium ou de l'hydroxyde de calcium, de préférence de l'hydroxyde de calcium. On préfère utiliser comme acide sulfonique une solution dans du Varsol ou un mélange d'acides sulfoniques de monoalkylbenzènes et de
- 25 dialkylbenzènes à chaîne linéaire ou ramifiée, ces acides sulfoniques ayant une masse moléculaire dans l'intervalle d'environ 450 à environ 550, mais l'utilisation de ces acides sulfoniques n'est pas essentielle. En général, les acides sulfoniques préférés seront dans l'intervalle de
- 30 masses moléculaires d'environ 300 à 650 ou 700. Ce sont en général des produits du commerce et ils sont vendus par un certain nombre de compagnies chimiques sous diverses marques commerciales, et ils sont indiqués dans un certain nombre des brevets précités.

D'une manière générale, les rapports métalliques des compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base de l'invention sont dans l'intervalle d'environ 6 à 25. Cet intervalle est d'une manière générale similaire à celui des compositions qui sont préparées par un certain nombre des procédés en un seul stade connus jusqu'à présent. Il est connu, d'une manière générale, que des compositions épaissies du type dont il est question ici doivent de préférence présenter un rapport métallique d'au moins 5 ou 6, et, pour de nombreuses utilisations, un rapport métallique de 10 ou 12, ou en fait aussi élevé qu'environ 25 ou même davantage. Il est connu dans la technique que ce rapport est réglé, entre autres considérations, par la proportion et le choix de promoteurs particuliers. Ces questions, qui ne concernent pas les bases de la présente invention, sont connues en soi dans la technique, et aucune nouveauté brevetable n'est affirmée de manière générale sur les modes opératoires de préparation de compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base ayant des rapports métalliques tels que ceux indiqués ci-dessus.

Les exemples numérotés suivants illustrent la préparation de compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base préparées conformément au procédé en un seul stade amélioré de l'invention. Il est à noter que l'invention n'est pas limitée aux conditions et détails particuliers indiqués dans ces exemples, car diverses modifications apparaîtront aisément aux spécialistes à la lumière des principes et des exposés fournis dans la description et des principes directeurs précédemment indiqués.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres pouvant être maintenu sous une pression de 1034 kPa (150 psi), et équipé

d'un agitateur mécanique, d'un thermocouple et d'un orifice d'entrée pour l'anhydride carbonique pour introduire de l'anhydride carbonique au dessous de la surface du mélange placé dans ce réacteur, on introduit 417,4 g d'un acide sulfonique dilué par des essences minérales comprenant 119,8 g d'un mélange d'acides sulfoniques de mono- et de di-alkyl benzènes mélangés principalement linéaires, ces acides sulfoniques mélangés ayant une masse moléculaire d'environ 465 ; 12,5 g d'huile minérale comme diluant et 181,5 g d'essence minérale. A ce mélange, on ajoute 149 g supplémentaires d'essence minérale, 97,8g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 12,5 g de méthanol et 7,5 g d'eau. On bouche hermétiquement le réacteur et on agite énergiquement tout en ajustant la température à environ 120°, après quoi on introduit l'anhydride carbonique gazeux dans le mélange. La pression à l'intérieur du réacteur s'élève rapidement à 50 psi (345 kPa). Au bout d'environ 9 minutes, la température du mélange atteignant environ 200°, on abaisse la pression du réacteur et on en chauffe le contenu à environ 260° pour éliminer les promoteurs volatils passant en tête qui sont accompagnés par une partie de l'essence minérale. La composition thixotrope (non Newtonnienne) épaissie par un complexe de calcium contenant un excès de base, qui est sous la forme d'une graisse, présente les caractères analytiques suivants :

30

35

% pondéral de matière non volatile

50 %

Viscosité, axe $\approx$ N° 6,

10 tours/mn

168 000 cps

EXEMPLES 2 à 5

5 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, excepté que l'on établit des pressions différentes dans le réacteur :

10	EXEMPLE :	PRESSION :	TEMPS :	I.R. :	Produit :
	:	kPa(psi) :	(CO ₂ , min.) :	Carbonate :	:
	2	207 (30)	20	Calcite	satisfaisant
	3	310 (45)	13	Calcite	satisfaisant
15	4	345 (50)	9	Calcite	satisfaisant
	5	517 (75)	5	Calcite	satisfaisant

20

EXEMPLE 6

On suit le mode opératoire de l'exemple 1, excepté que le promoteur utilisé est seulement constitué de 20 g d'eau ; et que la température du mélange réactionnel, avant l'addition d'anhydride carbonique, est de 194° et après l'addition de l'anhydride carbonique, de 233°. Le produit est la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base désirée.

EXEMPLE 7

30 On suit le mode opératoire de l'exemple 1, excepté que le promoteur utilisé est uniquement constitué de 10 g de méthanol. Le produit est la composition thixotrope (Non-newtonnienne) épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, ayant
35 une viscosité de 24 000 cps (axe $\approx$ N° 6, 10 tours/mn) à

40 % de matières non-volatiles.

La Demanderesse considère qu'en prenant tous les facteurs en considération, le meilleur mode de réalisation de l'invention, pour autant qu'elle le connaisse
5 actuellement, consiste à réaliser un mélange de Varsol ou d'essence minérale, d'un acide sulfonique constitué d'un mélange mono-alkyl-et de di-alkyl benzènes, dans lequel le ou les groupes alkyle sont principalement des groupes aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée en C15 et C18
10 d'hydroxyde de calcium et d'eau ou de méthanol ou de mélanges de ceux-ci ; à introduire ce mélange dans le réacteur ; à boucher hermétiquement ce réacteur, à remuer ou à agiter le mélange à chauffer entre 90-130°F (32 et 54°C), à introduire de l'anhydride carbonique gazeux dans
15 le contenu de ce réacteur pour établir dans ce réacteur une pression dans l'intervalle d'environ 40 à 60 psi (276 à 414 kg/cm²), cette pression étant maintenue pendant environ 3 à 10 minutes et sans aucun refroidissement du réacteur ni de son contenu. Les proportions des ingrédients
20 sont à titre d'exemple celles indiquées dans l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé en un seul stade pour préparer des compositions thixotropes caractérisé en ce que pour la préparation de compositions thixotropes épaissies on
5 utilise un complexe de sulfonate de calcium qui contient un excès de base, et en ce qu'on met en oeuvre les stades qui comprennent l'introduction dans un réacteur pouvant être ou bouché hermétiquement et résister à certaines pressions déterminées à l'avance, (1) un mélange généra-
10 lement liquide contenant un véhicule liquide inerte sous la forme d'un liquide volatil et/ou d'un liquide non volatil ou de mélanges compatibles de ceux-ci ; (2) un acide sulfonique ayant ou contenant une chaîne alipha-
15 ; (3) de l'hydroxyde de calcium et/ou de l'oxyde de calcium ; et (4) une faible proportion d'un promoteur choisi dans le groupe constitué de l'eau, d'alcools aliphatiques en C_1-C_4 solubles dans l'eau ou aisément miscibles à l'eau ou aisément dispersables dans l'eau,
20 d'alkoxyalcanols solubles dans l'eau ou aisément miscibles à l'eau ou aisément dispersables dans l'eau et de mélanges de ceux-ci ; le bouchage hermétique de ce réacteur, l'agitation du contenu de ce réacteur indiqué
25 ci-dessus, tout en maintenant ce contenu à une température dans l'intervalle d'environ 60 à 350°F (15 à 177°C) et en introduisant de l'anhydride carbonique dans ce contenu dans des quantités permettant de régler la pression dans ce réacteur dans l'intervalle d'environ 172 à environ 551 kPa (25 à 80 psi) pendant un temps permet-
30 tant de transformer ce mélange réactionnel en la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base désirée, dans laquelle le carbonate de calcium est essentiellement sous la forme de particules en dispersion colloïdale de cristaux de
35 calcite.

2. Procédé de la revendication 1, caractérisé en ce que ces véhicules liquides inertes sont des hydrocarbures.

5 3. Procédé de la revendication 2, caractérisé en ce que la pression dans ce réacteur au cours du stade de carbonatation est maintenue pratiquement dans l'intervalle compris entre environ 25 psi (172 kPa) et environ 75 psi (517 kPa).

10 4. Procédé de la revendication 3, caractérisé en ce que la pression est dans l'intervalle d'environ 40 psi (276 kPa) à environ 60 psi (414 kPa).

15 5. Procédé de la revendication 4, caractérisé en ce que la pression dans le réacteur au cours du stade de carbonatation est maintenue pendant moins d'environ 30 minutes et ce réacteur est ensuite dépressurisé.

6. Procédé de la revendication 5, caractérisé en ce que la pression dans le réacteur au cours du stade de carbonatation est maintenue pendant environ 5 à environ 20 minutes.

20 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pression est dans l'intervalle d'environ 40 psi (276 kPa) à environ 60 psi (414 kPa) et est maintenue pendant environ 5 à environ 10 minutes, après quoi le réacteur est dépressurisé.

25 8. Procédé de la revendication 1, caractérisé en ce que d'après la réaction de conversion, le réacteur est dépressurisé et son contenu est soumis à une distillation pour éliminer au moins la plus grande partie des promoteurs.

30 9. Procédé de la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide sulfonique est choisi dans le groupe des acides sulfoniques de mono et di-alkyl benzènes et dans lequel la masse moléculaire de ces acides sulfoniques est dans l'intervalle d'environ 300 à environ 700.

10. Procédé de la revendication 9, caractérisé en ce que la masse moléculaire de ces acides sulfoniques est dans l'intervalle d'environ 450 à environ 550.

11. Procédé de la revendication 1, caractérisé en
5 ce que le promoteur est choisi parmi l'eau, le méthanol et des mélanges de ceux-ci.

12. Procédé de la revendication 11, caractérisé en ce que le contenu du réacteur est maintenu à une température dans l'intervalle d'environ 100°F (37,8°C) à
10 environ (230°F).

13. Procédé de la revendication 2, caractérisé en ce que le poids du promoteur dans le contenu du réacteur représente d'environ 2 à environ 10 % en poids de ce contenu.

14. Procédé de la revendication 13, caractérisé en ce que, après transformation du contenu de ce réacteur en la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, ce réacteur est dépressurisé et la composition est distillée
20 pour éliminer au moins la plus grande partie des promoteurs.

15. Procédé en un seul stade pour préparer un complexe thixotrope d'un sulfonate de calcium contenant un excès de base sous la forme de compositions épaissies,
25 caractérisé en ce qu'on introduit dans un réacteur qui peut être fermé hermétiquement et qui peut résister à certaines pressions déterminées à l'avance, un mélange essentiellement liquide contenant un véhicule liquide inerte sous la forme d'un liquide volatil et/ou d'un
30 liquide non volatil ou de mélanges compatibles de ceux-ci ; un acide sulfonique contenant principalement au moins 12 atomes de carbone aliphatique ; un promoteur volatil choisi dans le groupe constitué de l'eau, d'alcools aliphatiques en C₁ à C₄ solubles dans l'eau ou
35 aisément miscibles à l'eau ou aisément dispersables dans

l'eau, d'alkoxy alkanols solubles dans l'eau ou aisément miscibles à l'eau ou aisément dispersables dans l'eau et de mélanges de ceux-ci ; et dans lequel ce réacteur est bouché hermétiquement et agité et le contenu de ce

5 réacteur est chauffé et maintenu à une température dans l'intervalle d'environ 60 à 350°F (15°C à environ 177°C), l'amélioration qui comprend l'introduction d'anhydride carbonique dans ce contenu, dans des quantités permettant de maintenir la pression dans ce réacteur dans l'intervalle d'environ 25 psi (172 kPa) à environ 75 psi (517

10 kPa) pendant une durée ne dépassant pas environ 30 minutes, pour transformer ce mélange réactionnel en la composition thixotrope épaissie par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base désirée,

15 dans laquelle le carbonate de calcium est sous la forme de particules de cristaux de calcite en dispersion colloïdale.

16. Procédé de la revendication 15, caractérisé en ce que les véhicules liquides sont des hydrocarbures.

20 17. Procédé de la revendication 16, caractérisé en ce que la pression dans ce réacteur est maintenue dans l'intervalle d'environ 25 psi à 75 psi (172 à environ 517 kPa) pendant un temps dans l'intervalle d'environ 5 à environ 30 minutes.

25 18. Procédé de la revendication 17, caractérisé en ce que le contenu du réacteur est maintenu à une température dans l'intervalle d'environ 100°F à 230°F (37,8 à environ 110°C) au cours du stade de carbonatation.

30 19. Procédé de la revendication 18, caractérisé en ce que la pression est maintenue pendant une durée dans l'intervalle d'environ 5 à environ 15 minutes.

20. Procédé de la revendication 17, caractérisé en ce que le promoteur est un élément du groupe constitué

35 de l'eau et l'alcool méthylique et de mélanges de ceux-ci

et est présent dans ce mélange réactionnel, au cours du stade de carbonatation, dans l'intervalle compris entre 2 % en poids et 10 % en poids du mélange réactionnel.

21. Procédé en un seul stade pour préparer des
- 5 compositions thixotropes épaissies par un complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, caracté-
- risé en ce qu'il comprend les stades qui comprennent l'introduction, dans un réacteur qui est conçu pour être
- 10 bouché hermétiquement d'un mélange généralement liquide contenant une solution, dans un véhicule constitué d'un solvant liquide inerte, d'un sulfonate de calcium comme agent dispersant ; de d'hydroxyde de calcium et/ou
- 15 d'oxyde de calcium ; d'une faible proportion d'un promoteur choisi dans le groupe constitué de l'eau, d'alcools aliphatiques en C_1 à C_4 solubles dans l'eau ou aisément miscibles à l'eau ou dispersables dans l'eau, et d'alkoxyalcanols solubles dans l'eau ou aisément miscibles à l'eau ou dispersables dans l'eau, ce promoteur représen-
- 20 tant d'environ 2 à environ 10 % en poids du contenu de ce réacteur ; le bouchage hermétique de ce réacteur ; l'agitation du contenu de ce réacteur tout en chauffant et en maintenant ce contenu à une température dans l'intervalle d'environ 60°F à environ 350°F (15,5°C à environ 177°C) et l'introduction d'anhydride carbonique
- 25 dans ce contenu dans des quantités permettant de maintenir la pression dans ce réacteur dans l'intervalle d'environ 25 psi (172 kPa) à moins de 80 psi (576 kPa) pendant un certain temps pour transformer ce mélange réactionnel en la composition thixotrope épaissie par un
- 30 complexe de sulfonate de calcium contenant un excès de base, dans laquelle le carbonate de calcium est essentiellement sous forme de particules de cristaux de calcite en dispersion colloïdale.

22. Procédé de la revendication 21, caractérisé en ce que les véhicules liquides inertes sont des hydrocarbures.

23. Procédé de la revendication 22, caractérisé en ce que la pression maintenue dans cette réaction par l'introduction d'anhydride carbonique est dans l'intervalle d'environ 40 à 60 psi (276 à 414 kPa) et le temps pendant lequel le stade de carbonatation est effectué est dans l'intervalle d'environ 5 à environ 20 minutes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8801178
BO 1510

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 088 509 (ESSO) * Page 7, lignes 21-38; page 8, lignes 1-19 *	1-5, 8-12, 14-18, 20-23	C 10 M 159/24 B 01 J 13/00
X	--- US-A-4 541 938 (S.J. DOUGLAS et al.) * Colonne 13, lignes 29-39; colonne 6, lignes 19-41 *	1-3, 5, 6, 8, 11-13, 15-18, 20-22	
X	--- US-A-3 384 585 (J.T. GRAGSON et al.) * Colonne 6, lignes 4-17, 21-28 *	1-4, 11, 15-17, 20-22	
X	--- US-A-3 384 587 (E.H. HOLST et al.) * Colonne 2, lignes 30-42, 56-62 *	1-4, 15-17, 21, 22	
A	--- US-A-3 766 067 (R.L. McMILLEN) * Colonne 8, lignes 31-57; colonne 9, lignes 44-56; colonne 10, lignes 15-74 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	--- US-A-3 658 703 (J.T. GRAGSON et al.) * Colonne 6, lignes 1-10 *	1-4, 15-17, 21, 22	C 10 M B 01 J

Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31-07-1989		KERRES P.M.G.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BE 8801178
BO 1510**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09/08/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2088509	07-01-72	BE-A- 764888 GB-A- 1299253	27-09-71 13-12-72
US-A- 4541938	17-09-85	US-A- 4661318	28-04-87
US-A- 3384585		Aucun	
US-A- 3384587		Aucun	
US-A- 3766067	16-10-73	DE-A, B, C 1694562 FR-A- 1580115 NL-A- 6704040 US-A- 3384586 US-A- 3492231 US-A- 3766066	15-07-71 05-09-69 18-09-67 27-01-70 16-10-73
US-A- 3658703	25-04-72	Aucun	