

Brevet N° **83762** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du 16 novembre 1981
 Titre délivré : **14 NOV. 1982**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : NL INDUSTRIES, INC., 1230 Avenue of the Americas, NEW YORK, New York 10020 (Etats Unis d'Amerique) (1)
 représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en (2)
 qualité de mandataire

dépose(nt) ce seize novembre 1900 quatre vingt et un (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 " Additif rhéologique pour systèmes fluides non aqueux. " (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de New York le 5.10.1981
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 16 novembre 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 - Wilbur S. MARDIS, 15 Axford Road, Trenton, New Jersey 08610 (5)
 (Etats Unis d'Amerique)
 - Claude Malcolm FINLAYSON, 2757 Briar Grove, Apartment 534,
 Houston, Texas 77057 (Etats Unis d'Amerique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
 brevet aux Etats Unis d'Amerique (7)
 le 19 octobre 1981 sous le No. 313.031 (8)

au nom de s inventeurs (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

16 novembre 1981

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité
XXXXXXXXXXXX

En AUX ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 19 octobre 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: NL INDUSTRIES, INC.,

pour: "Additif rhéologique pour systèmes fluides non aqueux."

La présente invention concerne la suspension de pigments et d'autres particules dans des systèmes fluides non-aqueux . D'une façon générale le système fluide non-aqueux peut être caractérisé en ce qu'il comprend notamment les

5 graisses lubrifiantes, les boues à base d'huile , les fluides à base d'huile pour obturateur , les agents d'enlèvement de peintures et vernis , les peintures, les vernis, les émaux, les cires, les époxy , les liants pour sable de fonderie, les adhésifs , et les produits/ ^{d'étanchéité} les encres, les résines

10 de polyester pour stratification , les revêtements de gel de polyester etc.....

Ces systèmes fluides contiennent souvent des substances en suspension , finement divisées , telles que les pigments et similaires . L'agent rhéologique est ajouté

15 pour épaissir le système de manière à produire un comportement d'écoulement thixotrope avec une viscosité élevée à un taux de cisaillement faible. Diverses argiles modifiées organiquement et d'autres composés organiques ou minéraux ont été utilisés dans le passé pour produire ces effets rhéologiques .

20 Les agents de mise en suspension et de modification des propriétés rhéologiques disponibles antérieurement possédaient divers défauts , qui sont supprimés par les agents selon la présente invention. Ainsi, le stéarate d'aluminium a notamment une aptitude insuffisante à maintenir les pigments

25 en suspension dans la plupart des véhicules organiques et ils présentent une insuffisance quant à la redispersion des pigments après sédimentation de telles suspensions pendant de longues périodes de vieillissement . Le gel obtenu par incorporation de stéarate d'aluminium dans des véhicules organiques est

30 du type caoutchouteux, plutôt que du type de gel thixotrope désiré , qui est efficace pour maintenir les suspensions stables . La présence de stéarate d'aluminium dans les suspensions de pigment , telles que les peintures, n'a pas d'effet bénéfique sur les propriétés d'étalement à la brosse

35 de telles suspensions . Des dérivés organiques de la montmorillonite ont également été utilisés comme agents de mise en

suspension. Cependant, de tels dérivés sont généralement efficaces seulement en présence de solvants aromatiques et polaires et , en conséquence, sont inefficaces lorsqu'ils sont incorporés dans les véhicules hydrocarbonés aliphatiques, sans odeur, actuellement préférés.

En particulier, les argiles organophiles , qui ont été utilisées dans l'art antérieur, nécessitent l'utilisation d'activants à base de solvant polaire, qui doivent être ajoutés au système pour produire l'effet rhéologique . Si les activants à base de solvant polaire ne sont pas utilisés , les propriétés rhéologiques désirées, l'obtention de viscosité , le contrôle de la sédimentation des pigments, et le contrôle de la coulure ne sont pas complètement atteints , c'est-à-dire que seulement une partie de l'aptitude de épaississante de l'argile est obtenue . En outre, lorsque les activants à base de solvant polaire sont éliminés, la viscosité au stockage des compositions contenant des organo-argiles connues jusqu'à présent diminue ce qui a un effet désastreux sur les propriétés rhéologiques originales conférées au système.

Certains de ces additifs polaires, tels que l'acétone, les alcools et produits similaires, ont des points d'éclair faibles et en conséquence doivent être évités si possible . De plus, ces additifs polaires doivent être ajoutés dans une étape séparée au moment de la préparation des systèmes. Cette étape séparée augmente le coût du système. En plus, ces additifs polaires peuvent réagir avec d'autres constituants du système et éliminer les propriétés rhéologiques essentielles.

L'huile de ricin hydrogénée est un agent de mise en suspension beaucoup plus efficace que les dérivés de la montmorillonite indiqués. Elle est appropriée pour une utilisation dans les véhicules hydrocarbonés aliphatiques. Cependant, l'huile de ricin hydrogénée présente l'inconvénient d'être instable aux températures élevées utilisées lors de la mise en oeuvre des suspensions, par exemple dans les broyeurs de peinture, avec pour résultat un ensemencement

ment ou la formation de petits grains dans ces suspensions; ce manque d'uniformité dans le comportement est hautement indésirable pour la plupart des suspensions, y compris notamment celles utilisées dans les domaines des encres^{et} des revêtements protecteurs. On a également essayé d'utiliser le polyéthylène comme agent de mise en suspension, mais il a aussi à cet égard ses inconvénients. Par exemple, les peintures contenant du polyéthylène à titre d'agent de mise en suspension, sont caractérisées par une sédimentation du pigment qu'elles contiennent en l'espace de quelques jours; elles ont des propriétés anti-coulure faibles et présentent peu ou pas de "corps" pendant ou après le broyage initial des constituants de la peinture. Par "corps" on désigne l'apparence soufflée désirée de la peinture, qui est indicatrice d'une bonne dispersion et ressemble en apparence à de la crème fouettée. Il est ainsi évident qu'aucun agent rhéologique de l'art antérieur n'a été complètement satisfaisant ou efficace pour une large variété de systèmes liquides non-aqueux.

Contrairement aux systèmes de l'art antérieur, on obtient selon la présente invention un additif rhéologique à base d'argile organophile, qui ne nécessite pas l'addition d'un activant à base de solvant polaire, tout en maintenant une large gamme des applications gélifiantes en l'absence d'une dispersion fluctuante et les propriétés de viscosité. Des additifs rhéologiques particuliers décrits dans la présente demande sont définis plus en détails dans la demande de brevet français: "Complexes argile-cation et procédé pour accroître la viscosité d'un système organique liquide", déposée parallèlement à la présente demande.

Un gélifiant à base d'argile organophile auto-activant ayant une dispersabilité accrue dans des systèmes fluides non-aqueux a été préparé; il comprend le produit de la réaction d'une argile de type smectite et d'un composé cationique organique ayant au moins un groupe alkyle à longue chaîne et au moins un groupe choisi parmi les groupes alkyles β , γ -insaturés et les groupes hydroxyalkyles ayant 2 à 6 atomes de carbone.

En particulier, un gélifiant à base d'argile organophile est décrit; il comprend le produit de la réaction d'un composé cationique organique et d'une argile du type smectite ayant une capacité d'échange de cations d'au moins
 5 75 milliéquivalents par 100g d'argile, le composé organique cationique contenant:

- (a) un premier membre qui peut être un groupe alkyle insaturé en β , γ , un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci,
- 10 (b) un deuxième membre qui est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone et

- (c) un troisième et un quatrième membres qui peuvent être un constituant du groupe (a), un groupe
- 15 aralkyle, un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, la quantité du composé cationique organique étant de 90 à 140 milliéquivalents par 100g de l'argile, sur la base d'argile active à 100%.

Les argiles que l'on utilise pour préparer les
 20 gélifiants du type argile organophile de l'invention sont des argiles du type smectite qui ont une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents par 100g d'argile. Des types d'argile particulièrement appropriées sont la variété de bentonite gonflante qui se présente naturellement dans
 25 le Wyoming et les argiles similaires, ainsi que l'hectorite qui est une argile gonflante de silicate de magnésium et de lithium.

La capacité d'échange de cations des argiles du type smectite peut être déterminée par la méthode à l'acétate
 30 d'ammonium bien connue.

On convertit de préférence les argiles, spécialement du type bentonite, en la forme sodium si elles ne sont pas déjà sous cette forme. On peut le faire commodément en préparant une bouillie aqueuse d'argile et en faisant passer
 35 la bouillie à travers une couche de résine échangeuse de cations sous la forme sodium. On peut aussi mélanger l'argile à de l'eau et à un composé soluble de sodium, comme le carbonate de

sodium, l'hydroxyde de sodium, etc., puis cisailier le mélange avec un malaxeur ou une extrudeuse.

On peut aussi utiliser, pour préparer les présentes argiles organophiles, des argiles du type smectite préparées naturellement ou synthétiquement par un procédé de synthèse pneumatolytique ou de préférence hydrothermale. Des exemples d'argiles de ce genre sont la montmorillonite, la bentonite, la beidellite, l'hectorite, la saponite et la stevensite.

On peut synthétiser hydrothermiquement les argiles en formant un mélange réactionnel aqueux sous la forme d'une bouillie contenant des oxydes hydratés ou hydroxydes mixtes du métal désiré, avec ou sans, suivant les cas, du fluorure de sodium (ou d'autres cations échangeables ou mélanges de ceux-ci), dans les proportions correspondant à la smectite synthétique particulière que l'on désire. On place alors la bouillie dans un autoclave et on la chauffe sous la pression autogène à une température d'environ 100 à 325°C, de préférence de 274 à 300°C, pendant un temps suffisant pour former le produit désiré.

Les composés cationiques organiques qui sont utiles dans l'invention peuvent être choisis dans une large gamme de matières capables de former une argile organophile par échange de cations avec l'argile du type smectite. Le composé cationique organique doit avoir une charge positive localisée sur un seul atome ou sur un petit groupe d'atomes au sein du composé. De préférence, le cation est choisi parmi les sels d'ammonium quaternaire, des sels de phosphonium et leurs mélanges, ainsi que des sels équivalents, le cation organique contenant au moins un des groupes suivants: (a) un groupe alkyle insaturé en β , γ et/ou un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone et (b) un groupe alkyle à longue chaîne. Les fragments restants portés par l'atome positif central peuvent être un membre du groupe (a) ci-dessus, un groupe aralkyle et/ou un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone.

Le groupe alkyle insaturé en β , γ peut être choisi dans une large gamme^{de produits}. Ces composés peuvent être cycliques ou acycliques, non substitués ou substitués par des radicaux aliphatiques contenant jusqu'à 3 atomes de carbone de façon que le nombre total d'atomes de carbone aliphatiques du radical insaturé en β , γ soit de 6 ou moins. Le radical alkyle insaturé en β , γ peut être substitué par un noyau aromatique qui est également conjugué avec l'insaturation du fragment β , γ ou bien à la fois par un radical aliphatique et des noyaux aromatiques.

Les exemples représentatifs de groupes alkyles cycliques insaturés en β , γ comprennent les groupes 2-cyclohexényle et 2-cyclopentényle. Des exemples représentatifs de groupes alkyle acycliques insaturés en β , γ contenant 6 atomes de carbone au maximum comprennent les groupes propargyle, allyl- (2-propényle), crotyl- (2-butényle), 2-pentényle, 2-hexényle, 3-méthyl-2-butényle, 3-méthyl-2-pentényle, 2,3-diméthyl-2-butényle, 1,1-diméthyl-2-propényle, 1,2-diméthylpropényle, 2,4-pentadiényle et 2,4-hexadiényle. Des exemples représentatifs de composés acycliques à substituant aromatique comprennent les groupes cinnamyl- (3-phényl-2-propényle), 2-phényl-2-propényle et 3-(4-méthoxyphényl)-2-propényle. Des exemples représentatifs de corps à substituants aromatiques et aliphatiques comprennent les groupes 3-phényl-2-cyclohexényle, 3-phényl-2-cyclopentényle, 1,1-diméthyl-3-phényl-2-propényle, 1,1,2-triméthyl-3-phényl-2-propényle, 2,3-diméthyl-3-phényl-2-propényle, 3,3-diméthyl-2-phényl-2-propényle et 3-phényl-2-butényle.

Le groupe hydroxyalkyle est choisi parmi les radicaux aliphatiques à substituant hydroxyle dans lesquels le substituant hydroxyle ne se trouve pas sur le carbone adjacent à l'atome à charge positive et le groupe contient 2 à 6 atomes de carbone aliphatique. Le groupe alkyle peut être substitué par un noyau aromatique. Des exemples représentatifs comprennent les groupes 2-hydroxyéthyl (éthanol), 3-hydroxypropyle, 4-hydroxypentyle, 6-hydroxyhexyle,

2-hydroxypropyl -(isopropanol); 2-hydroxybutyle; 2-hydroxypentyle; 2-hydroxyhexyle; 2-hydroxycyclohexyle; 3-hydroxycyclohexyle; 4-hydroxycyclohexyle; 2-hydroxycyclopentyle; 3-hydroxycyclopentyle; 2-méthyl-2-hydroxypropyle; 1,1,2-triméthyl-
 5 2-hydroxypropyle; 2-phényl-2-hydroxyéthyle; 3-méthyl-2-hydroxybutyle et 5-hydroxy-2-pentényle.

Les radicaux alkyles à longue chaîne peuvent être ramifiés ou non, saturés ou insaturés, substitués ou non et doivent contenir 12 à 60 atomes de carbone dans la partie en
 10 chaîne droite du radical.

Les radicaux alkyles à longue chaîne peuvent être tirés d'huiles de provenance naturelle, notamment diverses huiles végétales comme l'huile de maïs, l'huile de coco, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de ricin, etc, ainsi que de
 15 diverses huiles ou graisses animales telles que l'huile de suif. Les radicaux alkyles peuvent également être obtenus par voie pétrochimique, par exemple tirés d' α -oléfines.

Des exemples représentatifs de radicaux saturés ramifiés utiles comprennent les groupes 12-méthylstéaryle et
 20 12-éthylstéaryle. Des exemples représentatifs de radicaux insaturés ramifiés utiles comprennent les groupes 12-méthyloléyle et 12-éthyloléyle. Des exemples représentatifs de radicaux saturés non ramifiés comprennent les groupes lauryle, stéaryle, tridécyle, myristyle, (tétradécyle), penta-
 25 décyle, hexadécyle, suif hydrogéné, docosanyle. Des exemples représentatifs de radicaux insaturés, non ramifiés et non substitués, comprennent les groupes oléyle, linoléyle, linolényle, soja et suif.

Les autres groupes portés par l'atome à charge positive sont choisis parmi les suivants: (a) un groupe alkyle insaturé en β , γ ou un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6
 30 atomes de carbone, tous deux décrits plus haut, (b) un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone, cyclique ou acyclique, et (c) un groupe aralkyle, c'est-à-dire benzyle ou benzyle substitué, y compris les fragments cycliques condensés
 35 contenant 1 à 22 atomes de carbone en chaîne linéaire ou ramifiée dans la partie alkyle de la structure.

Des exemples représentatifs de groupe aralkyle, c'est-à-dire benzyle ou benzyle substitués, comprennent le groupe benzyle et les composés dérivés, par exemple des halogénures de benzyle, des halogénures de benzhydryle, des halogénures de trityle, des 1-halogéno-1-phénylalcane
 5 dans lesquels la chaîne contient 1 à 22 atomes de carbone, comme les 1-halogéno-1-phényléthanes, les 1-halogéno-1-phénylpropanes et les 1-halogéno-1-phényloctadécane, des fragments benzyle substitués comme ceux qui sont dérivés
 10 des halogénures d'ortho-,méta et para-chlorobenzyle, des halogénures de para-méthoxybenzyle, des halogénures d'ortho-,méta- et para-nitrilobenzyle et des halogénures d'ortho-,méta- et para-alkylbenzyle dont la chaîne alkyle contient 1 à 22 atomes de carbone, et des fragments du type
 15 benzyle à noyaux condensés comme ceux qui sont dérivés des 2-halogénométhyl-naphtalènes, des 9-halogénométhyl-anthracènes et des 9-halogénométhylphénanthrènes, dans lesquels le substituant halogène est le chlore, le brome, l'iode ou tout autre groupe semblable pouvant s'éliminer lors de
 20 l'attaque nucléophile du fragment du type benzyle de sorte que le nucléophile remplace le groupe éliminé du fragment du type benzyle.

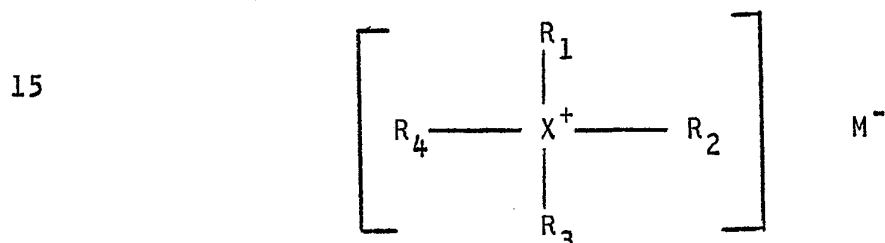
Des exemples représentatifs de groupes alkyles utiles qui peuvent être linéaires et ramifiés, cycliques et
 25 acycliques, comprennent les groupes méthyle, éthyle, propyle, 2-propyle, isobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle.

Les radicaux alkyles peuvent aussi être tirés d'autres huiles naturelles, aussi bien substituées que non substituées, comme celles qui sont indiquées plus haut, y
 30 compris diverses huiles végétales, comme l'huile de suif, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de ricin, etc, ainsi que diverses huiles et graisses animales.

On connaît de nombreux procédés pour la préparation de sels cationiques organiques. Par exemple, lorsqu'il
 35 prépare un sel d'ammonium quaternaire, l'homme de l'art prépare une dialcylamine secondaire, par exemple par hydrogénéation de nitriles (voir le brevet US 2.355.356), puis

il forme la méthyl-dialkylamine tertiaire par alkylation réductrice en utilisant le formaldéhyde comme source de radical méthyle. Voir aussi le brevet US 3 136 819 pour la formation de l'halogénure d'ammonium quaternaire par addition de chlorure de benzyle ou de bromure de benzyle à l'amine tertiaire, ainsi que le brevet US 2.775.617.

L'anion du sel est de préférence choisi entre les anions chlorure et bromure et leurs mélanges, et c'est de préférence encore l'anion chlorure, bien que d'autres anions comme les anions acétate, hydroxyde, nitrite, etc., puissent être présents dans le composé cationique organique pour neutraliser le cation. Une formule représentative est la suivante:



dans laquelle R_1 est un groupe alkyle insaturé en β , γ , ou un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone; R_2 est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone; R_3 et R_4 représentent un groupe R_1 , un groupe aralkyle ou un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone; X représente le phosphore ou l'azote; et M^- représente Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- ou $C_2H_3O_2^-$.

On peut préparer les argiles organophiles de l'invention en mélangeant l'argile, le composé d'ammonium quaternaire et l'eau, de préférence à une température de 20 à 100°C et de préférence encore de 35 à 77°C, pendant un temps suffisant pour que le composé organique revête les particules d'argile, puis en filtrant, en lavant, en séchant et en broyant. Lorsqu'on utilise les argiles organophiles dans des émulsions, on peut éliminer les étapes de séchage et de broyage. Lorsqu'on mélange l'argile, le composé d'ammonium^{quaternaire} et l'eau à des concentrations telles qu'il ne se forme pas de bouillie, on peut éliminer les étapes de filtration et de lavage.

On disperse de préférence l'argile dans de l'eau à une concentration d'environ 1 à 80% et de préférence de 2 à 7% ,facultativement on centrifuge la bouillie pour éliminer les impuretés étrangères à l'argile qui constituent environ 10 à 50% de la composition initiale d'argile, on agite la bouillie et on la chauffe à une température de 35 à 77°C. On ajoute alors le sel d'ammonium quaternaire dans le rapport désiré de milliéquivalents, de préférence sous forme liquide dans l'isopropanol ou à l'état dispersé dans l'eau, et on continue d'agiter pour effectuer la réaction.

Pour la commodité de la manipulation, il est préférable que la teneur totale en corps organiques des produits de réaction du type argile organophile de l'invention soit inférieure à environ 50% du poids de l'organoargile. On peut utiliser de plus grandes quantités, mais le produit de réaction est difficile à filtrer, à sécher et à broyer.

La quantité de cation organique ajoutée à l'argile aux fins de l'invention doit être suffisante pour communiquer à l'argile la caractéristique de dispersion accrue qui est désirée. Cette quantité est par définition le rapport de milliéquivalents, c'est-à-dire le nombre de milliéquivalents (M.E.) du cation organique dans l'organoargile par 100g d'argile, calculée en argile active à 100%. Les argiles organophiles de l'invention doivent avoir un rapport de milliéquivalents compris entre 90 et 140, et de préférence entre 100 et 130. A de moindres rapports, les argiles organophiles obtenues ne sont pas des gélifiants efficaces, bien qu'elles puissent être de bons gélifiants lorsqu'elles sont dispersées de façon classique avec des agents de dispersion organiques polaires. A des rapports de milliéquivalents plus élevés, les argiles organophiles sont des gélifiants médiocres. Toutefois, on comprendra que le rapport préférentiel de milliéquivalents, dans la gamme comprise entre 90 et 140, varie selon les caractéristiques du système organique à gélifier par l'argile organophile.

La façon dont le cation organique joue son rôle dans les produits de réaction du type argile organophile de l'invention n'est pas entièrement connue. Il semble toutefois que les propriétés remarquables associées aux compositions de l'invention soient liées aux fragments accepteur et donneur d'électrons du cation et particulièrement à la présence essentielle d'au moins un groupe alkyle à longue chaîne joint à un groupe alkyle insaturé en β , γ et/ou à un groupe hydroxyalkyle. Lorsqu'il est rattaché à un atome à charge positive, il semble que le groupe alkyle à longue chaîne joue le rôle de donneur d'électrons facilitant la délocalisation de la charge positive. Toutefois, chose plus importante, il permet aux plaquettes d'argile de se séparer suffisamment pour permettre une séparation plus poussée dans des conditions de cisaillement modérées. Par contre, il semble que le groupe alkyle insaturé en β , γ crée une délocalisation de la charge positive qui peut résulter d'une résonance et/ou d'un effet d'induction se produisant avec le groupe alkyle insaturé. Cet effet ne se produit pas dans une mesure notable avec d'autres groupes alkyles saturés de la technique antérieure. Il semble que la fonction renforcée du groupe hydroxyalkyle à chaîne courte soit liée au fragment activant polaire interne en liaison covalente, à savoir au groupe hydroxyle lorsqu'il n'est pas adjacent à l'atome à charge positive. Cet effet ne se produit pas quand le fragment hydroxyle est situé sur un atome de carbone adjacent à l'atome à charge positive ou sur une chaîne alkyle aliphatique de plus de 6 atomes de carbone.

Les compositions de l'invention, décrites ci-dessus, trouvent une large utilité comme additifs rhéologiques dans les systèmes fluides non aqueux en général. Les compositions fluides non aqueuses dans lesquelles les argiles organophiles autoactivantes sont utiles comprennent les peintures, vernis, émaux, cires, résines époxy, mastics, adhésifs, cosmétiques, encres, résines de polyester pour stratification, revêtements de gel de polyester, etc. On peut préparer ces fluides par tout procédé classique, par exemple comme décrit dans le brevet US 4.208.218, y compris en utilisant des broyeurs à colloïdes,

des laminoires, des broyeurs à boulets et des disperseurs rapides, dans lesquels les pigments se dispersent bien dans le véhicule organique par suite du cisaillement élevé appliqué dans le traitement.

5 Bien que la présente invention ait été définie en référence à des fluides non aqueux, on notera que de telles compositions peuvent contenir de faibles quantités d'eau dans le fluide non-aqueux, allant jusqu'à 10% en poids et que de telles compositions rentrent dans le cadre
10 de la présente invention.

On utilise dans ces compositions le gélifiant du type argile organophile en des quantités suffisantes pour obtenir les propriétés rhéologiques désirées, par exemple une viscosité élevée aux faibles taux de cisaillement, une
15 limitation des coulures des pellicules / de liquide et la prévention du dépôt et de l'agglomération des pigments présents dans les compositions fluides non-aqueuses. Les quantités de gélifiant du type argile organophile utilisées dans le système fluide non aqueux doivent aller de préférence de 0,1 à 15% environ du poids du système liquide non
20 aqueux traité, et de préférence de 0,3 à 5,0%, pour donner les effets rhéologiques désirés.

Les agents épaississants selon la présente invention sont caractérisés par un nombre d'avantages par rapport
25 aux agents de mise en suspension disponibles jusqu'à présent. De tels avantages sont mis en évidence par les propriétés améliorées que présentent un grand nombre d'espèces spécifiques qui répondent à la définition générale des composés de l'invention. Généralement, les agents de mise en suspension de la présente invention ne forment pas de grain, de
30 germe ou ne provoquent pas d'autres changements défavorables aux températures élevées de mise en oeuvre ni aux températures de stockage. Ils se comportent comme des agents gélifiants efficaces en l'absence d'activants à base de solvant ; ils sont efficaces à la fois dans les
35 véhicules aromatiques et aliphatiques aussi bien que dans

les véhicules modérément polaires. Leur utilisation permet un réglage complet des propriétés rhéologiques et procure des résultats uniformes. De plus, selon les propriétés du produit et les applications finales désirées, ils
 5 ne provoquent pas de jaunissement et peuvent être utilisés sans crainte de décoloration; et ils confèrent des degrés de propriétés de suspension permettant une suspension de pigment excellente et des propriétés anti-coulure.

Un mode de mise en oeuvre spécifique de la présente
 10 invention consiste en la formation de systèmes liquides non-aqueux comprenant des compositions de revêtement thixotropiques

Des compositions de revêtement comprenant un liant filmogène organique et/ou minéral, des solvants et éventuellement des pigments ont été décrites jusqu'à présent pour leur
 15 utilisation comme substances décoratives et/ou protectrices par exemple ^{sur} les métaux, le bois, les plastiques et le papier. Dans la pratique, ces compositions sont appliquées sur le substrat avec un équipement, tel que la brosse, le rouleau, par atomisation avec air ou sans air ou par immersion. Dans
 20 ces compositions, on peut utiliser des agents gélifiants thixotropes, qui confèrent aux compositions de revêtement une viscosité faible à un cisaillement élevé, tel que celui utilisé lors de l'application du revêtement, mais qui confère une viscosité élevée sous des conditions de cisaillement
 25 faible ou nulle.

Par le passé, on a mis en oeuvre de l'amiante, de la silice fumée, diverses substances organiques et des argiles organophiles comme gélifiants efficaces pour de telles compositions de revêtement. Cependant, ces substances
 30 sont frappées de divers inconvénients, tels que l'apparition de risque pour la santé, un rapport coût/performance élevées et une obtention de composition de revêtement inadéquate à surface insuffisamment brillante et lisse.

Les argiles organophiles selon l'invention ont été
 35 utilisées comme gélifiants efficaces pour compositions de revêtement sans donner lieu aux difficultés rencontrées avec les substances selon l'art antérieur. On peut disperser

les argiles organophiles dans les compositions de revêtement sous cisaillement faible ou, facultativement, important.

- 5 Selon un mode opératoire typique, on ajoute le gélifiant/^àbase d'argile organophile à une partie de la composition de revêtement, comprenant un liant organique filmogène, un solvant organique, et éventuellement, des pigments, sous agitation à une vitesse de 1524 mètres linéaires par minute. Le taux d'agitation est accru jusqu'à 4572 mètres linéaires par minute pendant 15 minutes pour assurer la dispersion complète de l'argile organophile. Une fois que la dispersion est obtenue, on ajoute la quantité restante de liant organique et de solvant sous des conditions de cisaillement faibles à modérées pour achever la formulation.
- 10
- 15 Bien que ^{ce} mode d'addition typique soit acceptable pour l'utilisation avec les nouvelles compositions selon l'invention, en variante, de telles compositions peuvent être post-ajoutées, sous des conditions de cisaillement faibles à modérées à une composition de revêtement préalablement préparée.
- 20 Ce mode de post-addition est tout à fait inattendu et n'est pas possible avec les argiles organophiles classiques car elles ne permettent pas d'atteindre complètement les degrés de viscosité et la dispersion en l'absence de cisaillement élevé.

- 25 Les liants organiques filmogènes selon la présente invention sont préparés par des procédés classiques, tels que par polymérisation des esters méthacrylates et acrylates, à partir de résine de polyester insaturée et par réaction de séchage des huiles, tel que l'acide linoléique, avec des polymères contenant une fonctionnalité hydroxyle. Généralement, les liants organiques ayant des poids moléculaires en poids
- 30 de 200 à plusieurs centaines de mille sont appropriés.

- Les solvants organiques pour de tels revêtements peuvent être, d'une manière générale, classés en cinq catégories,
- 35 qui comprennent les solvants aliphatiques, les solvants aromatiques, les solvants modérément polaires, les solvants polaires, et les solvants chlorés. Les solvants aliphatiques

comprennent notamment les hydrocarbures aliphatiques à chaîne normale ou à chaîne ramifiée , ayant de 5 à 12 atomes de carbone environ et les composés cycloaliphatiques . Les solvants aromatiques comprennent notamment les substances, telles que le benzène , le toluène, le xylène et l'éthylbenzène. Les solvants modérément polaires comprennent notamment les solvants cétoniques et les solvants à base d'ester , tels que l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, la méthyl-butyl-cétone, la méthyl-isobutyl-cétone, la cyclohexanone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthoxyéthyle, et produits similaires. Les solvants polaires comprennent notamment des substances telles que les alcools à poids moléculaire faible, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol , le 2-propanol, le butanol , le 2-butanol , et l'éthoxyéthanol . Les solvants hydrocarbonés chlorés comprennent notamment le chlorure de méthylène, le chloroforme , le tétrachlorure de carbone, le chloroéthane et le 1-1,1-trichloroéthane.

Les compositions de revêtement selon la présente invention peuvent contenir des additifs classiques, telles que des particules de solides finement divisés à mettre en suspension par les agents de l'invention.

Ces additifs particuliers à utiliser , tels que les pigments, les agents d'extension, les substances inertes, les charges, les opacifiants, etc.....sont bien connus de l'homme de l'art et ne font pas partie de la présente invention.

Les quantités de gélifiants à base d'argile organophile utilisées dans les compositions de revêtement peuvent être comprises entre 0,25% et 10%, et de préférence entre 0,5% et 5% en poids. Des quantités supérieures à 10% peuvent être utilisées mais elles sont difficiles à manipuler à cause des viscosités élevées. Le liant organique peut être généralement utilisé dans des quantités allant de 10 à 80% de la partie liquide de la composition de revêtement. Le solvant organique est utilisé en des quantités suffisantes

pour réduire la viscosité de la composition de revêtement jusqu'à des degrés utilisables qui dépendent de la méthode d'application mais en tout cas pour compléter à 100% de la composition totale . Des additifs supplémentaires comprenant
 5 notamment des pigments peuvent être utilisés en des quantités allant de 0,5 à 50% de la composition totale de revêtement.

L'additif rhéologique particulier et la quantité utilisée pour obtenir la performance satisfaisante dans une composition de revêtement donnée varient selon divers facteurs.
 10 En général, on a trouvé que l'on obtient une performance acceptable dans les systèmes de solvant à polarité élevée, tels que les systèmes aromatiques et les systèmes aliphatiques lorsqu'on utilise des produits de réaction de l'argile organo-
 15 phile préparée à partir de composés quaternaires contenant 2 ou 3 groupes alkyles longue chaîne . Au contraire, on a trouvé/ ^{que} des composés quaternaires contenant seulement un groupe alkyle à longue chaîne sont acceptables pour les systèmes de solvant à polarité modérée à faible. Ainsi, la
 20 plupart des additifs rhéologiques organiques appropriés seront dépendant de la rhéologie requise des revêtements, du type de solvant , du réglage , fabrication / température et l'équipement de fabrication . Bien que l'efficacité d'un additif rhéologique particulier dépende de ces facteurs,
 25 on a trouvé que les compositions décrites dans la présente description fournissent des performances supérieures à celles obtenues avec les additifs classiques. Contrairement aux substances de l'art antérieur , les compositions selon la présente invention, ne nécessitent pas un traitement thermique pendant la fabrication, elles sont moins sensibles à la cha-
 30 leur au cours de l'application et du stockage, elles ne requièrent pas la présence essentielle d'un activant polaire et elles fournissent d'excellentes propriétés de viscosité, d'anti-sédimentation et de résistance à la coulure .

35

EXEMPLES

De manière à décrire plus complètement la présente invention, les exemples ci-après sont donnés. Tous les

pourcentages donnés sont en poids sauf stipulation contraire. Les ingrédients et leurs quantités utilisés pour préparer chaque composition de revêtement sont indiqués dans le tableau IA (Système solvant aliphatique pigmenté), le
5 tableau IIA (Système solvant clair aliphatique), le tableau IIIA (Système solvant pigmenté aromatique), le tableau IVA (Système solvant clair aromatique) et le tableau VA (Système solvant clair modérément polaire).

Les résultats portés dans les tableaux montrent que
10 les compositions selon l'invention, lorsqu'elles sont post-ajoutées sous cisaillement modérément faible à un système de revêtement préalablement préparé , confèrent au système une viscosité et une résistance à la coulure supérieures et qu'elles sont dispersées pratiquement
15 jusqu'au même degré que les substances employées de manière classique lorsqu'elles sont incorporées dans le système sous des conditions de cisaillement nettement plus élevées. Egalement, les substances utilisées à titre de comparaison lorsqu'elles sont incorporées dans le système sous des
20 conditions de cisaillement faible, sont nettement inférieures en ce qui concerne leur dispersibilité, la viscosité atteinte et la résistance à la coulure , comparativement aux substances selon l'invention incorporées dans le système sous le même cisaillement.

25 Les argiles organophiles selon l'invention , ayant la composition telle qu'indiquée dans les tableaux, ont été post-ajoutées sous des conditions de cisaillement faibles dans la composition de revêtement sans activant à base de solvant polaire . A titre de comparaison, diverses
30 organo-argiles classiques ont également été post-ajoutées à la composition de revêtement sous les mêmes conditions de cisaillement que l'argile organophile testée. Cependant, dans ce cas un mélange de 95% de méthanol et de 5% d'eau a été utilisé à titre d'activant à base de solvant polaire
35 pour l'organoargile .

Plus particulièrement, on a pesé 600g d'une composition de revêtement préalablement préparée, exempte d'additif rhéologique, dans une boîte métallique circulaire sans rebord, de 102 mm de diamètre et de 117 mm de haut. On a agité le système au moyen d'un disperseur Premier de 1 ch, équipé d'une lame de Cowles à dents de scie de 44 mm de diamètre. On a placé la lame dans le système, au centre de la boîte, à une hauteur telle que le bas de la lame soit à 12 mm au-dessus de la surface du fond du récipient. On a maintenu l'arbre à une vitesse constante de 3000 tours/minute. On a incorporé lentement par tamisage 5,1 g des argiles organophiles selon l'invention au système en cours de tourbillonnement. Dans le cas des matières témoins, on a ajouté aussi au système 1,7 g ($2,1 \text{ cm}^3$) d'un mélange à 95% de méthanol et à 5% d'eau, exactement une minute après la fin de l'addition de l'organoargile. On a injecté ce solvant polaire activant dans le système au moyen d'une seringue en verre de 5 cm^3 .

On a brassé le système additionné d'organoargile, ainsi que d'activant dans le cas de l'argile organophile témoin, à une vitesse d'arbre de 3 000 tours/minute pendant un temps total de 15 minutes. A ce moment, sans arrêter le disperseur, on a prélevé du récipient une petite partie aliquote de solution à l'aide d'une spatule en acier inoxydable de 127 mm allant s'amenuisant. Cette partie aliquote a servi à mesurer la finesse de dispersion de la solution. On a opéré cette mesure à l'aide d'un calibre de finesse de broyage de Hegman, à graduation étalonnée de 0 à 8, où le chiffre 0 correspondait à une épaisseur de pellicule de $102 \mu\text{m}$ et 8 à une épaisseur de pellicule de $0 \mu\text{m}$. Ce calibre était constitué d'un bloc en acier inoxydable dans lequel était ménagée une gouttière de profondeur variable. On a placé la solution à tester dans la gouttière à l'extrémité la plus profonde et on l'a fait couler sur toute la longueur de la gouttière. La finesse de broyage du système a été déterminée au point de la longueur de la gouttière auquel les particules de pigment commençaient à apparaître

au-dessus de la surface de la pellicule de solution. Cette mesure a été effectuée après des temps de brassage de 15 minutes. On a ensuite transféré les systèmes dans un vase d'étain et on les a laissés s'équilibrer une nuit à 20°C, avant de les soumettre à des essais de viscosité et de coulure.

L'essai de facilité de dispersion a été réalisé comme exposé ci-dessus avec un viscosimètre rookfield, modèle RVT, muni d'une broche n°4 tournant à 10 tours/minute .

Les mesures de coulure ont été faites avec une lame anti-coulure de Leneta. Les éprouvettes de coulure ont été portées sur des graphiques Leneta/ à l'aide d'un applicateur de pellicule à commande mécanique équipé d'une plaque aspirante perforée. Les éprouvettes prêtes ont été placées verticalement, les raies de peinture étant horizontales et les plus minces d'entre elles étant situées en haut. On a lu le degré de coulure, une fois la pellicule sèche, au niveau de la raie la plus épaisse qui n'avait pas suffisamment coulé pour rejoindre la raie immédiatement sous-jacente. Les degrés de coulure sont exprimés en μm .

Dans les tableaux IB et IIB , les résultats démontrent la préparation des systèmes de revêtement ayant une facilité de dispersion améliorée et/ou une viscosité plus grande sous des conditions de cisaillement modérées , par comparaison à des additifs classiques.

Dans les tableaux IIIB et IVB, les résultats montrent une augmentation générale de la viscosité et des propriétés anti-coulure généralement améliorées des argiles organophiles selon la présente invention par rapport aux additifs préparés de manière classique.

Dans le tableau VB les données montrent des résultats pratiquement équivalents aux additifs de l'art antérieur, avec un nombre limité ayant une viscosité accrue pour les argiles organophiles selon l'invention.

TABEAU IA
SYSTEME SOLVANT ALIPHATIQUE PIGMENTE

Ingrédients	Nom générique	Fabricant	à blanc sans épaississant	traitement normal témoin (cisaillement _ élevé)	traitement expérimental à cisaillement faible (post-addition)
BASE DE BROYAGE					
"Aroplaz 1266M70"	solution résine-alkyde huile longue de soja (70% N.V.)	Spencer Kellogg Div. of Textron, Inc.	30,00	30,00	30,00
Essence minérale 663	hydrocarbure aliphatique	Union Oil Company of California	30,28	30,28	30,28
Additif rhéologique	Bentonite de diméthyl-bis(sulfhydrogéné)ammonium	NL Industries, Inc.	-	-	-
Méthanol/eau, 95/5	-	-	-	1,5	-
"TITANOX 2020"	Rutile TiO ₂	NL Industries, Inc.	109,00	109,00	109,00
Atomite	Carbonate de calcium naturel broyé	Thompson, Weinmann & Co	86,85	86,85	86,85
BROYER A GRANDE VITESSE-5400 TOURS/MINUTE PENDANT 15 MINUTES					
LAISSER REPOSER-AJOUTER DANS L'ORDRE AVEC MELANGE A 2000 TOURS/MINUTE					
"Aeroplaz 1266 M70"	Solution de résine alkyde/huile longue de soja (70% N.V.)	Spencer Kellogg Div. of Textron, Inc.	109,60	109,60	109,60
"Aroflat 3113P0"	Alkyde thixotrope	Spencer Kellogg	86,85	86,85	86,85

TABLEAU IA(suite)

AJOUTER DANS L'ORDRE AVEC MELANGE A 2000 TOURS/MINUTE

Ingrédients	Nom générique	Fabricant	à blanc		traitement normal		traitement expérimental à faible cisaillement (Post-addition)
			(sans épaississant)	témoin (cisaillement élevé)	kg	kg	
Essence minérale 663	Hydrocarbure aliphatique	Union Oil Company of California	21,25	21,25	21,25	21,25	
Desséchant pour peinture	Naphténate de cobalt à 68%	Tenneco Chemical, Inc.	0,82	0,82	0,82	0,82	
Desséchant pour peinture	Naphténate de calcium à 4%	Tenneco Chemical, Inc.	3,90	3,90	3,90	3,90	
"Exkin 2"	Agent anti-peau à base d'oxime	Tenneco Chemical, Inc.	0,454	0,454	0,454	0,454	
MELANGER A 3000 tours/minute							
Epaississant	Argile organophile	Expérimentale	-	-	-	4,54	
			479,01	480,51		483,55	

TABLEAU IB

Exemple Additif rhéologique (Rapport M.E.)

Exemple	Additif rhéologique (Rapport M.E.)	Finesse de broyage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Couleur (μ m) 24 heures
Comparatif A	Silice fumée	0	0,8	101,8
Comparatif B	Benzyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (111,5)	6	1,25	152,4
Comparatif C	Benzyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (117,8)	6	1,3	152,4
Comparatif D	Méthyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (110,8)	2	1,76	177,8
Comparatif E	Méthyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (116)	5	1,65	177,8
Comparatif F	Diméthyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	0,48	76,2
Invention n°1	Allyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (110,8)	5	1,62	177,8
Invention n°2	Ethanol tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (111,8)	0	1,36	152,4
Invention n°3	Allyl-benzyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	0,704	101,8
Invention n°4	Allyl-éthanol-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (108,8)	1	0,764	101,8
Invention n°5	Allyl-méthyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (119,8)	1,5	1,496	177,8
Invention n°6	Ethanol-méthyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (108,2)	0	0,940	76,2

TABLEAU IIA
SYSTEME SOLVANT CLAIR ALIPHATIQUE

1. Ajouter 388 grammes de "Aroplaz 1266-M70" dans une boîte non chemisée de 1,1 l environ.
2. Agiter à 1000 tours/minutes sur un disperseur de 1 ch avec une lame
Hi-Vis de 44 mn.
3. Ajouter 12g de l'additif rhéologique tout en agitant.
4. Augmenter la vitesse de la lame du mélangeur jusqu'à 3000 tours/minute
5. Après 1 minute ajouter 2 g d'éthylène-glycol à l'échantillon de silice fumée seulement.
6. Vérifier la finesse de broyage après 15 minutes de mélange
7. Transférer le gel dans une boîte de 0,473 l.
8. Mesurer la viscosité Brookfield à 10 tours/minute pendant 5 minutes.
9. Révérifier la viscosité le jour suivant.

TABLEAU IIB

Additif rhéologique (rapport M.E.)

Exemple	Additif rhéologique (rapport M.E.)	Finesse de broyage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Coulure par 24 heures /mm
Comparatif G	aucun	-	4,540	101,8
Comparatif H	Silice fumée	7,5	9,900	101,8
Comparatif I	Diméthyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite(95)	0	5,840	-
Comparatif J	Benzyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (111,5)	0	14,120	304,8
Comparatif K	Méthyl-tri(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (111)	0	8,800	152,4
Invention 7	Allyl-benzyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite(110)	0	7,040	127
Invention 8	Allyl-éthanol-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite(108,8)	0	10,260	177,8
Invention 9	Allyl-méthyl-di(sulf hydrogéné)ammonium bentonite(109,8)	0	16,740	355,6
Invention 10	Ethanol-méthyl-(sulf hydrogéné)ammonium bentonite (108,2)	0	7,140	127

TABLEAU IIIA

SYSTEME SOLVANT AROMATIQUE PIGMENTE

AROMATIQUE

Ingrédients	Nom générique	Fabricant	A blanc (sans épaississant)	Traitement régulier (cisaillement élevé)	Traitement à faible cisaillement (Post-addition)
			kg	kg	kg
BASE DE BROYAGE-AJOUTER DANS L'ORDRE SUIVANT					
"Duraplex 12-808"	Alkyde non modifié d'huile courte (60% N.V.)	Reichhold Chemical, Inc.	97,61	97,61	97,61
Xylène	-	Shell Chemical Co	66,28	66,28	66,28
Additif rhéologique	Diméthyl-di(sulf hydrogéné) ammonium hectorite	NL Industries	-	4,54	-
Méthanol/eau, 95/5	-	-	-	1,5	-
"TITANOX 2020"	Rutile TiO ₂	NL Industries, Inc.	161,17	161,17	161,17
BROYAGE DANS BROYEUR A GALETS PENDANT 16 HEURES					
LAISSER REPOSER-AJOUTER AU BROYEUR DANS L'ORDRE SUIVANT:					
"Duraplex 12-o80"	Alkyde non modifié d'huile courte(60% N.V.)	Reichhold Chemical, Inc.	89,9	89,9	89,9
"Uformite 27-809"	Résine de mélamine formaldéhyde (50% N.V.)	Reichhold Chemical, Inc.	80,35	80,35	80,35
MELANGER PENDANT 1/2 HEURE DANS UN MELANGEUR A GALETS AVANT DE METTRE EN BOITE					
Epaississant	Additif rhéologique	Expérimentale	-	-	4,54
MELANGER DANS LA PEINTURE BLANCHE FINIE EN UTILISANT UN "COWLES" A 3000 TOURS/MINUTE					
Total			334,15	340,18	338,68

TABLEAU IIIB

Exemple	Additif rhéologique	Finesse de broyage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Couleur (μ m) 24 heures
Comparatif L	Silice fumée	3	2,560	304,8
Comparatif M	Benzyl-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite(111,5)	0	0,760	203,6
Comparatif N	Benzyl-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (117,8)	1,5	0,700	152,4
Comparatif O	Méthyl-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite(110,8)	0	1,340	177,8
Comparatif P	Méthyl-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (116)	4,0	2,550	406,4
Comparatif Q	Diméthyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	0,420	101,8
Invention n°11	Allyl-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,8)	0	0,780	177,8
Invention n°12	Ethanol-tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,8)	0	0,520	101,8
Invention n°13	Diallyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,4)	0	0,740	203,6
Invention n°14	Allyl-benzyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	0,700	152,4
Invention n°15	Allyl-éthanol-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,8)	0	0,880	228,6
Invention n°16	Allyl-méthyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (109,8)	0	1,300	254
Invention n°17	Ethanol-benzyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite(110)	2	1,030	203,6
Invention n°18	Ethanol-méthyl-di(suif hydrogéné)ammonium bentonite(108,2)	1	0,830	203,6
Invention n°19	Triallyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110,6)	0	0,640	203,6
Invention n°20	Diallyl méthyl(suif-hydrogéné)ammonium bentonite (108,1)	0	0,480	127
Invention n°21	Allyl-dibenzyl-(suif hydrogéné)ammonium bentonite(111,8)	0	1,550	228,6
Invention n°22	Allyl-diéthanol (suif hydrogéné)ammonium bentonite(108,1)	0	0,440	127
Invention n°23	Allyl-diméthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite(110,3)	0	0,400	101,8
Invention n°24	Allyl-éthanol-benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (109,8)	0	0,500	127
Invention n°25	Allyl-benzyl-méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,5)	0	0,450	127

TABLEAU IIIB(suite)

Exemple	Additif rhéologique	Finesse de broyage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Couleur (M) 24 heures
Invention n°26	Diéthanol-benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,5)	0	0,440	127
Invention n°27	Ethanol-benzyl-méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite(109,2)	0	0,440	101,8
Invention n°28	Diéthanol-méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,7)	0	0,450	152,4
Invention n°29	Ethanol-diméthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,1)	0	0,400	101,8

TABEAU IVA

SYSTEME SOLVANT CLAIR AROMATIQUE

1. Ajouter 392 grammes de "Duraplex 12-808 " dans une boîte non chemisée de 1,1 l environ
2. Agiter à 1000 tours/minute sur un disperseur de 1 ch. avec une lame "Hi-Vis" de 44 mm
3. Ajouter 12g de l'additif rhéologique tout en mélangeant
4. Augmenter la vitesse de la lame du mélangeur jusqu'au 3000 tours/minute
5. Vérifier la finesse de broyage après 15 minutes de mélange
6. Transférer le gel dans une boîte non chemisée de 0,473 l
7. Mesurer la viscosité Brookfield à 10 tours/minute pendant 5 minutes
9. Vérifier à nouveau la viscosité le jour suivant.

TABEAU IVB
Additif rhéologique (rapport M.E.)

Exemple		Finesse de bro- yage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Couleur (μ m) 24 heures
Comparatif R	Silice fumée	0	12,400	457,2
Comparatif S	Benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite(111,5)	0	20,320	508
Comparatif T	Benzyl tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite(117,8)	0	11,600	457,2
Comparatif U	Méthyl tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111)	7,5	20,500	762
Comparatif V	Méthyl tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (116)	7,5	21,400	762
Comparatif W	Diméthyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	9,620	406,4
Comparatif X	Blanc	-	5,760	304,8
Invention n°30	Diallyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite(108,4)	1	21,200	508
Invention n°31	Allyl benzyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite	0	12,640	508
Invention n°32	Allyl éthanol di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	18,960	508
Invention n°33	Allyl méthyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite di	6	25,320	635
Invention n°34	Ethanol benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	1	21,800	635
Invention n°35	Ethanol méthyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,2)	0	14,680	508
Invention n°36	Triallyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite(110,6)	0	21,440	508
Invention n°37	Diallyl méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,1)	0	50,000	508
Invention n°38	Allyl diéthanol(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,1)	0	21,250	457,2
Invention n°39	Allyl diméthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110,3)	0	39,000	635
Invention n°40	Allyl éthanol benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (109,8)	0	40,000	508

TABLEAU IVB (Suite)

Exemple	Additif rhéologique (rapport M.E.)	Finesse de bro- yage	Viscosité (Pa.s) 24 heures	Couleur (μ m) 24 heures
Invention n°41	Allyl benzyl méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,5)	0	8,000	406,4
Invention n°42	Diéthanol benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,5)	0	21,000	406,4
Invention n°43	Ethanol benzyl méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (109,2)	0	23,000	457,2
Invention n°44	Diéthanol méthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (111,7)	0	7,600	508
Invention n°45	Ethanol-diméthyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,1)	0	8,400	508

TABLEAU V A

INGREDIENTS	SYSTEME SOLVANT MODEREMENT POLAIRE PIGMENTE		POST-ADDITION A FAIBLE CISAILLEMENT (kg)
	NOM GENERIQUE	FABRICANT	
Toluène	--	--	54,02
Méthyl-éthyl-cétone	--	--	68,1
2-propanol à 95%	--	--	5,7
Isobutyl-Acétate	--	--	132,56
Agiter sous faible vitesse en utilisant un dissolvant Cowles dans une boîte de peinture de 3,78 l environ.			
Résine vinylique VAGN	Résine de poly(chlorure de vinyle)	Union Carbide	63,56
Tamiser dans le mélange de solvants sous agitation Cowles . Fermer la boîte et la faire rouler toute la nuit pour achever la dissolution de la résine.			
Transférer dans un broyeur à boulets.			
"ONCOR M50"(marque déposée) de NL INDUSTRIES	Silicochromate de plomb basique	NL INDUSTRIES, INC.	45,58
Rouge Indien n°5098	Oxyde de fer rouge	PFIZER	4,26
Phosphate de tricrésyle	--	STONEY-MUELLER	6,58
Epichlorohydrine	--	--	0,454
Ajouter dans le broyeur à boulets et broyer pendant 16 heures jusqu'à la finesse Hegman de 5 ou supérieure			
Argile organophile		Expérimentale	4,54
Mélanger dans la peinture blanche finie en utilisant un dissolvant Cowles à 3000 tours/minute pendant 15 minutes.			

TABLEAU V B
Additif rhéologique (rapport M.E.)

Exemple		Finesse de bro- yage	Viscosité (Pa.s.) 24 heures)	Couleur (M) 24 heures
Comparatif Y	Silice fumée	4	5,540	889
Comparatif Z	Diméthyl benzyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (102)	0	4,480	762
Comparatif AA	Méthyl benzyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (112)	0	1,600	508
Invention n°46	Diallyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,4)	0	1,420	457,2
Invention n°47	Allyl méthyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (109,9)	0	1,600	508
Invention n°48	Ethanol benzyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	0	1,300	457,2
Invention n°49	Triallyl(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110,6)	0	6,000	889

Une autre variante spécifique de la présente invention consiste en la formation de systèmes fluides non aqueux comprenant des compositions d'encre d'imprimerie.

La dispersion de pigments finement divisés, c'est-à-dire de la substance colorante pour l'encre, dans des véhicules organiques pour encres pour produire une substance appropriée à titre d'encre d'imprimerie est un art excessivement complexe. Le type de la surface à imprimer, la presse d'imprimerie particulière utilisée, la vitesse de l'opération et les temps de séchage sont tous des facteurs de base, qui déterminent les qualités de travail nécessaire pour une encre satisfaisante.

La circulation de plus en plus grande des journaux modernes a conduit au développement et à l'utilisation de presses à vitesses élevées dans l'industrie de l'imprimerie. Ceci a requis des encres d'imprimerie qui se déposent rapidement. Les systèmes à base de résines qui peuvent être séchées par l'eau, la vapeur ou l'air chaud remplacent progressivement les huiles de séchage utilisées de façon classique. Les presses à vitesses élevées modernes requièrent des encres, qui se déposent en l'espace de secondes plutôt que de minutes.

Pour l'impression à vitesse élevée, les encres doivent maintenir un équilibre approprié entre l'aptitude au collage, la pénétration et la consistance. Un degré de collage trop élevé peut provoquer la déchirure du papier ou la nébulisation de l'encre aux vitesses de presse élevées. L'encre ayant des propriétés de collage insuffisantes ne se transférera pas de façon appropriée dans une opération d'imprimerie. Si la pénétration de l'encre est trop grande, l'impression devient visible sur la face opposée du papier et occasionnera des éclaboussures sur les caractères. Une pénétration insuffisante et peu contrôlée peut provoquer des bavures après que l'encre a été déposée sur un support. Une encre doit avoir de la consistance pour éviter sa projection centrifuge aux vitesses d'impression élevées. Au contraire, une encre trop visqueuse ne s'écoulera pas bien des fontaines vers les rouleaux.

Ces variations et les conditions qu'il est nécessaire d'atteindre, font qu'il est impératif pour l'industrie de l'encre de compter sur un large nombre de compositions. Par exemple, le brevet US 2.750.296 décrit une encre d'imprimerie contenant une substance colorante dispersée dans un véhicule, comprenant un liant résineux soluble dans l'huile, dissous dans une huile minérale et contenant une bentonite d'amine aliphatique à longue chaîne contenant 34 atomes de carbone dans la chaîne aliphatique. Au contraire, le brevet US 2.754.219 décrit la composition d'une encre d'imprimerie non nébulisante préparée par addition à une encre, dont le véhicule principal est un hydrocarbure contenant un constituant aromatique, d'un dérivé organique finement divisé de montmorillonite dans lequel le constituant organique contient une chaîne ayant au moins 12 atomes de carbone. En plus de ces brevets US, le brevet US 2.739.067 décrit une encre d'imprimerie contenant une argile modifiée, qui forme un gel dans un véhicule organique et a une caractéristique de gel importante dans celui-ci. Cependant, les composés de l'art antérieur présentent divers inconvénients. Par exemple, certains nécessitent l'utilisation non souhaitée d'additifs de dispersion polaires, qui peuvent réagir avec les autres constituants de l'encre, éliminant des propriétés essentielles de l'encre, tandis que d'autres nécessitent des actions de cisaillement nombreuses dans un broyeur à rouleaux pour obtenir une substance à viscosité stable, dont la viscosité n'augmente pas au stockage avec des coûts de mise en oeuvre élevés simultanés et une baisse concomitante de la production.

Contrairement à ces techniques de l'art antérieur, le brevet US 4.193.806 décrit la préparation d'une encre d'imprimerie stable au stockage, comprenant un véhicule organique pour encre et un gélifiant à base d'argile organophile, comprenant le produit de la réaction d'une argile de type smectite ayant une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents par 100 grammes d'argile et un composé de méthyl-benzyl-dialkyl-ammonium ou un

dibenzyl-dialkyl-ammonium, dans lesquels les groupes alkyles contiennent 14 à 22 atomes de carbone. Les encres d'imprimerie de ce brevet US sont décrites comme étant capables d'atteindre complètement les degrés de viscosité à la suite d'une
 4 passe à travers un broyeur à trois rouleaux, contrairement aux gélifiants comparatifs de l'art antérieur, dont la viscosité continuait à croître. Bien que cette encre d'imprimerie brevetée ait perfectionné l'état de la technique jusqu'à des degrés nouveaux, des progrès et améliorations supplémentaires
 10 sont nécessaires pour éliminer la nécessité de réaliser une action de cisaillement élevée préalable pour atteindre des degrés de viscosité acceptables.

On a découvert de façon inattendue une encre d'imprimerie contenant un additif pour accroître la viscosité, ladite encre d'imprimerie comprenant un véhicule organique pour encre contenant, en dispersion, une substance colorante pour encre et un gélifiant à base d'argile organophile comprenant le produit de la réaction d'un composé cationique organique et d'une argile de type smectite ayant
 15 une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents par 100 g de ladite argile, ledit composé cationique organique contenant : (a) un premier membre qui peut être un groupe alkyle insaturé en β , γ , un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un mélange de
 20 ceux-ci, (b) un deuxième membre qui est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone et (c) un troisième et un quatrième membres qui peuvent être un constituant du groupe (a), un groupe aralkyle, un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone ou un mélange
 25 de ceux-ci, la quantité du composé cationique organique étant de 90 à 140 milliéquivalents par 100g de l'argile, sur la base d'argile active à 100%.

Les encres d'imprimerie de la présente invention comprennent un véhicule organique pour encre dans lequel sont dispersés une substance colorante pour encre et
 35 le gélifiant nouveau à base d'argile organophile. Le véhicule organique pour encre comprend un solvant et un liant.

Les solvants classiques, tels que les hydrocarbures

à point d'ébullition élevé ainsi que les autres solvants classiques peuvent être utilisés. Le solvant est de préférence un solvant aliphatique à point d'ébullition élevé ou un mélange de telssolvants, parce qu'ils sont économiques à utiliser et à manipuler pour préparer des systèmes acceptables. Les liants classiques, tels que les résines synthétiques ou naturelles, ayant des propriétés filmogènes peuvent être utilisées. Ces liants agissent également comme véhicule pour le pigment. Le type de liant utilisé dépend de l'application particulière et en conséquence ces/ liants peuvent être choisis parmi les vernis huileux séchants, les résines alkydes, les véhicules polyesters et les alkydes d'uréthane. Les substances colorantes pour encre comprennent des pigments ou des pâtes prédispersées. Les pâtes prédispersées peuvent contenir un pigment, un véhicule et un solvant. D'autres additifs peuvent être incorporés dans l'encre d'impression pour modifier les propriétés de l'encre pour des applications spéciales. Ces additifs peuvent comprendre des agents de séchage, des dispersants, des agents d'extension de pigment et des anti-oxydants.

L'encre d'imprimerie est préparée d'une manière économique et pratique par simple incorporation des gélifiants à base d'argile organophile dans la composition d'encre de base, contenant la substance colorante pour encre et le véhicule organique pour encre.

Les compositions d'encre préparées avec les compositions selon la présente invention atteignent des degrés de viscosité élevés en étant simplement mélangées dans la composition d'encre et ne nécessitent pas le passage à travers un broyeur à trois rouleaux ou l'utilisation d'autres systèmes similaires pour obtenir des augmentations de viscosité.

Le produit peut être aisément dispersé à titre d'additif rhéologique pour produire le maximum de viscosité, par des moyens de dispersion classiques en l'absence de broyeur à trois rouleaux. Des argiles organo-

philes selon l'invention fournissent une composition d'encre qui, lorsqu'elle est convenablement dispersée, présente une granulométrie suffisamment fine de sorte qu'aucune filtration ou aucun broyage ne sont nécessaires pour préparer une formulation utilisable.

Bien qu'un broyeur à trois rouleaux puisse être utilisé pour aider à la dispersion des pigments ou substances de coloration pour l'encre de manière à ce que l'encre imprime de façon satisfaisante sur la machine d'imprimerie, qui est une technique habituellement requise, un tel passage n'est pas nécessaire pour augmenter la viscosité.

Un passage séparé dans un broyeur à trois rouleaux ^{non serrés}/sera nécessaire dans certains cas, avec des systèmes d'encres, dans lesquelles l'oxydation prend place, de manière à ce que l'air non emprisonné dans le procédé de dispersion n'occasionne pas la formation de petites particules durcies d'encre.

L'invention peut être également mise en oeuvre par addition du gélifiant à base d'argile organophile dans des encres d'imprimerie finies, préalablement préparées. Ces encres peuvent être préparées par tout procédé usuel, tels que les procédés avec des broyeurs à colloïdes, des broyeurs à rouleaux, des broyeurs à boulets, et similaires, dans lesquels le pigment est bien dispersé dans le véhicule organique pour encre par le cisaillement élevé utilisé lors de la mise en oeuvre. Cette dispersion du pigment dans le véhicule constitue une encre normale et n'a pas la tendance classique à la nébulisation.

Le gélifiant à base d'argile organophile est utilisé en des quantités suffisantes pour obtenir la viscosité désirée et le collant de l'encre d'imprimerie. Si nécessaire, la viscosité peut être en outre réglée par l'addition d'un agent réducteur de viscosité, par exemple de l'huile naphthénique ou un solvant. En général, des quantités allant de 0,1% à 15% en poids de l'encre d'imprimerie sont suffisantes pour réduire largement les tendances à la nébulisation de l'encre lorsqu'elle est utilisée dans

des opérations d'imprimerie avec une presse à haute vitesse, les quantités préférées étant comprises entre 0,5% et 4% et le plus avantageusement entre 1% et 3% en poids. Lorsque les gélifiants sont utilisés à des concentrations inférieures à 0,1% ou supérieures à 10% en poids de l'encre imprim-
 5 merie, le consistance, l'écoulement et les autres propriétés concernant la caractéristique critique de l'encre sont sérieusement atteintes et l'augmentation désirée de la viscosité et du collant n'est pas obtenue.

10 Les encres d'imprimerie selon l'invention peuvent contenir des additifs pour encres classiques utilisées dans de telles encres d'imprimerie. Par exemple des agents de nuance, solubles dans l'huile, utilisés pour sur-
 monter le ton brunâtre de l'huile minérale et le pigment
 15 noir de carbone peuvent être utilisés ainsi que de petites quantités de cire ou graisse pour conférer des propriétés spéciales à l'encre d'imprimerie.

Les encres d'imprimerie qui peuvent être utilisées avec les gélifiants selon la présente invention com-
 20 prennent, mais ne sont pas pour autant limitées à celles-ci, les encres pour l'impression de journaux ou encres fixées à la chaleur, les encres fixées à la chaleur ou à l'eau ou les encres d'imprimerie pour lithographie.

Les encres pour impression de journaux sé-
 25 chent principalement par pénétration et absorption bien que l'on utilise un peu de chaleur pour accélérer le séchage et éviter l'étalement. En réglant convenablement le viscosité, l'aptitude à l'adhésivité et le point d'écoulement, les argiles organophiles selon l'invention con-
 30 fèrent une pénétration adéquate d'une manière efficace sans projection ou centrifuge ni nébulisation.

Lorsque les argiles organophiles de l'inven-
 tion sont utilisées avec d'autres encres typographiques
 35 fixées à la chaleur, telles que les encres de qualité supérieure pour les périodiques, qui contiennent des additifs, tels que des liants et des solvants, les encres sont extrêmement flexibles, ne s'étalent pas, impriment bien et se fixent rapidement aux températures élevées.

L'utilisation du gélifiant dans les encres
 40 fixées à la chaleur ou à l'eau affecte largement la viscosité et l'aptitude à l'adhésivité en produisant une diminution des caractéristiques dans l'encre.

Au contraire, les encres d'imprimerie lithographiques sont très semblables dans leur compositions aux encres typographiques, sauf que le corps est quelque peu supérieur, et la concentration du pigment est plus élevée. Les bénéfices procurés par l'utilisation des argiles organophiles sont démontrés ci-après.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée. Tous les pourcentages donnés sont en poids sauf stipulation contraire.

Dans ces exemples, les techniques d'essai suivantes ont été utilisées :

Dispersion

L'encre à tester a été étirée dans deux tunnels d'un broyeur NPIRI G-I et on a alors vérifié la finesse de broyage (petites particules) et les rayures. L'échelle se lit de 10 à 0. Une lecture 10 correspond à une profondeur de 25,4 micromètres et une lecture de 0 correspond à une profondeur de 0. Les exemples ont été étirés de manière à ce que quatre lectures soient effectuées, dont on a ensuite calculé la moyenne. La lecture parfaite pour un exemple à tester sera de 0 à la fois pour la finesse de broyage et les rayures.

Viscosité

La viscosité a été mesurée en utilisant un viscosimètre à baguette tombante Thwing-Albert à une température de bloc de 25,6°C. L'air a été éliminé de l'encre par une simple spatule et on a ensuite complètement recouvert la baguette avec l'échantillon d'encre. Trois poids ont été utilisés pour obtenir les temps de chute : 700, 500, 200 grammes. Ces poids ont été répétés et les résultats ont été mis sur ordinateur Hewlett-Packard pour obtenir la viscosité Bingham prédite en Pa.s 1000 sec.^{-1} . La valeur de la viscosité choisie dans les tables a été prise en utilisant les résultats qui contenaient la plus petite déviation moyenne de racine carrée à partir d'une ligne droite calculée par l'équation Bingham :

$$f_B = T - D_B M_B$$

qui est l'intersection de l'axe des tensions de cisaillement lorsque le taux de cisaillement est nul.

f_B est le seuil de déformabilité

5 T est la tension de cisaillement

D_B est le taux de cisaillement

M_B est la viscosité.

EXEMPLE

10 Une composition d'encre rouge pour tirage, offset, fixée à chaud, a été préparée avec les ingrédients indiqués dans le tableau VI et passée une fois dans un broyeur à trois rouleaux pour obtenir une dispersion d'encre fine. L'additif rhéologique a été ajouté lentement à l'encre de base sous le minimum d'agitation possible pour éviter le débordement. La dispersion a été obtenue à 3000 tours/mi-
15 nute sur un disperseur Premier de 0,5 ch en utilisant une lame Cowles. La vitesse propre a été maintenue pendant 15 minutes. Les mesures de viscosité ont été effectuées après dispersion et après 24 heures.

20 Des échantillons d'encre séparés ont été traités avec différents dérivés d'argile organophile et des substances comparatives à un taux de 2% en poids.

Dans l'essai comparatif BB on a utilisé de la silice à fine granulométrie connue sous la dénomination commerciale Aerosil R972 (DeGussa Inc.). Dans l'es-
25 sai comparatif CC, on a utilisé une argile organophile connue comme étant la bentonite de benzyl-tri(suif hydrogéné)ammonium. Les compositions selon l'invention sont indiquées dans le tableau VII.

30 Les résultats démontrent que la substance selon l'invention, préparée à partir du composé quaternaire de l'invention, donne une bonne dispersion et une bonne efficacité sous des conditions de mélange à cisaillement faible.

TABLEAU VI

COMPOSITION D'ENCRE DE BASE FIXEE A CHAUD POUR OFFSET - ROUGE

Composant	Fournisseur	Nom générique	% de composition
Lo-Cal A-7-T	Lawter Chemicals	Vernis fixé à la chaleur	51
Microcire C-219 fixée à chaud	Dyall *		6
Cire C-188 Fischer-Tropsch fixée à chaud	Dyall *	Cire Fischer-Tropsch fixée à la chaleur	4
Lithol Rubine 66-PP-0229	BASF-Wyandotte	rouge, pré-dispersée à la chaleur	31
Ionol (15% w/w en poids dans Magiesol 47)	Shell Chemical	antioxydant	2
Magiesol 47	Magie Bros.	solvant hydrocarboné à point d'ébullition élevé, point d'ébullition moyen 243°C	4
Total de base			98,0%
Additif rhéologique			2,0
Total du mélange final			100,0%

* Dyall est une sous-division de Lawter Chemicals.

TABLEAU VII

Exemple	Additif rhéologique (rapport M.E)	Dispersion		Viscosité Pa.s	
		Finesse des rayures broyage/ temps	temps	Initiale	24 heures
Comparatif BB	Silice fumée	10/15	0/15	8,0	8,4
Comparatif CC	Benzyl tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (114)	0/5	0/15	8,6	8,8
Invention N° 50	Allyl tri(suif hydrogéné)ammonium bentonite (116,1)	0/10	0/10	8,7	8,7
Invention N° 51	Diallyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (108,4)	10/20	(4-0), (1(2-0)	9,5	9,4
Invention N° 52	Allyl benzyl di(suif hydrogéné)ammonium bentonite (110)	10/20	0/20	9,9	9,8
Invention N° 53	Allyl éthanol di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (108,8)	10/20	1(3-0), 2(2-0)	9,2	9,1
Invention N° 54	Allyl méthyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (108,8)	0/10	0/10	10,2	10,1
Invention N° 55	Ethanol benzyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (110)	10/15	2(2-0)/15	9,7	9,6
Invention N° 56	Ethanol-méthyl-di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (108,2)	10/20	1(3-0)/20	9,9	8,9

Un autre mode de mise en oeuvre spécifique de la présente invention consiste en la formation de systèmes fluides non aqueux comprenant des compositions de graisse.

Dans le passé, les graisses lubrifiantes comprenaient, pour la plupart, des huiles hydrocarbonées épaissies avec un savon. Ces dernières années, des agents épaississants non savonneux ont été introduits, lesquels offrent des avantages considérables par rapport aux savons utilisés jusqu'à présent. Ainsi, la gamme des véhicules lubrifiants utilisables a été élargie pour inclure des liquides autres que les huiles hydrocarbonées, tels que divers esters, des huiles siliconées et similaires. Les graisses de ces types les plus nouveaux, mentionnés ci-dessus, sont généralement connues comme des graisses épaissies sans savon.

Un sous groupe important de celles-ci comprend celles qui sont épaissies avec des minéraux argileux tels que la montmorillonite et l'hectorite, qui ont été rendus organophiles par complexation avec un composé à longue chaîne. Des graisses de ce type sont décrites dans le brevet US 2.531.440 et dans divers articles de la littérature technique tels que celui intitulé "BENTONE Greases, " par C.M. Finlayson et al.; The Institute Spokesman, Mai 1950, pp. 13-23; et dans le chapitre 17 du livre, Lubricating Greases, par C.J. Boner, New York, 1954. De telles graisses, en commun avec les autres graisses peuvent contenir d'autres additifs, tels que des additifs anti-corrosion, des additifs pour pression extrême, des lubrifiants à base de solides finement divisés, des additifs de fluorescence et produits similaires.

De façon générale on a trouvé que les graisses du type décrit ci-dessus ne sont pas toujours égales dans leur comportement lors d'une utilisation prolongée à des températures élevées. Une telle action peut conduire à une perte de consistance, qui est mise en évidence dans les tests de laboratoire par une augmentation de la pénétration. Ceci n'est pas toujours de nature à rendre la graisse inopérante, mais il est nettement souhaitable d'obtenir une graisse qui conserve ses caracté-

ristiques physiques inchangées au cours de l'utilisation.

On a trouvé de façon tout à fait surprenante que les argiles organophiles selon la présente invention permettent la préparation de graisses lubrifiantes, qui possèdent
 5 une stabilité accrue lors d'une utilisation prolongée à des températures élevées et de l'utilisation de ces argiles qui est dépourvue d'effets désavantageux sur les autres propriétés des graisses, telles que la corrosion, la réponse à la contamination par l'eau etc.....

10 L'huile lubrifiante, qui constitue la base de la graisse à laquelle l'invention est applicable, peut être l'une quelconque de celles généralement utilisées dans la fabrication des graisses lubrifiantes, dans lesquelles l'épaississant est une argile organophile. Ceci couvre en fait, la gamme
 15 me large et complète des lubrifiants liquides au sens large, et comprend notamment, à titre d'exemple mais sans aucune-ment constituer une limitation, des huiles lubrifiantes obtenues à partir de pétrole, parfois appelées huiles lubrifiantes minérales, les huiles lubrifiantes dérivées du pétrole par divers polymérisations et procédés de reformage,
 20 tels que les procédés Fischer-Tropsch, Synthol, Synthine, et les procédés apparentés; les huiles lubrifiantes obtenues par le procédé Bergius, telles qu'appliquées pour l'hydrogénation du charbon, de la tourbe et produits similaires, et
 25 des asphaltes, des résidus de pétrole et similaires, les lubrifiants synthétiques produits par un procédé de volatilisation, par exemple à partir d'huiles grasses, d'hydrocarbures de pétrole et produits similaires, les lubrifiants dénommés esters, qui peuvent être des esters alkyliques d'acides organiques tels que le dioctylphtalate, le ricinolaéte d'éthyle et produits similaires ou qui peuvent être des esters d'alkyle ou d'alkyl-aryle, tels que le phosphate de tricrésyle, les lubrifiants synthétiques obtenus par polymérisation d'oxydes d'alkylène et de glycols, tels que le penta-
 30 méthylène-glycol et les polymères de silicone généralement connus sous le nom d'huiles de silicone.

Le produit de réaction à base d'argile organophile peut être ajouté à un moment quelconque désiré de la préparation de la composition de graisse. Puisque les produits de réaction d'argile ne nécessitent pas la présence d'acti-
vants polaires, une dispersion préalable avec des activateurs classiques n'est pas nécessaire. Généralement, des quantités d'épaississants comprises entre 0,5% et 10% en poids de la graisse ont été trouvées efficaces.

En plus des additifs ci-dessus utilisés pour préparer la composition de graisse, on a trouvé que l'introduction d'amiante augmente l'effet épaississant de l'argile organophile.

L'amiante, qui peut être introduite dans les graisses, auxquelles s'applique la présente invention, peut être la forme chrysotile ou trémolite qui est exempte de façon raisonnable de scories nonabbestiques, et qui a été mécaniquement ou chimiquement traitée de manière à séparer les fibres jusqu'à un degré tel que les fibres individuelles ne soient pas visibles à un oeil non exercé. Différents procédés sont disponibles pour effectuer ceci et il n'est pas nécessaire de les décrire en détail. A cet effet on peut se référer à l'ouvrage "Asbestos Fundamentals par Berger et Oesper, New York, 1963" .

Lorsque l'amiante est utilisée selon l'invention, il est approprié de faire un mélange sec en mélangeant l'argile organophile et l'amiante. Considérant les effets relatifs épaississants et stabilisants des argiles organophiles et de l'amiante, une gamme pratique de poids de l'amiante par rapport à l'argile organophile dans un tel mélange sec est comprise entre environ 1/2 à 2 fois la quantité de l'argile organophile.

Il est aussi possible d'inclure un agent anticorrosif dans les graisses avec l'argile organophile, tel que le nitrite de sodium ou des additifs similaires.

Généralement, lorsque le nitrite de sodium est utilisé, une gamme pratique de concentration de celui-ci est comprise entre 0,25 et environ 1,0 fois le poids de l'argile organophile.

De plus, lorsque un mélange sec dans lequel manque simplement l'huile lubrifiante est préparé à l'avance, il est tout à fait pratique d'inclure tout le nitrite de sodium à titre de constituant de ce mélange. Dans un tel cas, il se trouvera évidemment dans
 5 le même rapport pondéral par rapport à l'argile organophile, tel qu'il a été indiqué pour la graisse.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée. Tous les pourcentages donnés sont en poids, sauf stipulation contraire.

10 EXEMPLES

Dans ces exemples, différents types de gélifiants à base d'argile organophile préparés ont été testés à titre d'épaississants de graisse, à une concentration de 6% en poids dans une huile raffinée classique en présence de 0,4%
 15 d'eau. Les graisses ont été préparées par mélange du gélifiant, de l'huile et de l'eau ensemble pendant 30 minutes en utilisant une presse de forage équipée avec des lames de balayage écartées tournant à 450 tours par minute. Le lot résultant a été alors broyé dans un disperser "Tri-Homo" avec un jeu rotor/
 20 stator de 25,4 μ m. Les pénétrations ASTM des graisses après repos pendant une nuit, ont été obtenues après avoir fait travailler les graisses 60 et 10.000 courses dans un équipement de travail des graisses ASTM entraîné par moteur.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VIII. Des gélifiants comparatifs classiques ont également été testés dans un procédé de préparation de graisses chauffées classique, en utilisant 2% en poids d'acétone à titre de dispersant organique polaire pour le gélifiant. Les graisses ont été préparées par mélange du gélifiant, de
 25 l'huile et de l'acétone ensemble pendant 30 minutes, chauffage à 121°C avec mélange continu pour chasser l'acétone, refroidissement jusqu'à 82°C et addition de 0,1% d'eau avec mélange continu et broyage tel que ci-dessus.
 30

Les résultats obtenus pour ces graisses, qui
 35 ne sont pas une illustration de l'invention, sont comparés avec les résultats pour les graisses dans le tableau, puisque ces graisses ont la même composition.

L'huile raffinée classique avaient les propriétés suivantes :

Huile raffinée classique

	Densité, degré API à 15,6°C	20
	Viscosité, Secondes Saybolt universelles à 37,8°C	500
	Viscosité, Secondes Saybolt universelles à 99°C	53
5	Index de viscosité	12
	Index de réfraction	1,5085
	Point éclair, °C	198,9
	Point d'écoulement, °C	- 20,6

10 Les résultats indiquent que les argiles organophiles contenant une quantité de l'épaississant selon l'invention, sont des épaississants très efficaces pour cette huile aux températures ambiantes, en utilisant seulement une faible quantité d'eau comme dispersant. Les résultats

15 montrent également que les argiles organophiles se dispersent facilement en l'absence de dispersant organique polaire pour produire des graisses ayant une pénétration qui est équivalente à celle obtenue pour des graisses préparées avec un dispersant.

20 Un autre mode spécifique de mise en oeuvre de la présente invention consiste en la préparation de produit d'étanchéité à base de vinyle. De façon générale, un "produit d'étanchéité" est une substance qui sert à préserver l'air et l'eau du contact d'un substrat sur lequel ladite substance est appliquée. Généralement les produits d'étanchéité

25 sont utilisés pour joindre des surfaces, pour remplir des espaces entre des couches de verre et de métaux, et pour lier du verre à du verre, du métal à du métal, du métal à du verre ainsi qu'à une variété d'autres substrats.

30 Ils sont largement utilisés dans la fabrication des automobiles pour joindre des parties métalliques, remplir des trous et orifices de gouttières et similaires.

TABLEAU VIII

Exemple	Epaississant (Rapport M.E.)	Consistance		
		0	60	10.000
Comparatif DD	Méthyl benzyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (113,6)	297	346	384
Comparatif EE	Diméthyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (95,4) plus activant	238	253	273
Invention N° 57	Allyl éthanol di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (110,1)	285	338	428
Invention N° 58	Allyl éthanol di (suif hydrogéné) ammonium bentonite (118,9)	290	350	442
Invention N° 59	Allyl méthyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (109,0)	272	322	390
Invention N° 60	Allyl méthyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (118,0)	295	348	420
Invention N° 61	Allyl méthyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (119,5)	292	346	415

De nombreuses compositions de produits d'étanchéité sont à base de polymères ou résines de chlorure de vinyle et selon la formulation particulière du produit d'étanchéité sont communément appelés des plastisols, des plastigels, des organosols ou organogels. Bien que ces compositions soient généralement efficaces comme produits d'étanchéité, le produit d'étanchéité à base de résine de chlorure de vinyle habituelle présente plusieurs propriétés indésirables, lorsqu'il est préparé avec des modificateurs rhéologiques classiques, tels que l'amiante finement broyée, les aérogels de silice et les bentonites organophiles. Par exemple, plusieurs inconvénients comprennent la difficulté à régler la viscosité, les problèmes de rejet toxique, en particulier lorsque l'amiante est utilisée, la résistance faible à la coulure, et la dégradation du produit pendant la fusion et la migration du plastifiant, en particulier lorsque les bentonites organophiles classiques sont utilisées.

On a trouvé de façon surprenante que l'on peut préparer avec les nouvelles compositions décrites dans la présente invention, une composition d'étanchéité ayant les propriétés rhéologiques maintenant désirables et réglables et que celles-ci permettent l'utilisation de tels produits d'étanchéité pour toutes les applications essentielles pour lesquelles les produits d'étanchéité de chlorure de vinyle ont été utilisées jusqu'à présent, sans les difficultés de rejet des déchets toxiques et les caractéristiques de dégradation du produit, associées aux substances de l'art antérieur. Les nouvelles compositions d'étanchéité comprennent une résine de chlorure de vinyle, un plastifiant pour la résine et, ce qui constitue un perfectionnement, d'environ 0,1% à environ 10% en poids du produit de réaction tel que défini précédemment, obtenu à partir d'un composé cationique organique et d'une argile de type smectite ayant une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents ^{pour} / 100 grammes de ladite argile, ledit composé cationique organique contenant :

(a) un premier membre qui peut être un groupe alkyle insaturé en β , γ , un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci,

5 (b) un deuxième membre qui est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone et

(c) un troisième et un quatrième membres qui peuvent être un constituant du groupe (a), un groupe
10 aralkyle, un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, la quantité du composé cationique organique étant de 90 à 140 milliéquivalents par 100 g de l'argile, sur la base d'argile active à 100%.

Les termes "résines ou polymères de chlorure de vinyle" et "poly(chlorure de vinyle) tels qu'utilisés
15 dans la présente description désignent généralement des résines de chlorure de poly(chlorure de vinyle) de type émulsion, ayant des poids moléculaire supérieurs à environ 10.000 et une granulométrie moyenne inférieure à environ
20 10 microns. Ces termes ne désignent pas cependant seulement les homopolymères de poly(chlorure de vinyle) de tous les types, mais également les copolymères de chlorure de vinyle dans une proportion prédominante tels que les copolymères de chlorure de vinyle copolymérisés avec moins de 50% en poids d'un
25 comonomère éthyléniquement insaturé copolymérisable avec celui-ci. Les comonomères éthyléniquement insaturés copolymérisables avec le chlorure de vinyle comprennent notamment l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, les esters d'acide maléique et fumarique, le styrène et l'acrylonitrile.
30 Des quantités mineures d'autres résines synthétiques, tels que le polyéthylène chloré et les copolymères d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène peuvent être inclus.

On peut utiliser un plastifiant usuel quelconque pour pâtes de vinylique. Les substances particulière-
35 ment désirées sont les plastifiants à base de phtalate. A titre d'exemple de plastifiants on citera notamment les phtalates de dialkyle, tels que le phtalate de dioctyle (c'est-

- à-dire le phtalate de di-2-éthyl-hexyle) et le phtalate d'octyl-décyle; les alkyl- phtalyl-alkyl-glycolates, tels que l'éthyl- phtalyl-éthyl-glycolate et le butyl- phtalyl-glycolate; les esters de dialkyle d'acide alcane dicarboxylique, tel que l'adipate de diisobutyle, l'adipate de di-2-éthylhexyle et le sébacate de dibutyle, les acétyl-trialkyl-citrates, tels que l'acétyl-tributyl-citrate, et les trialkyl- et triaryl-phosphates, tels que le trioctyl-phosphate, le 2-éthylhexyl diphényl-phosphate et le tricrésyl-phosphate.
- 10 D'autres plastifiants utiles comprennent notamment les esters d'alkyle d'acide gras tels que le stéarate d'octyle, les triglycérides époxydés, tels que l'huile de soja époxydée et les plastifiants polyester polymères, tels que l'adipate de glycol polymère. L'huile blanche peut également être utilisée
- 15 comme plastifiant. Les plastifiants préférés sont le phtalate de di-2-éthylhexyle et le phtalate de di-isodécyle. Les plastifiants peuvent être utilisés à raison d'environ 50 à environ 300 parties pour 100 parties de résine et de préférence d'environ 70 à 200 parties pour 100 parties de résine.
- 20 D'autres additifs classiques peuvent être utilisés tels que les charges, les stabilisants et les anti-oxydants. Une composition de charge agit principalement comme un agent de séquestration en séquestrant toute l'eau présente dans la composition. Les substances représentatives comprennent le sulfate de baryum avec le talc ou le mica.
- 25 D'autres charges qui peuvent être incorporées dans une composition d'étanchéité comprennent de la terre diatomée, le silicate de magnésium, le silicate de calcium, le sulfate de calcium, le bioxyde de titane et le carbonate de
- 30 zinc. Le carbonate de calcium revêtu de stéarate de calcium peut également être utilisé comme charge. Les charges peuvent représenter environ 0 à 200 parties pour 100 parties de résine.
- Les stabilisants appropriés utilisés dans
- 35 l'art antérieur comprennent notamment les stéarate de zinc, de calcium et d'aluminium. D'autres stabilisants comprennent de l'octoate de zinc et l'octoate d'étain. De préfé-

rence, on utilise, avec l'huile de soja époxydée, le stéarate de calcium-zinc disponible dans le commerce. Les stabilisants peuvent être introduits dans la composition en des quantités modérées, de préférence comprises entre 0 et 10 parties, et plus avantageusement entre 2 et 50 parties, pour 100 parties de résine.

Les compositions d'étanchéité peuvent être préparées par un procédé classique quelconque, tel que par mélange dans un équipement normalement utilisé pour la fabrication de substances visqueuses.

Etant donné que l'additif rhéologique selon la présente invention peut être incorporé dans la composition d'étanchéité sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un équipement à cisaillement élevé, le mélange classique est approprié sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des mélangeurs à cisaillement à vitesse élevée, tel que le mélangeur Cowles ou le mélangeur Waring, qui sont requis avec les argiles organophiles normales. A cet effet, le mélange peut être effectué dans un mélangeur planétaire, un pétrin pour pâte classique, un mélangeur à palette, un extrudeur, un mélangeur Banbury et un broyeur à rouleaux.

L'ordre de l'addition des ingrédients n'est pas critique pour la mise en oeuvre de l'invention. Par exemple, l'additif rhéologique peut être dispersé dans le plastifiant avant d'effectuer le mélange avec la résine ou il peut être incorporé simultanément avec, ou indépendamment, des autres constituants.

Les compositions d'étanchéité peuvent être sous la forme d'un plastisol, d'un plastigel, d'un organosol ou d'un organogel. Ainsi des liquides volatils classiques peuvent être utilisés pour préparer les compositions d'étanchéité.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer cet aspect de l'invention, sans pour autant en limiter la portée. Tous les pourcentages donnés sont en poids sauf stipulation contraire.

EXEMPLES

Dans les exemples suivants on a utilisé les tests ci-après.

Test d'effondrement

- 5 En utilisant une spatule en acier inoxydable, on a rempli un tube d'effondrement, mesurant 18,24 cm x 1,9 cm x 1,27 cm, avec une composition d'étanchéité sous la forme d'un plastisol (normalement 55 grammes de composition d'étanchéité). Une fois rempli, le tube a été mis
- 10 en position verticale sur une surface d'étalement de 5,08 cm pendant une heure à 25°C. L'effondrement est la distance en mm que le plastisol a parcourue sur la surface d'étalement.

Décoloration.

- 15 La composition de plastisol a été ajoutée dans un récipient d'aluminium mesurant 5,71 cm de diamètre et 17,4 cm de hauteur. Une spatule a été alors utilisée pour lisser la surface du plastisol et le récipient a été placé dans un four à air forcé à 176,7°C, pendant 15 minutes. Après refroidissement jusqu'à la température
- 20 ambiante, la couleur du plastisol a été notée.

Le plastisol est préparé par mélange des ingrédients ci-après dans l'ordre indiqué. Ce procédé est un moyen classique adapté au besoin de l'invention.

Produit plastisol d'étanchéité en PVC

- | | | |
|----|--|-------------|
| 25 | Diisodécyl-phtalate | 100 parties |
| | résine PVC, Firestone FPC-6338 | 100 |
| | Mélanger jusqu'à ce que la résine soit complètement dispersée dans un mélangeur à pâte ou similaire et ajouter les ingrédients suivants tout en mélangeant : | |
| 30 | CaCO ₃ blanc Camel | 160 |
| | Stabilisateur TRIBASE | 4 |
| | Plastifiant, Kodaflex PA-5 | 26 |
| | Additif rhéologique | 10 |

- 35 L'invention étant ainsi décrite, il est bien entendu évident qu'on peut y apporter des modifications de différentes façons. De telles modifications ne s'écartent pas du cadre de la présente invention et font partie de celle-ci.

TABEAU IX

Exemple	Additif rhéologique (Rapport M.E.)	Viscosité Pa.s	Test d'effondre- ment	Décolo- ration
Comparatif FF	Silice fumée	1,0	5,200	21 aucune
Comparatif GG	Benzyl diméthyl(suif hydrogéné) ammonium bento- nite (106,7)	0	0,560	50 modérée à importante
Comparatif HH	Méthyl benzyl di(suif hydrogéné)ammonium bento- nite (112)	2,0	0,640	2 importante
Invention N° 62	Diallyl di(suif hydrogéné) ammonium bentonite (108,4)	1,0	0,720	0 modérée légère
Invention N° 63	Allyl benzyl di(suif hydrogéné) ammonium bento- nite (110)	3,5	0,760	0 importante
Invention N° 64	Allyl méthyl di(suif hydrogéné)ammonium bento- nite (109,8)	0	1,050	0 Légère
Invention N° 65	Ethanol benzyl (di(suif hydrogéné) ammonium bento- nite (110)	0	0,600	0 très légère
Invention N° 66	Ethanol méthyl di(suif hydrogéné)ammonium bento- nite (108,2)	-	-	0 très légère
Invention 67	Triallyl (suif hydrogéné) ammonium bentonite (110,2)	1,0	1,040	0 importante

REVENDECATIONS

1. Système fluide non aqueux, caractérisé en ce qu'il comprend une composition fluide non aqueuse et une composition rhéologique à base d'argile organophile, qui est le produit de la réaction d'un composé cationique organique et d'une argile de type smectite ayant une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents par 100 grammes de la dite argile, ledit composé cationique organique contenant :

- 10 (a) un premier membre qui peut être un groupe alkyle insaturé en β , γ , un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci,
- (b) un deuxième membre qui est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone, et
- 15 (c) un troisième et un quatrième membres qui peuvent être un constituant du groupe (a), un groupe aralkyle, un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, la quantité du composé cationique organique étant de 90 à 140 milliéquivalents par 100 g de l'argile, sur la base d'argile active à 100%.
- 20

2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'argile de type smectite est l'hectorite ou la bentonite de sodium.

- 25 3. Système selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le groupe alkyle β , γ insaturé est choisi parmi les groupes substitués et non substitués constitués par les groupes cycliques, les groupes alkyles acycliques ayant moins de 6 atomes de carbone, les groupes alkyl acycliques substitués par des groupes aromatiques et les
- 30 groupes aromatiques substitués par des groupes aliphatiques.

4. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le groupe hydroxyalkyle est choisi parmi les groupes substitués et non substitués constitués par

35 les groupes cycliques, les groupes aliphatiques ayant 2 à

6 atomes de carbone avec une substitution hydroxyle en C_2 à C_6 .

5 5. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé cationique organique est choisi parmi les composés de phosphonium et les composés d'ammonium quaternaire.

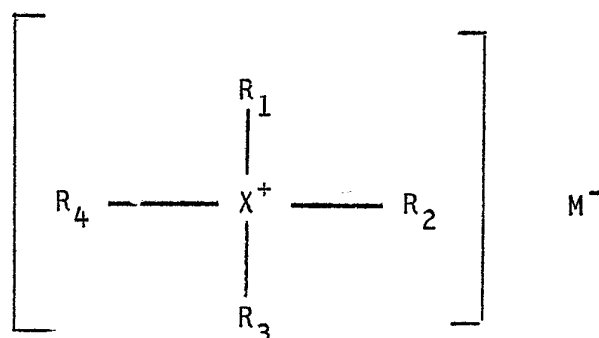
6. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le groupe alkyle à chaîne longue du membre (b) possède de 12 à 22 atomes de carbone.

10 7. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que le groupe alkyle à chaîne longue est un groupe d'acide gras à longue chaîne.

15 8. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité du composé cationique organique est comprise entre 100 et 130 milliéquivalents pour 100 grammes de ladite argile, par rapport à une argile active à 100%.

20 9. Système fluide non aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition d'argile organophile représente 0,1% à 15% en poids dudit système fluide, non aqueux, en particulier 0,3% à 5,0% en poids dudit système.

25 10. Système fluide non aqueux, caractérisé en ce qu'il comprend une composition fluide non aqueuse et une argile organophile, qui est le produit de la réaction d'un composé cationique organique et d'une argile de type smectite, ayant une capacité d'échange de cations d'au moins 75 milliéquivalents pour 100 grammes de ladite argile, ledit composé cationique organique répondant à la formule générale :



5

dans laquelle R_1 est un groupe alkyle insaturé en β , γ leurs mélanges, un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone; ou

10 R_2 est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone; R_3 et R_4 représentent un groupe R_1 , un groupe aralkyle ou un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone; X représente le phosphore ou l'azote; et M^- représente Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- ou $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, la

15 quantité dudit composé cationique organique étant comprise entre 90 et 140 milliéquivalents par 100 grammes de ladite argile, par rapport à de l'argile active à 100%.

11. Composition de peinture, caractérisée en ce

20 qu'elle comprend un véhicule filmogène liquide organique, un pigment finement divisé dispersé dans ledit véhicule et un additif rhéologique comprenant le produit de la réaction d'un composé cationique organique et d'une argile de type smectite ayant une capacité d'échange de cations d'au moins

25 75 milliéquivalents par 100 grammes d'argile, ledit composé cationique organique contenant :

(a) un premier membre qui peut être un groupe alkyle insaturé en β , γ , un groupe hydroxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un mélange de

30 ceux-ci,

(b) un deuxième membre qui est un groupe alkyle à longue chaîne contenant 12 à 60 atomes de carbone, et

(c) un troisième et un quatrième membres qui peuvent être un constituant du groupe (a), un groupe aralkyle, un groupe alkyle contenant 1 à 22 atomes de carbone

35 ou un mélange de ceux-ci, la quantité du composé catio-

nique organique étant de 90 à 140 milliéquivalents par 100 g de l'argile, sur la base d'argile active à 100%, ladite composition étant pratiquement exempte d'eau.

12. Composition de peinture selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit produit de réaction représente 0,25% à 10% en poids de ladite composition de peinture.

13. Composition de peinture selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que l'argile de type smectite est l'hectorite ou la bentonite de sodium.

14. Composition de graisse, d'encre ou de produit d'étanchéité contenant un additif rhéologique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.