



**NORGE**

(19) [NO]

**[B]** (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 157334**

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 08 K 9/04, C 01 B 33/20,  
B 01 J 13/00

(21) Patentsøknad nr. **820662**  
(22) Inngivelsesdag **03.03.82**  
(24) Løpedag **03.03.82**  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreføringsdag -  
(41) Alment tilgjengelig fra **19.08.83**  
(44) Utlegningsdag **23.11.87**

(71)(73) Søker/Patenthaver **NL CHEMICALS, INC.,**  
1230 Avenue of the Americas,  
New York, NY 10020,  
USA.

(72) Oppfinner **WILBUR S. MARDIS,**  
Trenton, NJ,  
**CLAUDE MALCOLM FINLAYSON,**  
Houston, TX,  
USA.

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært **18.02.82, US, nr. 348641.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ORGANOFILT LEIREGELMIDDEL, FREMGANGSMÅTE FOR  
FREMSTILLING DERAV OG ANVENDELSE DERAV.**

(57) Sammendrag

Organofilt leiregelmiddel som omfatter reaksjonsproduktet av et organisk kation, et primært og sekundært organisk anion og en leire av smectittypen med en kationbytteevne av minst 75 milliekvivalenter pr. 100 g av leiren, slik at flere organiske kation-organiske anionkomplekser er innskutt i leiren av smectittypen og kationbyttestedene for leiren av smectittypen er substituert med det organiske kation, og idet mengden av tilstedeværende organisk kation er minst (100+n) milliekvivalenter, hvor n er mengden av primært anion uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100% aktiv leire.

Det organofile leiregelmiddel kan fremstilles ved oppvarming av en oppslemning av leiren av smectittypen i vann med påfølgende tilsetning av en organisk anionblanding og et organisk kation under omrøring av reaksjonsblandingen, idet reaksjonen fortsettes inntil et reaksjonsprodukt som omfatter organiske kation-organiske anionkomplekser som er innskutt i leiren av smectittypen, er blitt dannet, og inntil kationbyttestedene for leiren av smectittypen er substituert med det organiske kation.

Det organofile leiregelmiddel er spesielt anvendbart som tilsetningsmiddel for ikke-vandige fludiumsystemer.

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) patent nr. 948812 (23c-1/04),**  
**Britisk (GB) patent nr. 1592271 (C04B 33/04).**

Oppfinnelsen angår organofile organiske -  
leirekomplekser som er dispergerbare i organiske væsker  
under dannelse av en gel i disse. Avhengig av gelens sam-  
mensetning kan slike geler anvendes som smørefett, olje-  
5 basert slam, oljebaserte pakningsfluida, midler for å  
fjerne maling, ferniss eller lakk, malinger, bindemidler  
for støpeformsand, klebemidler og tetningsmidler, trykk-  
farver, polyesterlamineringsharpikser eller polyestergel-  
belegg etc.

10 Det er velkjent at de organiske forbindelser som  
inneholder et kation, vil reagere under gunstige betingelser  
ved ionebytting med leirer som inneholder et negativt lag-  
gitter og utbyttbare kationer under dannelse av organofile  
organiske-leireprodukter. Dersom det organiske kation inne-  
15 holder minst én alkylgruppe inneholdende minst 10 carbon-  
atomer, har slike organoleirer den egenskap at de sveller  
i visse organiske væsker, se f.eks. US patentskrifter  
2 531 427 og 2 966 506 og boken "Clay Mineralogy", 2. utgave,  
1968 av Ralph E. Grim (McGraw Hill Book Co., Inc.), spesielt  
20 kapitel 10, "Clay-Mineral-Organic Reactions", s. 356 - 368 -  
"Ionic Reactions, Smectite", og s. 392 - 401 - "Organophilic  
Clay-Mineral Complexes".

Det er også kjent at organiske forbindelser som  
foreligger i den anionaktive form, som regel frastøtes av  
25 snarere enn tiltrekkes til den negativt ladede leireoverflate.  
Denne effekt er betegnet som negativ adsorpsjon. Positiv  
adsorpsjon av anioner kan imidlertid forekomme under slike  
betingelser hvor forbindelsene foreligger i molekylær, dvs.  
udissosiert form, se "Chemistry of Clay - Organic Reactions"  
30 1974 av B.K.G. Theng, John Wiley & Sons.

I motsetning hertil har forskeren Wada funnet at  
dette fenomen, dvs. adsorpsjon, forekommer i forbindelse med  
visse ionogene forbindelser når disse omsettes med halloy-  
sitt, som er et materiale fra kaolinittgruppen, under dan-  
35 nelse av innskutte forbindelser ("intersalates"). Denne  
dannelse av innskutte forbindelser oppnådd ved å male mine-  
ralet med fuktige krystaller av salter av carboxylsyrer med  
lav molekylvekt eller ved å bringe mineralet i kontakt med

mettede oppløsninger. Dette mellomlagskompleks inneholdt det fullstendige salt såvel som vann. Det innskutte materiale ble imidlertid fjernet ved vasking med vann, og dette førte enten til hydratisering av mellomlaget eller til at den opprinnelige avstand falt sammen. Det ble ikke funnet tegn på variasjon i den grunnleggende avstand da montmorillonitt ble behandlet med salter, i motsetning til med halloysitt, se *The American Mineralogist*, 44, 1959, av K. Wada "Oriented Penetration of Ionic Compounds between the Silicate Layers of Halloysite".

Siden organoleirer ble innført på markedet tidlig i 1950-årene er det blitt velkjent at maksimalt geldannelsesutbytte (fortykning) med disse organoleirer oppnås ved å tilsette et polart organisk materiale med lav molekylvekt til blandingen. Slike polare organiske materialer er blitt varierende betegnet som dispergeringsmidler, dispersjonshjelpemidler, solvateringsmidler eller dispersjonsmidler etc., se f.eks. US patentskrifter 2 677 661, 2 704 276, 2 833 720, 2 879 229 og 3 294 683. Bruk av slike dispersjonshjelpemidler vist seg å være unødvendig da spesielt fremstilte organofile leirer ble anvendt som skrev seg fra substituerte kvartære ammoniumforbindelser, se US patentskrifter 4 105 578 og 4 208 218.

I motsetning til teknikkens stand er ifølge den foreliggende oppfinnelse organoleirematerialer, et selvaktiverende reologisk middel, overraskende blitt fremstilt som ikke krever tilsetning av polare oppløsningsmiddelaktivatorer, idet det reologiske middel fremstilles ved omsetning av et organisk kation, en blanding av organiske anioner og en leire av smectittypen.

Et organofilt leiregelmiddel av den type som er angitt i krav 1's ingress og som er særpreget ved de i krav 1's karakteriserende del angitte trekk er nu blitt utviklet. Videre angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av et slikt organofilt leiregelmiddel, og fremgangsmåten er særpreget ved de i krav 9's karakteriserende del angitte trekk. Endelig angår oppfinnelsen anvendelse av det organofile leiregelmiddel som tilsetningsmiddel for ikke-vandige fluidumssystemer.

Leirene som anvendes for fremstilling av de organo-  
file leiregelmidler ifølge oppfinnelsen, er leirer av smec-  
tittypen som har en kationbytteevne av minst 75 milliekviva-  
lenter pr. 100 g leire. Spesielt gunstige leiretyper er de  
5 naturlig forekommende varianter av svellende Wyoming-  
bentonitter og lignende leirer og hectoritt som er en svel-  
lende magnesium-lithiumsilitatleire.

Leirene, spesielt leirene av bentonittypen, blir  
10 fortrinnsvis omvandlet til natriumformen dersom de ikke  
allerede foreligger i denne form. Dette kan enkelt gjøres  
ved å fremstille en vandig leireoppslemning og ved å lede  
oppslemningen gjennom et lag av kationbytteharpiks i natrium-  
formen. Leiren kan også blandes med vann og en oppløselig  
15 natriumforbindelse, som natriumcarbonat eller natriumhydr-  
oxyd etc., hvoretter blandingen utsettes for skjærkrefter i  
en eltemølle eller ekstruder.

Leirer av smectittypen som er blitt fremstilt på  
naturlig måte eller syntetisk enten ved en pneumatolyttisk  
20 eller fortrinnsvis en hydrotermisk synteseoppslemning, kan også  
anvendes for å fremstille de foreliggende organofile leirer.  
Representative for slike leirer er montmorillonitt, bento-  
nitt, beidelitt, hectoritt, saponitt og stevensitt. Disse  
leirer kan fremstilles hydrotermisk ved å danne en vandig  
25 reaksjonsblanding i form av en oppslemning som inneholder  
bladete hydratiserte oksyder eller hydroxyder av det ønskede  
metall, med eller uten, avhengig av omstendighetene,  
natrium (eller også utbyttable kationer eller blandinger  
derav)-fluorid i de forholdsvis mengder for den spesielle  
30 syntetiske smectitt som er ønsket å fremstille. Oppslemnin-  
gen fylles deretter i en autoklav og oppvarmes under selv-  
innstillende trykk til en temperatur av 100 - 325° C, for-  
trinnsvis 274 - 300° C, i tilstrekkelig tid til at det øns-  
kede produkt vil dannes.

Kationbytteevnen for leirene av smectittypen kan bestemmes ved hjelp av den velkjente ammoniumacetatmetode.

De organiske kationaktive forbindelser som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, kan være valgt fra et vidt område av materialer som er i stand til å danne en organofil leire med kationbytting med leiren av smectittypen. Den organiske kationaktive forbindelse må ha en positiv ladning på et enkelt atom eller på en liten gruppe av atomer i forbindelsen. Det organiske kation er fortrinnsvis fra gruppen kvartære ammoniumsalter, fosfoniumsalter, sulfoniumsalter og blandinger derav, hvor det organiske kation inneholder minst én lineær eller forgrenet alkylgruppe med 8 - 22 carbonatomer. De øvrige grupper på de sentrale positivt ladede atomer er fra (a) lineære eller forgrenede alkylgrupper med 1 - 22 carbonatomer, (b) aralkylgrupper, dvs. benzyl- og substituerte benzylgrupper omfattende grupper med kondensert ring, med 1 - 22 carbonatomer i materialets alkyl-del som har 1 - 22 carbonatomer, (c) arylgrupper, som fenyl og substituert fenyl, omfattende aromatiske substituentter med kondensert ring, eller (d) hydrogen.

De lineære eller forgrenede alkylradikaler kan være avledet fra naturlig forekommende oljer, omfattende forskjellige vegetabiliske oljer, såsom maisolje, kokosnøttolje, soyabønneolje, bomullsfrøolje, eller ricinusolje etc., og dessuten fra forskjellige animalske oljer eller fett, som talgolje. Alkylradikalene kan likeledes ha petrokjemisk opprinnelse, som fra  $\alpha$ -olefiner. Ytterligere eksempler på radikaler omfatter metyl, etyl, decyl, lauryl eller stearyl.

Ytterligere eksempler på aralkyl, dvs. benzyl- eller substituerte benzylgrupper, er slike materialer som er avledet fra f.eks. benzylhalogenider, benzhydrylhalogenider, tritylhalogenider,  $\alpha$ -halogen- $\alpha$ -fenylalkaner hvor alkylkjeden har 1 - 22 carbonatomer, som 1-halogen-1-fenylethan, 1-halogen-1-fenylpropan eller 1-halogen-1-fenyl-octadecan, substituerte benzylgrupper som de som er avledet fra o-, m- eller p-klorvenzylhalogenider, p-methoxybenzylhalogenider, o-, m- eller p-nitribenzylhalogenider eller o-, m- eller p-alkylbenzylhalogenider hvor alkylkjeden inneholder 1 - 22

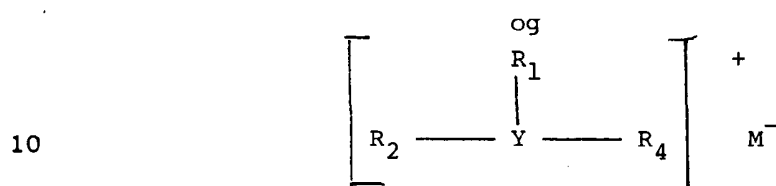
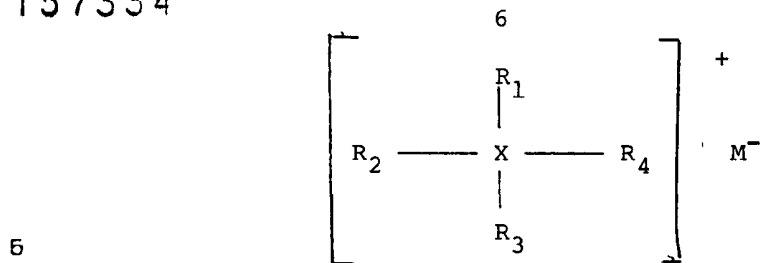
carbonatomer, eller benzyltypegrupper med kondensert ring som de som er avledet fra 2-halogenmethylnafthalen, 9-halogenmethylantracen eller 9-halogenmethylfenanthren, hvor halogengruppen er klor-, brom- eller jodgruppe eller  
5 hvilken som helst annen slik gruppe som vil virke som en forlatende gruppe ved det nucleofile angrep av gruppen av benzyltypen, slik at den nucleofile gruppe erstatter den forlatende gruppe på gruppen av benzyltypen.

Eksempler på arylgrupper omfatter fenyl, som N-alkyl- eller N,N-dialkylaniliner, hvor alkylgruppen inneholder 1 - 22 carbonatomer, o-, m- eller p-nitrofenyl, o-, m- eller p-alkylfenyl hvori alkylgruppen inneholder 1 - 22 carbonatomer, 2-, 3- eller 4-halogenfenyl hvor halogengruppen er en klor-, brom- eller jodgruppe, eller 2-, 3- eller 4-  
15 carboxyfenyl eller estere derav hvor alkoholen for esteren er avledet fra en alkylalkohol hvor alkylgruppen inneholder 1 - 22 carbonatomer, aryl, som f.eks. fenol, eller aralkyl, som f.eks. benzylalkoholer, eller arylgrupper med kondensert ring, som nafthalen, anthracen eller fenanthren.

20 En lang rekke fremgangsmåter er kjent for fremstilling av organiske kationaktive salter. Når for eksempel et kvartært ammoniumsalt fremstilles, vil fagmannen fremstille et sekundært dialkylamin, f.eks. ved hydrogenering av nitriler, se US patentskrift 2 355 356, og danne det tertiære  
25 metyldialkylamin ved reduserende alkylering under anvendelse av formaldehyd som utgangsmateriale for methylradikalet. Det kan også vises til US patentskrift 3 136 819 i forbindelse med fremstilling av det kvartære ammoniumhalogenid ved tilsetning av benzylklorid eller benzylbromid til det tertiære amin, og dessuten til US patentskrift 2 775 617. Saltanionet er fortrinnsvis klor, brom eller blandinger derav, og mer foretrukket klor, selvom andre anioner, som acetat, hydroxyd eller nitritt etc., kan være tilstede i den organiske kationaktive forbindelse for å nøytralisere kationet.

35 Disse organiske kationaktive forbindelser kan representeres ved formlene:

157334



hvor X er nitrogen eller fosfor, Y er svovel og  $\text{M}^-$  fra gruppen klor, brom, jod, nitritt, hydroxyd, acetat, metylsulfat og blandinger derav, og hvor  $\text{R}_1$  er en alkylgruppe med 8 - 22 carbonatomer, og  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  og  $\text{R}_4$  er fra gruppen hydrogen, hydroxyalkylgrupper, alkylgrupper inneholdende 1 - 22 carbonatomer, arylgrupper, aralkylgrupper inneholdende 1 - 22 carbonatomer i alkylkjeden og blandinger derav.

De primære og sekundære organiske anioner som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, kan være valgt fra et vidt område av materialer forutsatt at de er istand til å reagere med et organisk kation og danne innskutte forbindelser i form av organiske kation-organiske anionkomplekser med en leire av smectittypen. Molekylvekten (grammolekylvekten) for de organiske anioner er fortrinnsvis 3000 eller derunder, helst 1000 eller derunder, og de organiske anioner inneholder minst én sur gruppe pr. molekyl, som her beskrevet. Både de primære og sekundære anioner skriver seg fortrinnsvis fra en organisk syre med en  $\text{pK}_A$  under 11,0. Som antydnet må utgangssyren inneholde minst ett ioniserbart hydrogenatom med den foretrukne  $\text{pK}_A$  for å muliggjøre dannelsen av de organiske kation-organiske anionkomplekser med påfølgende innskytningsreaksjon.

35 Det primære anion som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, må være avledet fra en organisk syre som inneholder svovel. Den svovelholdige syre inneholder minst én lineær eller forgrenet alkylgruppe med mer enn 9 carbonatomer og/eller en aromatisk ring. Representative organiske syrer kan være

- organiske sulfonsyrer eller alkylsulfater.  
Sulfonsyrene omfatter
- (1) benzensulfonsyrer, som benzensulfonsyre, fenolsulfonsyre, dodecylbensensulfonsyre, benzendisulfonsyre, 5 benzentrisulfonsyrer eller p-toluensulfonsyre, og
  - (2) alkylsulfonsyrer, som sulfosuccinataalkylestere, som dioctylsuccinylsulfonsyre, alkylpolyethoxysuccinylsulfonsyre, decansulfonsyre, dodecansulfonsyre eller octadecansulfonsyre.
- 10 Alkylsulfatene omfatter slike materialer som laurylhalvesteren av svovelsyre, octadecylhalvesteren av svovelsyre eller octylhalvesteren av svovelsyre. Natriumlaurylsulfat er det mest foretrukne materiale.
- De primære og sekundære organiske anioner kan
- 15 foreligge i syre- eller saltformen. Saltene kan være fra gruppen alkalimetallsalter, jordalkalimetallsalter, ammoniakk og organiske aminer. Representative salter omfatter hydrogen-, lithium-, natrium-, kalium-, magnesium-, calcium-, barium- eller ammoniumsalter eller organiske aminer, som
- 20 ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, metyldiethanolamin, butyldiethanolamin, diethylamin, dimethylamin, triethylamin eller dibutylamin etc., og blandinger derav. Det mest foretrukne salt er når saltet har natrium som alkalimetallkationenet.
- 25 Det sekundære organiske anion kan være valgt fra et bredt område av organiske anioner. En hvilken som helst forbindelse er anvendbar som vil gi det ønskede organiske anion alene eller med hydrolyse. Representative forbindelser omfatter:
- 30 (1) syreanhydrider, omfattende eddiksyreanhydrid, maleinsyreanhydrid, ravsyreanhydrid eller fthalsyreanhydrid,
  - (2) syrehalogenider, omfattende acetylklorid, octanoylklorid, lauroylklorid, lauroylbromid eller benzoylbromid,
  - 35 (3) 1,1,1-trihalogenider, omfattende 1,1,1-triklorethan eller 1,1,1-tribromoctan, eller
  - (4) orthoestere, omfattende ethylorthoformiat eller ethylorthostearat.



Eksempler på typer av egnede sure funksjonelle organiske forbindelser som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, omfatter

(1) Carboxylsyrer omfattende

5 (a) benzencarboxylsyrer, som benzoesyre, o-, m- eller p-ftalsyre, 1,2,3-benzentricarboxylsyre, 1,2,4-benzentricarboxylsyre, 1,3,5-benzentricarboxylsyre, 1,2,4,5-benzentetracarboxylsyre, eller 1,2,3,4,5,6-benzenhexacarboxylsyre (mellittsyre),

10 (b) alkylcarboxylsyrer med formelen

$H-(CH_2)_n-COOH$ , hvori n er et tall fra 0 til 20, omfattende eddiksyre, propionsyre, butansyre, pentansyre, hexansyre, heptansyre, octansyre, nonansyre, decansyre, undecansyre, laurinsyre, tridecansyre, tetradecansyre, pentadecansyre, 15 hexadecansyre, heptadecansyre, octadecansyre (stearinsyre), nonadecansyre eller eicosansyre,

(c) alkyl-dicarboxylsyrer med formelen

$HOOC-(CH_2)_n-COOH$ , hvor n er et tall fra 0 til 8, som oxal- 20 syre, malonsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, suberinsyre, azelainsyre eller sebacinsyre,

(d) hydroxyalkylcarboxylsyrer, som sitronsyre, tartarsyrer, eplesyre, mandelinsyre eller 12-hydroxystearinsyre,

25 (e) umettede alkylcarboxylsyrer, som maleinsyre, fumarsyre eller kanelisyre,

(f) aromatiske carboxylsyrer med kondensert ring, som naphthalensyre eller anthracencarboxylsyre, eller

(g) cycloalifatiske syrer, som cyclohexancarboxylsyre, cyclopentancarboxylsyre eller furancarboxyl-

30 syrer.

(2) Organiske svovelsyrer omfattende

(a) sulfonsyrer omfattende (1) benzensulfonsyrer, som benzensulfonsyre, fenolsulfonsyre, dodecylbenzen-sulfonsyre, benzendisulfonsyre, benzentrisulfonsyrer eller 35 p-toluensulfonsyre, eller

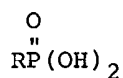
(2) alkylsulfonsyrer, som methansulfonsyre, ethansulfonsyre, butansulfonsyre, butandisulfonsyre, sulfo-succinatalkylestere som dioctylsuccinylsulfonsyre, eller

alkylpolyethoxysuccinylsulfonsyre, eller

(b) alkylsulfater, som laurylhalvesteren av svovelsyre, octadecylhalvesteren av svovelsyre eller octylhalvesteren av svovelsyre.

5 (3) Organofosforsyrer omfattende

(a) fosforsyrer med formelen



10 hvor R er en arylgruppe eller alkylgruppe med 1 - 22 carbon-  
atomer,

(b) fosfinsyrer med formelen



15 hvor R er en arylgruppe eller alkylgruppe med 1 - 22 carbon-  
atomer, som dicyclohexylfosfinsyre, dibutylfosfinsyre eller  
dilaurylfosfinsyre,

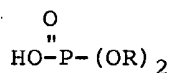
(c) thiofosfinsyrer med formelen



20 hvor R er en arylgruppe eller alkylgruppe med 1 - 22 carbon-  
atomer, som di-isobutyldithiofosfinsyre, dibutyldithiofos-  
finsyre eller dioctadecyldithiofosfinsyre,

(d) fosfitter, dvs. diestere av fosforsyr-  
ling med formelen  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$ , hvor R er en alkylgruppe med  
25 1 - 22 carbonatomer, som dioctadecylfosfitt,

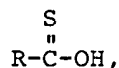
(e) fosfater, dvs. diestere av fosforsyre  
med formelen



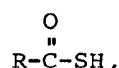
30 hvor R er en alkylgruppe med 1 - 22 carbonatomer, som diocta-  
decylfosfat.

(4) Fenoler, som fenol, hydrokinon, t-butylkate-  
chol, p-metoksyfenyl eller naphtholer.

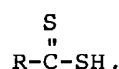
(5) Thiosyrer med formelen



og



og



6 hvor R er en arylgruppe eller alkylgruppe med 1 - 22 carbon-  
10 atomer, som thiosalicylsyre, thiobenzoesyre, thioeddiksyre,  
thiolaurinsyre eller thiostearinsyre.

(6) Aminosyrer, som de naturlig forekommende  
aminosyrer eller derivater derav, som 6-aminohexansyre, 12-  
aminododekansyre, N-fenylglycin eller 3-aminocrotonsyre.

15 (7) Polymere syrer fremstilt fra sure monomerer  
hvor syrefunksjonen holder seg i polymerkjeden, som acryl-  
syrepolymerer eller -copolymerer med lav molekylvekt eller  
styren-maleinsyreanhydrid-copolymerer.

20 (8) Forskjellige syrer og syresalter, som ferro-  
cyanid, ferricyanid, natriumtetrafenylborat, fosforwolfram-  
syre, fosforsiliciumsyre eller et hvilket som helst annet  
slikt anion som vil danne et tett ionepar med et organisk  
kation, dvs. et hvilket som helst slikt anion som danner et  
vannopløselig bunnfall med et organisk kation.

25 De organofile leirer ifølge oppfinnelsen kan frem-  
stilles ved å blande leiren, organisk kation, organisk anio-  
ner og vann med hverandre, fortrinnsvis ved en temperatur av  
20 - 100° C, mer foretrukket 60 - 77° C, i tilstrekkelig tid  
til at de organiske kation-organiske anionkomplekser vil  
30 innskytes blant leirepartiklene, hvoretter filtrering, vas-  
king, tørking og nedmaling foretas. Tilsetningen av det  
organiske kation og de organiske anioner kan gjøres adskilt  
eller i form av et kompleks. Når de organofile leirer an-  
vendes i emulsjoner, kan tørke- og nedmalingstrinnene sløyfes.  
35 Når leiren, organisk kation, organiske anioner og vann blan-  
des med hverandre i slike konsentrasjoner at en oppslemning  
ikke dannes, kan filtrerings- og vasketrinnene sløyfes.

Leiren er fortrinnsvis dispergert i vann i en konsentrasjon av 1 - 80 %, fortrinnsvis 2 - 7 %, og oppslemningen blir eventuelt sentrifugert for å fjerne forurensninger som ikke er leire og som utgjør 10 - 50 % av utgangsleire-  
5 materialet, og oppslemningen agiteres og oppvarmes til en temperatur av 60 - 77° C.

De organofile leirer ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved å blande de organiske anioner med en leire og vann, fortrinnsvis ved en temperatur av 20 - 100° C, i til-  
10 strekkelig tid til at det vil dannes en homogen blanding hvoretter det organiske kation tilsettes i en tilstrekkelig mengde til å tilfredsstillle leirens kationbytteevne og de organiske anioners kationaktive evne. Blandingen blir reagert under omrøring ved en temperatur av 20 - 100° C i til-  
15 strekkelig tid til at organiske kation-organiske anionkomplekser vil dannes som er innskutt ("intercalated") i leiren, og til at leirens kationbyttesteder er substituert med det organiske kation. Selv om reaksjonstemperaturer under 20° C eller over 100° C kan anvendes, er disse ikke fore-  
20 trukne på grunn av behovet for ytterligere behandlingsapparat, dvs. kjøleinnretninger og trykkreaktorer.

Den samlede mengde av de organiske anioner som tilsettes til leiren ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, må  
25 være tilstrekkelig til at den organofile leire vil få den ønskede forbedrede dispersjonsegenskap. Denne mengde er definert ved milliekvivalentforholdet som er antallet av milliekvivalenter (m.e.) av det organiske anion i organoleiren pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire. De  
30 organofile leirer ifølge oppfinnelsen må ha et samlet anionmilliekvivalentforhold av 5 til 100 og fortrinnsvis 10 til 50. Ved lavere anion-milliekvivalentforhold blir den forbedrede dispergerbarhet og utbyttet av de organofile leirer neglisjerbare. Ved høyere anion-milliekvivalente forhold  
35 reduseres utbyttet av det organofile leirereaksjonsprodukt fra ikke-innskutte organiske kation-organiske anionkomplekser eller ionepar.

De organiske anioner tilsettes fortrinnsvis til reaktantene i det ønskede milliekvivalentforhold i form av

et fast materiale eller en vandig oppløsning under omrøring for å danne en makroskopisk homogen blanding. Anionene kan tilsettes samtidig eller helt eller delvis i rekkefølge.

Av den samlede anvendte blanding av organiske anioner er minst 50 molar% fortrinnsvis valgt fra de primære organiske anioner. Det synes som om bruk av slike ønskede mengder gjør det mulig for de primære organiske anioner synergistisk å hjelpe til med dispergeringen av den organofile leire, mens de sekundære organiske anioner bare hjelper til å forbedre virkningen av den organofile leire, nærmere bestemt viskositetsøkende egenskaper. Bruk av mindre mengder fører ikke til den overraskende forbedring av dispergeringen og utbyttet som oppnås ved en blanding av organiske anioner som her beskrevet.

Den nøyaktige mekanisme ved hvilken denne virkning finner sted, er ikke helt kjent. En forklaring på denne virkning kan imidlertid fortsettes og er som følger:

Det er vanlig kjent at dispergeringslettheten for en organofil leire som er blitt anionisk modifisert, forbedres etter hvert som mengden av et anion, uttrykt som antallet av milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire, nærmer seg den kationmengde, også uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire, som overskrider leirens kationbytteevne. Dette skyldes antagelig a) den grunnleggende uforlikelighet mellom sterkt ionogene forbindelser (dvs. det organiske kation med et uorganisk anion) og de ikke-vandige fluida i hvilke den organofile leire skal dispergeres, og b) reduksjonen av det kationaktive salts ionogene art ved reaksjonen mellom kationet og et organisk anion under dannelse av et uavhengig kompleks med en meget liten ioniseringskonstant. Lignende resultater er i virkeligheten blitt iaktatt i forbindelse med materialene ifølge oppfinnelsen etter hvert som mengden av primært anion, dvs. det svovelholdige anion, økes til et slikt punkt at ytterligere tilsetninger fører til en reduksjon av den letthet hvormed den organofile leire kan dispergeres. Denne virkning fåes ikke når et annet anion anvendes, dvs. at forlikeligheten for den organiske fase i de organo-

file leirer ifølge oppfinnelsen i nærvær av et ikke-vandig fluidum, forbedres ytterligere ved innføring av et annet anion som synes å redusere mengden av det adsorberte organiske kations sterkt ionogene uorganiske anionsaltform. Denne virkning opphever ikke den uheldige virkning som fås ved anvendelse av overskudd av primært anion.

For det annet har det vist seg at de organiske kation/organiske svovelanioner som anvendes ifølge oppfinnelsen, i alminnelighet er tilbøyelige til å være mindre vokslignende enn organiske kationer med et uorganisk anion eller organiske carboxylatanioner. Denne egenskap overføres til den organofile leire og hjelper til med å nedsette grenseflatespenningen. Når dette finner sted, opprettholdes den vilkårlige orientering av de organofile små leireplater under hele tørkeprosessen og fører til en agglomeratpartikkel av organofil leire med en meget åpen og porøs struktur. En slik struktur muliggjør et hurtig opptak av oppløsningsmiddel i partikkelen og reduserer dessuten området for gjensidige flate-til-flate-påvirkninger mellom de små organofile leireplater, og begge disse virkninger letter dispergeringen av den organofile leire.

Det organiske kation anvendes i en tilstrekkelig mengde til i det minste å tilfredsstillle leirens kationbytteevne og de organiske anioners kationiske aktivitet. Ytterligere kation utover summen av leirens og anionenes bytteevne kan eventuelt anvendes. Det har vist seg at når leirene av smectittypen ifølge oppfinnelsen anvendes, er bruk av minst 90 milliekvivalenter organisk kation tilstrekkelig til å tilfredsstillle i det minste en del av det samlede behov for organisk kation. Bruk av mengder 80 - 200 milliekvivalenter, fortrinnsvis 100 - 160 milliekvivalenter, er aksepterbart. Ved lavere milliekvivalentforhold vil en ufullstendig reaksjon mellom det organiske kation og leire eller organiske anioner finne sted og fører til at ueffektive gelmidler dannes. Kation-milliekvivalentforhold er fortrinnsvis over  $(100+n)$  milliekvivalenter, hvor  $n$  er antallet av milliekvivalenter av det primære organiske anion uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire.

For å lette håndteringen foretrekkes det at det samlede organiske innhold i de organofile leirereaksjonsprodukter ifølge oppfinnelsen er under 50 vekt% av organoleiren. Selv om høyere mengder kan anvendes, blir reaksjons-  
5 produktet vanskelig å filtrere, tørke og male.

En foretrukken fremgangsmåte ved fremstilling av et organofilt leiregelmiddel er nedenfor nærmere beskrevet og omfatter

- 10 (a) fremstilling av en oppslemning av en leire av smectittypen i vann i en mengde av 1 - 80 vekt% leire,
- (b) oppvarming av oppslemningen til en temperatur av 20 - 100° C,
- (c) tilsetning av samlet 5 - 100 milliekvivalenter organisk anionblanding pr. 100 g leire, basert på 100 %  
15 aktiv leire, og et organisk kation i en tilstrekkelig mengde til å tilfredsstille kationbytteevnen for leiren av smectittypen og de organiske anioners kationaktivitet, mens reaksjonsblandingen agiteres, idet mengden av organisk kation er minst (100+n) milliekvivalenter, hvor n er mengden av et  
20 primært anion uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire,
- (d) fortsettelse av reaksjonen i tilstrekkelig tid til at det dannes et reaksjonsprodukt som omfatter organiske kation-organiske anionkomplekser som er innskutt i  
25 leiren av smectittypen, og til at kationbyttestedene for leiren av smectittypen er substituerte med det organiske kation, og
- (e) utvinning av reaksjonsproduktet.

Ifølge en annen foretrukken utførelsesform av en  
30 fremgangsmåte ved fremstilling av et organofilt leiregelmiddel blir

- (a) en oppslemning av leire av smectittypen i vann fremstilt med 2 - 7 vekt% leire,
- (b) oppslemningen oppvarmet til en temperatur  
35 mellom 20 og 100° C,
- (c) et organisk kation tilsatt til leireoppslemningen under omrøring i en mengde opp til kationbytteevnen for leiren av smectittypen, for fremstilling av et organofilt

leirereaksjonsprodukt,

(d) samlet 5 - 100 milliekvivalenter av en organisk anionblanding tilsatt pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire, under agitering ved fremstilling av en homogen  
5 blanding.

(e) ytterligere mengder av et organisk kation tilsatt til den homogene blanding i en tilstrekkelig mengde til å tilfredsstille den tilgjengelige gjenværende kationbytteevne for leiren av smectittypen og det organiske anions  
10 kationaktivitet, under omrøring av reaksjonsblandingen, idet den samlede mengde av organiske kationer er minst (100+n) milliekvivalenter, hvor n er den mengde av et primært anion som er tilstede i anionblandingen, uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire,

(f) reaksjonen forsatt i tilstrekkelig tid til at det vil dannes et reaksjonsprodukt som omfatter organiske kation-organiske anionkomplekser som er innskutt i leiren av smectittypen, og til at kationbyttestedene for leiren av  
15 smectittypen er substituert med det organiske kation, og

(g) reaksjonsproduktet utvunnet.  
20

Ved en ytterligere foretrukken fremgangsmåte ved fremstilling av et organofilt leiremiddel blir

(a) en oppslemning av smectitt-leirer i vann fremstilt med 2 - 7 vekt% av leiren,  
25

(b) oppslemningen oppvarmet til en temperatur mellom 20 og 100° C,

(c) samlet 5 - 100 milliekvivalenter av en organisk anionblanding tilsatt pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire, under omrøring for fremstilling av en homogen  
30 blanding,

(d) et organisk kation tilsatt til den homogene blanding i en tilstrekkelig mengde til å tilfredsstille den tilgjengelige kationbytteevne for leiren av smectittypen og det organiske anions kationiske aktivitet, mens reaksjons-  
35 blandingen agiteres, idet mengden av organisk kation er minst (100+n) milliekvivalenter, hvor n er mengden av en primær anionblanding uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100 % aktiv leire,



(e) reaksjonen fortsatt i tilstrekkelig tid til at et reaksjonsprodukt vil dannes som omfatter organiske kation-organiske anionkomplekser som er ønsket i leiren av smectittypen, og til at kationbyttestedene for leiren av smectittypen er substituert med det organiske kation, og

(f) reaksjonsproduktet utvunnet.

Materialene ifølge oppfinnelsen som omtalt ovenfor finner utstrakt anvendelse som rheologiske tilsetningsmidler for ikke-vandige fluidumsystemer i sin alminnelighet. De ikke-vandige fluidummaterialer i hvilke de selvaktiverende organofile leirer er nyttige, omfatter malinger, fernisser, emaljer, voks, epoxyharpikser, mastics, klebemidler, cosmetics, trykkfarver, polyesterlamineringsharpikser eller polyesterengelbelegg etc. Disse fluida kan fremstilles på en hvilken som helst vanlig måte, som beskrevet i US patentskrift 4 208 218, omfattende ved bruk av colloidmøller, valsemøller, kulemøller eller dispergeringsapparater med høy hastighet, i hvilke pigmentmaterialene blir godt dispergert i den organiske bærer ved den høye skjærkraft som anvendes ved behandlingen.

Det organofile leiregelmiddel anvendes i slike materialer i tilstrekkelige mengder til at de ønskede rheologiske egenskaper vil bli oppnådd, som høy viskositet ved lav skjærkraftintensitet, regulering av sigingen av fluidumfilmer og hindring av bunnavsetning og hårdsammenpakning av pigmenter som er tilstede i de ikke-vandige fluidummaterialer. Mengdene av det organofile leiregelmiddel som anvendes i det ikke-vandige fluidumsystem, bør fortrinnsvis være 0,1 - 10 %, basert på vekten av det behandlede ikke-vandige fluidumsystem, fortrinnsvis 0,3 - 5,0 %, for å gi de ønskede neologiske virkninger.

Belegningsmidler omfatter i sin alminnelighet et filmdannende organisk og/eller uorganisk bindemiddel, oppløsningsmiddel og eventuelt pigmenter. Slike systemer er tidligere blitt beskrevet for anvendelse som dekorative og/eller beskyttende materialer for f.eks. metall, tre, plast eller papir. Disse blandinger påføres i praksis på substratet ved anvendelse av slikt utstyr som en pensel eller en rull, eller

ved luft- eller luftfriatomisering eller neddypping. I disse blandinger kan tixotrope gelmidler anvendes som nedsetter belegningsblandingens viskositet ved høy skjærkraft som vil forekomme når belegningsmidlet påføres, men som øker viskositeten under betingelser med lav eller ingen skjærkraft.

Tidligere er asbest, siliciumdioxhydrø, forskjellige organiske materialer eller organofile leirer blitt anvendt som effektive gelmidler for slike belegningsmidler. Disse materialer har imidlertid vært beheftet med forskjellige ulemper, som at de gir helserisiko, er kostbare og gir utilfredsstillende belegningsmidler som mangler glans og overflateglatthet.

De organofile leirer ifølge oppfinnelsen er blitt anvendt som effektive gelmidler for belegningsmidler uten de vanskeligheter som de kjente materialer er beheftet med. De organofile leirer kan dispergeres i belegningsmidlene ved anvendelse av lave eller eventuelt kraftige skjærkraftbetingelser.

Ved en typisk metode tilsettes det organofile leiregelmiddel til et belegningsmiddel som omfatter et filmdannende organisk bindemiddel, organisk oppløsningsmiddel og eventuelt pigmenter, under omrøring ved 190 lineære meter pr. minutt og omrøres ved denne hastighet i 15 minutter for å sikre en fullstendig dispergering av den organofile leire.

De filmdannende organiske bindemidler som anvendes ifølge oppfinnelsen, fremstilles ved vanlige metoder, som ved polymerisasjon av acrylat- eller methacrylatestere, fra mettede polyesterharpikser eller ved å reagere tørrende oljer, som linoleinsyre, med polymerer som inneholder hydroxylfunksjonalitet. Organiske bindemidler med gram-molekylvekter av fra 200 til flere hundre tusen er i alminnelighet anvendbare.

Organiske oppløsningsmidler for slike belegningsmidler kan grovt grupperes i fem kategorier som omfatter alifatiske, aromatiske, moderatpolare, polare og klorerte oppløsningsmidler. Alifatiske oppløsningsmidler omfatter normale og forgrenede alifatiske hydrocarboner med 5 - 12 carbonatomer eller cycloalifatiske forbindelser. Aromatiske

oppløsningsmidler omfatter slike materialer som benzen, toluen, xylen eller ethylbenzen. Moderate polare oppløsningsmidler omfatter ketoniske eller esteroppløsningsmidler, som aceton, methylethylketon, methylbutylketon, methyliso-  
5 butylketon, cyclohexanon, ethylacetat, butylacetat eller ethoxyethylacetat etc. Polare oppløsningsmidler omfatter slike materialer som alkoholer med lav molekylvekt som methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol eller ethoxyethanol. Klorerte hydrocarbonoppløsningsmidler  
10 omfatter slike materialer som methylenklorid, kloroform, carbontetraklorid, klorethan eller 1,1,1-triklorethan.

Det organiske bindemiddel kan med fordel anvendes i en mengde av 10 - 80 % av væskeandelen i belegningsmidlet. Det organiske oppløsningsmiddel anvendes i tilstrekkelige  
15 mengder til å redusere belegningsmidlets viskositet til brukbare nivåer i avhengighet av påføringsmetoden, men i et hvert tilfelle for å gi opp til 100 % av det samlede belegningsmiddel. Supplerende tilsetningsmidler omfattende pigmenter kan anvendes i en mengde av 0,5 - 50 % av det sam-  
20 lede belegningsmiddel.

Oppfinnelsen er nærmere beskrevet i de nedenstående eksempler. Alle prosenter i denne beskrivelse er basert på vekt dersom intet annet er angitt.

#### Eksempel A - Forsøk 1 - 12

25 Dette eksempel beskriver bruk av forskjellige organofile leirer fremstilt fra forskjellige organiske kationer og organiske anioner. Bestanddelene og mengdene av disse som ble anvendt for å fremstille hvert belegningsmiddel, er oppsummert i Tabell I (Alifatisk, pigmentert oppløsnings-  
30 middelsystem).

Resultatene viser at når materialene ifølge oppfinnelsen ettertilsettes til et på forhånd fremstilt belegningssystem under lav skjærkraft, gir disse systemer en overlegende viskositet og dispergeres i samme grad som vanlig  
35 anvendte materialer når de innarbeides i systemet under vesentlig høyere skjærkraftbetingelser. Når dessuten sammenligningsmaterialene innarbeides i systemet ved lavere skjærkraftbetingelser, blir disse avgjort dårligere dispergert og

gir en dårligere viskositetsøkende virkning enn materialet ifølge oppfinnelsen når dette innarbeides i systemet under de samme skjærkraftbetingelser.

De organofile leirer ifølge oppfinnelsen med den  
6 blandede anionsammensetning ifølge tabellen blir ettertilsatt under lave skjærkraftbetingelser til belegningsmidlet uten en polart løsningsmiddelaktivator. For sammenlignings skyld ble forskjellige organofile leirer som inneholdt organiske enkeltanioner også ettertilsatt til belegningsmidlet under  
10 de samme skjærkraftbetingelser som den undersøkte organofile leire.

Nærmere bestemt ble 600 g av et på forhånd fremstilt belegningsmiddel som ikke inneholdt et reologisk tilsetningsmiddel, veid inn i en sirkelformig liters boks hvor-  
15 fra kanten var blitt fjernet og som hadde en diameter av 10,2 cm og en høyde av 11,7 cm. Systemet ble omrørt under anvendelse av et laboratorieblendeapparat med et propellblad med en diameter av 5,1 cm. Bladet var anbragt i systemet ved midten av litersboksen i en slik høyde at bladets  
20 bunn befant seg 1,3 cm over boksens bunnoverflate. Akselhastigheten ble holdt konstant ved 1200 opm. 5,1 g av de organofile leirer ifølge oppfinnelsen og av organofile leirer for sammenligning ble langsomt siktet inn i det omrørte system.

25 Systemet pluss organofil leire ble blandet ved en akselhastighet av 1200 opm i en samlet tid av 15 minutter. På dette tidspunkt og uten å stoppe omrøringen ble en liten porsjon fjernet fra litersboksen ved anvendelse av en avsmalnet 12,7 cm spatel av rustfritt stål. Denne porsjon ble  
30 anvendt for å måle blandingens dispersjonsfinhet i overensstemmelse med "Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment - Vehicle Systems", ASTM Designation: D1210-64 (reapproved 1970). Målingen ble utført under anvendelse av et apparat av typen Hegman for måling av nedmalingsfin-  
35 heten forsynt med en skala fra 0 til 8, hvor 0 svarer til en filmtykkelse av 0,01 mm og 8 til en filmtykkelse av 0 mm. Apparatet for måling av nedmalingsfinheten er en blokk av rustfritt stål i hvilken en kanal med kontinuerlig varierende

- dybde er blitt skåret ut. Oppløsningen som skal undersøkes, fylles i kanalen ved den dypeste ende og støpes ned langs kanalens fulle lengde. Systemets nedmalingsfinhet bestemmes på det sted langs kanaldybden på hvilket pigmentpartiklene først blir synlige over overflaten av oppløsningsfilmen. Denne måling foretas etter en blandetid på 15 minutter. Systemene blir deretter overført til en blikkboks og likevektsinnstilles over natten ved 25° C før de undersøkes for å fastslå viskositeten dersom dette skal gjøres.
- 10 De viskositetsøkende egenskaper måles ved anvendelse av et viskosimeter av modell Brookfield RVT forsynt med en nr. 4 spindel ved en spindelhastighet av 10 opm.
- I Tabell II gjelder dataene fremstillingen av belegningssystemer med forbedret dispergeringsletthet og/eller større viskositetsoppbygning ved lave skjærkraftbetingelser sammenlignet med de vanlige tilsetningsmidler.
- Ved forsøkene 1 - 6 ble det samlede organiske anion-milliekvivalentforhold (m.e.) holdt konstant ved 30 m.e., og ved forsøkene 7 - 12 ble det holdt konstant ved 22,5 m.e.
- 20 Disse forsøk sammenlignet virkningen som ble oppnådd ved anvendelse av to adskilte svovelholdige organiske anioner. Dataene viser en økning i den fullstendige dispergerbarhet etter hvert som mengden av primært anion økes, sammenlignet med kontrollprøvene (forsøkene 1, 7, 8 og 12) med bare ett enkelt anion. Dessuten er en reduksjon i den tid vist som er nødvendig for å oppnå en ren nedmaling (R) sammenlignet med en spredt nedmaling (SN) ved å øke mengden av primært anion. Dette er av betydning da det viser forbedret dispergeringsletthet med tiden og gjør behandlingen mer effektiv og tillater således satsvis en tilsetning av det reologiske tilsetningsmiddel til et ferdig ikke-vandig fluidumsystem (som en maling), og denne tilsetningsmetode har hittil ikke vært mulig. Forsøk I viser den vanlige bruk av en organoleire ved innarbeidelse under høy skjærkraft og ved anvendelse av et polart aktiveringsmiddel isteden for ettertillsetning ved lav skjærkraft og uten aktiveringsmidler. Dersom dette materiale hadde vært anvendt ved lav skjærkraft, som ved forsøk II, ville organoleiren gi en nedmalingsfinhet av
- 30
- 35



157334

Tabell I

Alifatisk pigmentert oppløsningsmiddelssystem

Bestanddeler	Generisk betegnelse	Blindprøver		Kontroll		Eksperimentell behandling ved lav skjærkraft (ettertilsetning)
		(intet fortykningsmiddel)	kg	Normal behandling (høy skjærkraft)	kg	
Møllebasen			36,0			
Aroplaz <sup>®</sup> 1266M70	Til soyaalkydharpiks-oppløsning (70% N.V.)			30,0	30,0	30,0
White spirit 663	Alifatisk hydrocarbon	30,3		30,3	30,7	30,7
Methanol/vann, 95/5	-	-		1,5	-	-
BENTONE <sup>®</sup> 34 gelmiddel	Rheologisk middel for sammenligning			4,5		
TITANOX <sup>®</sup> 2020	Titandioxyd (rutil)	108,9		108,9	108,9	108,9
"Aromite"	kalsiumcarbonat, naturlig, nedmalt	86,8		86,8	86,8	86,8
<u>Mal ved høy hastighet - 5400 opm i 15 minutter</u>						
Slipp ned - tilsett i angitt rekkefølge med blanding ved 2000 opm						
Aroplaz <sup>®</sup> 1266 M70	Til soyaalkydharpiks-oppløsning (70% N.V.)		109,5	109,5		109,5
"Aroflat 3113PO"	Tikstotrop alkyd		86,8	86,8		86,8

Tabell I (forts.)

White spirit	Alifatisk hydrocargon	21,2	21,2	21,2
Malingtørrstoff	6% koboltnafthenat	0,8	0,8	0,8
Malingtørrstoff	4% kalsiumnafthenat	3,9	3,9	3,9
Exkin 2	Oxim, antiskummiddel	0,5	0,5	0,5
	<u>Bland ved 2000 opm</u>			
Rør inn fortyknings-	Organofil leire			10,0
middel	Samlet	478,6	484,6	483,1
	Eksperimantal		-	



Tabell II

Eksempel	Reologisk tilsetningsmiddel (m.e.-forhold)		Nedmalingsfinhet (minutter)					Viskositet (cps)
	A, forsøk	kvartært/ primært/sekundært/ anion anion	9	11	13	15	24 timer	
I	95	2M2HT/intet/intet	6,5 R	6,5 R	6,5 R	6,5 R	952	
II	95	2M2HT/intet/intet	0	0	0	0	350	
1	130	BM2HT/0 SLS/30 PPS	0	2sc	3sc	5sc	1072	
2	130	BM2HT/5 SLS/25 PPS	0	2sc	3,5sc	4,5sc	1060	
3	130	BM2HT/10 SLS/20 PPS	0	3sc	4,5sc	5,0sc	1028	
4	130	BM2HT/15 SLS/15 PPS	0	5sc	6,0sc	6,0 R	952	
5	130	BM2HT/20 SLS/10 PPS	5sc	6,0 R	6,5R	6,5R	896	
6	130	BM2HT/25 SLS/5 PPS	6R	6,5 R	6,5R	6,5R	824	
7	130	BM2HT/30 SLS/0 PPS	2,5sc	3sc	3,0sc	3,5sc	668	
8	122,5	BM2HT/0 SLS/22,5 PPS	0	0	3sc	3sc	840	
9	122,5	BM2HT/11,25 SLS/11,25 PPS	6,0sc	6,0sc	6,0sc	6,0sc	820	
10	122,5	BM2HT/15 SLS/7,5 PPS	6,0sc	6,0sc	6,0sc	6,5R	928	
11	122,5	BM2HT/18,75 SLS/3,75 PPS	4,0sc	5,0sc	6,0sc	6,0sc	824	
12	122,5	BM2HT/22,5 SLS/0 PPS	0,0	1,0sc	1,0sc	1,0sc	680	

BM2HT: Benzylmethyl-dihydrogenert-talguanmoniumbentonitt

SLS: Natriumlaurylsulfat

PPS: p-fenolsulfonat

2M2HT: Dimethyl-dihydrogenert-talguanmoniumbentonitt

R = ren nedmaling

sc = spredt nedmaling

Eksempel B - Forsøk 13 - 123

Dette eksempel viser bruk av et primært organisk anion, dvs. et spesifikt svovelholdig anion, og et annet organisk anion som ikke inneholder svovel.

5 Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt med det samme system under anvendelse av de reologiske tilsetningsmidler som er angitt i Tabell III. Resultatene viser at en økning av mengden av primært organisk anion fører til forbedret nedmaling og reduserer den tid som er nødvendig  
10 for å oppnå en klar nedmaling.

15

20

25

30

35

Tabell III

Eksempel	Reologisk tilsetningsmiddel (m.e.-forhold)	Nedmalingsfinhet (minutter)					Viskositet (cps) 24 timer
		9	11	13	15		
B, forsøk	primært/sekundært/ kvartert/ anion anion						
13	130 BM2HT/0 SLS/30 Bz	p	3sc	5sc	5sc	1000	
14	130 BM2HT/10 SLS/20 Bz	p	4	5sc	6sc	1016	
15	130 BM2HT/15 SLS/15 Bz	6sc	6sc	6,5sc	6,5R	1020	
16	130 BM2HT/20 SLS/10 Bz	6sc	6sc	6,5sc	6,5R	916	
17	130 BM2HT/25 SLS/5 Bz	6sc	6,5sc	6,5R	6,5R	840	
18	130 BM3HT/30 SLS/0 Bz	2,5sc	3sc	3sc	2,5sc	668	
19	122,5 BM2HT/0 SLS/22,5 Bz	0	0	3sc	4sc	896	
20	122,5 BM2HT/11,25 SLS/11,25 Bz	0	6sc	6sc	6R	960	
21	122,5 BM2HT/15 SLS/7,5 Bz	6sc	6sc	6sc	6R	960	
22	122,5 BM2HT/18,75 SLS/3,75 Bz	6sc	6R	6R	6R	820	
23	122,5 BM2HT+22,5 SLS/0 Bz	0	1sc	1sc	1sc	680	

BM2HT: Benzylmethyl-dihydrogenert-talguanmoniumbentonitt

SLS: Natriumlaurylsulfat

Bz: Benzoat

R = ren nedmaling

sc = spredt nedmaling

Eksempel C - Forsøk 24 - 35

5 Dette eksempel viser bruk av organofile leirer fremstilt fra forskjellige kvartære aminer (organiske kationer) og forskjellige blandinger av primære og sekundære organiske anioner.

De spesielle leirematerialer og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell IV. Fremgangsmåte ifølge Eksempel A ble gjentatt med det samme system under anvendelse av de reologiske tilsetningsmidler som er angitt i tabellen.

10 Resultatene viser den overraskende lette dispergering som ble oppnådd da en organofil leire modifisert med to forskjellige organiske anioner ble anvendt når ett av anionene er en spesiell svovelholdig forbindelse. Forsøkene 24 og 25 viser dårlige nedmalingsresultater når vanlige  
15 leirer anvendes i fravær av anionaktive forbindelser. Forsøkene 29, 30, 31 og 32 viser den aktivitet som ble oppnådd ved anvendelse av forskjellige kation-anion-kombinasjoner. Flere av disse forsøk viser ikke optimale bruksegenskaper ved forsøksbetingelsene, og det antas at dette skyldes at  
20 den anvendte kvartære forbindelse ikke er forlikelig med det oppløsningsmiddelsystem som ble undersøkt.

25

30

35

Tabell IV

Eksempel	Reologisk tilsetningsmiddel (m.e.-forhold)		Nedmalingsfinhet (minutter)							Viskositet (cps) 24 timer
	C, forsøk	kvartart/ primært/sekundært/ anion anion	7	9	11	13	15	15		
24	125 BM2HT	/intet/intet	0	0	0	1sc	2sc		892	
25	125 2M2HT	/intet/intet	0	0	0	0	0		596	
26	130 BM2HT	/25 SLS/5 Bz	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R		688	
27	125 BM2HT	/25 SLS/intet	1,6sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc		696	
28	125 2M2HT	/20 SLS/Intet	0	0	0	0	0		496	
29	125 BM2HT	/20 SLS/5 Bz	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R		780	
30	125 2M2HT	/20 SLS/5 Bz	4,5sc	4,5sc	6,5sc	5sc	5,5sc		672	
31	125 BM2HT	/20 DDS/5 Bz	0	0	6,5sc	6,5sc	6,4sc		904	
32	125 2M2HT	/20 DDS/5 Bz	0	0	0	6,5sc	6,5sc		900	
33	125 BM2HT	/25 DDS/intet	0	0	0	0	4		768	
34	125 BM2HT	/20 DCS/5 Bz	0	0	0	0	3sc		808	
35	125 BM2HT	/20 DCS/5 PPS	0	0	0	6,5sc	6,5sc		808	

BM2HT: Benzylmethyl-dihydrogenerert talgammoniumbentonitt

2M2HT: Dimethyl-dihydrogenerert talgammoniumbentonitt

SLS: Natriumlaurylsulfat

Bz: Benzoat

DDS: Natriumdodekansulfonat

DCS: Decansulfonat

PPS: p-fenolsulfonat

R = ren nedmaling

sc= spredt nedmaling

Eksempel D - Forsøk 26 - 49

Dette eksempel viser bruk av forskjellige svovel-  
forbindelsesmaterialer som kommer inn under kategorien  
primært organisk anion.

5 Fremgangsmåten ifølge Eksempel A ble gjentatt med  
det samme system under anvendelse av de reologiske tilset-  
ningsmidler som angitt i Tabell V.

10

15

20

25

30

35

Tabell V  
 Eksempel Reologisk tilsetningsmiddel (m.e.-forhold)

D, forsøk	kvartært/ primært/sekundært/ anion anion	Nedmalingsfinhet (minutter)					Viskositet (cps) 24 timer
		7	9	11	13	15	
36	125 BM2HT/20 tridecylsulfat/5NaBz	0	0	0	1sc	2sc	892
37	125 BM2HT/20 tridecylsulfat/5 NaPPS	0	1sc	1sc	1,5sc	2sc	669
38	125 BM2HT/20 natriumtalgulfat/5 NaPPS	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R	6,5R	1104
39	125 BM2HT/20 natriumtalgulfat/5 NaPPS	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R	6,5R	1036
40	125 BM2HT/20 natriumtalgulfat/5 NaPPS	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R	6,5R	1036
41	125 BM2HT/20 natriumtalgulfat/5 NaBz	0	6,5sc	6,5R	6,5R	6,5R	1236
42	125 BM2HT/20 natriumlaurylsulfat/5 NaBz	6,5sc	6,5R	6,5R	6,5R	6,5R	1096
43	125 BM2HT/20 SDBS/5 NaBz	0	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1100
44	125 BM2HT/20 SDBS/5 NaPPS	0	6,5sc	6,5R	6,5sc	6,5sc	1172
45	125 BM2HT/20 STDS/5 NaBz	0	1sc	2sc	6,5sc	6,5sc	1208
46	125 BM2HT/20 STDS/5 NaPPS	0	2sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1176
47	125 BM2HT/20 SHDS/5 NaBz	0	1sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1068
48	125 BM2HT/20 SHDS/5 NaPPS	0	1sc	1sc	2sc	6,5sc	1028
49	125 BM2HT/20 SDS/5 NaPPS	0	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1220

BM2HT: Benzylmethyl-dihydrogenert talgammoniumbentonitt

NaPPS: Natrium-p-fenolsulfonat

NaBz: Natriumbenzoat

SDBS: Natriumdodecylbenzensulfonat

STDS: (forgrenet) natriumterradecylsulfat

SHDS: Natriumheptadecylsulfat

SDS: Natriumtetradecylsulfat

R = ren nedmaling

sc = spredt nedmaling

Eksempel E - Forsøk 50 - 56

Dette eksempel viser bruk av forskjellige organiske anioner og det kritiske ved å anvende de foreliggende primære organiske svovelholdige anioner med en carbonkjedelengde med over 9 carbonatomer.

Fremgangsmåten ifølge Eksempel A ble gjentatt med det samme ikke-vandige oppløsningsmiddelsystem under anvendelse av de reologiske tilsetningsmidler som er angitt i Tabell VI.

Resultatene viser forbedret dispergerbarhetsvirkning oppnådd ved anvendelse av et organisk sulfatanion i forhold til et carboxylatanion anvendt alene eller i forbindelse med et annet anion. Resultatene viser også at denne overraskende virkning bare oppnås med organiske svovelanioner med lange kjedelengder.

20

25

30

35



157334

Tabell VI

Eksempel	Reologisk tilsetningsmiddel (m.e.-forhold)	Nedmalingsfinhet (minutter)					Viskositet (cps) 24 timer
		7	9	11	13	15	
<u>D, forsøk</u>	<u>carboxylsyre for sammenligning</u>						
50	125 BM2HT/20 natriumoctylsulfat/intet	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1044
51	125 BM2HT/20 natriumoctylsulfat/5 Bz	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	1004
52	125 BM2HT/20 natriumlaurat/5 Bz	0	0	0	1sc	2,5sc	956
53	125 BM2HT/20 natriumlaurylsulfat/5 Bz	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	672
54	125 BM2HT/20 natriumstearat/5 Bz	0	2sc	6,5sc	6,5sc	6,5sc	928
55	125 BM2HT/20 natriumstearylsulfat/5 Bz	6,5sc	6,5sc	6,5sc	6,5R	6,5R	672
56	125 BM2HT/25 natriumstearylsulfat/intet	3 sc	4sc	4sc	4,5sc	4,5sc	552

BM2HT: Benzylmethyl-dihydrogenert talgammoniumbentonitt

Bz: Benzoat

R = ren nedmaling

sc= spredt nedmaling

P a t e n t k r a v

1. Organofilt leiregelmiddel som omfatter reaksjons-  
produktet av et organisk kation, primære og sekundære  
5 organiske anioner og en leire av smectittypen, slik at multipelkomplekser (organisk kation) (organiske anioner) er  
innskutt i leiren av smectittypen og slik at kationbytte-  
stedene for leiren av smectittypen er substituert med det  
organiske kation,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter reaksjonsproduktet av

- (a) en leire av smectittypen med en kationbytteevne av  
minst 75 milliekvivalenter pr. 100 g av leiren,
- 15 (b) et primært anion valgt fra gruppen bestående av  
anioner avledet fra organiske sulfonsyrer, alkyl-  
sulfater og blandinger derav inneholdende minst én  
lineær eller forgrenet alkylgruppe med over 9 carbon-  
atomer, aromatiske sulfonsyrer og blandinger derav,
- 20 (c) et sekundært anion som er forskjellig fra det primære  
anion og er valgt fra gruppen bestående av anioner  
avledet fra organiske syrer med en pKa av under 11,0  
og blandinger derav, og
- 25 (d) et organisk kation i en mengde som i tillegg til å til-  
fredsstille leirens kationbytteevne er tilstrekkelig  
til å tilfredsstille de primære og sekundære anioners  
kationiske aktivitet.

2. Leiregelmiddel ifølge krav 1,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske kation  
er fra gruppen kvartære ammoniumsalter, fosfoniumsalter,  
sulfoniumsalter og blandinger derav og inneholder minst én  
lineær eller forgrenet alkylgruppe med 8-22 carbonatomer.

3. Leiregelmiddel ifølge krav 1 eller 2,

35 k a r a k t e r i s e r t v e d at det primære anion er  
avledet fra organiske syrer med en pKa under 11,0.

4. Leiregelmiddel ifølge krav 1-3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at leiren av smectitt-  
typen består av hectoritt eller natriumbentonitt.

5

5. Leiregelmiddel ifølge krav 1-4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at at den samlede mengde  
av de primære og sekundære anioner er 5-100 milliekvivalenter  
pr. 100 g av leiren, basert på 100% aktiv leire.

10

6. Leiregelmiddel ifølge krav 1-5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av det organ-  
iske kation er 80-200 milliekvivalenter pr. 100 g leire,  
basert på 100% aktiv leire.

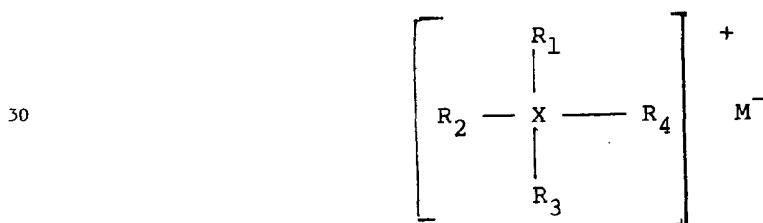
15

7. Leiregelmiddel ifølge krav 1-6,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av det organ-  
iske kation er 100-160 milliekvivalenter pr. 100 g leire,  
basert på 100% aktiv leire.

20

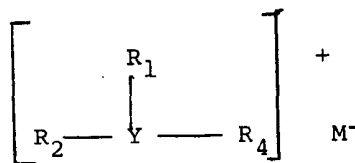
8. Leiregelmiddel ifølge krav 1-7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsproduktet  
foruten av (a), (b) og (c) er av (d) en organisk kationaktiv  
forbindelse fra gruppen

25



og

35



hvor X er nitrogen eller fosfor, Y er svovel og  $M^-$  er fra gruppen klorid, bromid, jodid, nitritt, hydroxyl, acetat, metylsulfat og blandinger derav, og hvor  $R_1$  er en alkylgruppe med 8 - 22 carbonatomer og  $R_2$ ,  $R_3$  og  $R_4$  er fra gruppen hydrogen, hydroxyalkylgrupper, alkylgrupper inneholdende 1 - 22 carbonatomer, arylgrupper, aralkylgrupper inneholdende 1-22 carbonatomer på alkylkjeden og blandinger derav.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av et organofilt leiregelmiddel ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(a) det fremstilles en oppslemning av en leire av smectitttypen i vann med et innhold av leire på 1-80 vekt%,

(b) oppslemningen oppvarmes til en temperatur mellom 20 og 100°C,

(c) 5-100 milliekvivalenter, samlet, av en organisk anionblanding pr. 100 g leire, basert på 100% aktiv leire, tilsettes, idet det anvendes en organisk anionblanding som består av et primært anion valgt fra gruppen bestående av anioner avledet fra organiske sulfonsyrer, alkylsulfater og blandinger derav inneholdende minst én lineær eller forgrenet alkylgruppe med over 9 carbonatomer, aromatiske sulfonsyrer og blandinger derav, og et sekundært anion som er forskjellig fra det primære anion og valgt fra gruppen bestående av anioner avledet fra organiske syrer med en pKa av under 11,0, og blandinger derav, og

et organisk kation tilsettes i en tilstrekkelig mengde til å tilfredsstille kationbytteevnen til leiren av smectittypen og de organiske anioners kationiske aktivitet, idet det organiske kation tilsettes i en mengde som er minst  $(100+n)$  milliekvivalenter hvor n er mengden av det primære anion uttrykt i milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100% aktiv leire,

- (d) reaksjonen fortsettes i tilstrekkelig tid til å danne et reaksjonsprodukt som omfatter organiske kation-organiske anionkomplekser som er innskutt i leiren av smectittypen og hvor kationbyttestedene for leiren av smectittypen er substituert med det organiske kation, og
- (e) reaksjonsproduktet utvinnes.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som organisk kation anvendes et organisk kation fra gruppen kvartære ammoniumsalter, fosfoniumsalter og sulfoniumsalter inneholdende minst én lineær eller forgrenet alkylgruppe med 8-22 carbonatomer.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 9 eller 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som primært organisk anion anvendes organiske anioner avledet fra en organisk syre med en pKa under 11,0.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 9-11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som leire av smectittypen anvendes hektoritt eller natriumbentonitt.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 9-12, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske anionblanding anvendes i en mengde svarende til 10-50 milliekvivalenter pr. 100 g av leiren, basert på 100% aktiv leire.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 9-13, k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske kation anvendes i en mengde svarende til 80-200 milliekvivalenter pr. 100 g leire, basert på 100% aktiv leire.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 9-14, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske anionblanding tilsettes til leiren av smectittypen før det organiske kation tilsettes.

16. Fremgangsmåte ifølge krav 9-14, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at de organiske anioner og det organiske  
kation tilsettes til leiren av smectittypen i form av  
organiske kation- organiske anionkomplekser.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 9-14, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at

- (a) det fremstilles en oppslemning av leire av smectitt-  
typen i vann med et innhold av leire på 2-7 vekt%,
- (b) oppslemningen oppvarmes til en temperatur av 20-100°C,
- (c) det organiske kation tilsettes til leiropslemningen  
under agitering i en mengde av opp til kationbytteevnen  
til leiren av smectittypen, for fremstilling av et  
organofilt leirereaksjonsprodukt,
- (d) den organiske anionblanding tilsettes under agitering  
for fremstilling av en homogen blanding,
- (e) ytterligere mengder av organisk kation tilsettes til  
den homogene blanding i en tilstrekkelig mengde til  
å tilfredsstille den tilgjengelige gjenværende kation-  
bytteevne til leiren av smectittypen og det organiske  
anions kationiske aktivitet, under omrøring av reak-  
sjonsblandingen, idet det organiske kation tilsettes  
i en samlet mengde av minst (100+n) milliekvivalenter,  
hvor n er mengden av det primære anion som er tilstede  
i anionblandingen, uttrykt i milliekvivalenter pr.  
100 g leire, basert på 100% aktiv leire, og  
reaksjonen fortsettes og reaksjonsproduktet utvinnes som  
ifølge trinnene (d) og (e) i krav 9.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 9-15,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det

- (a) fremstilles en oppslemning av leire av smectittypen  
i vann med et innhold av leire på 2-7 vekt%,
- (b) oppslemningen oppvarmes til en temperatur mellom 20  
og 100°C,
- (c) blandingen av organiske anioner tilsettes under  
agitering for fremstilling av en homogen blanding og

(d) det organiske kation tilsettes til den homogene blanding under agitering av reaksjonsblandingen, og reaksjonen fortsettes og reaksjonsproduktet utvinnes som i trinnene (d) og (e) i krav 9.

5

19. Fremgangsmåte ifølge krav 9-18, karakterisert ved at den organiske anionblanding tilveiebringes ved i rekkefølge å tilsette ett av de nevnte primære eller sekundære anioner og derefter det annet.

10

20. Anvendelse av det organofile leiregelmiddel ifølge krav 1-8 som tilsetningsmiddel for ikke-vandige fluidum-systemer.

15

20

25

30

35