

Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen "*Opstellen van octrooiaanvraag en verdedigen hiervan*"

Chemie

25 februari 2002

13.45 – 17.45 deel B

Tentamenopgave B

Geachte heer/mevrouw:

Ik stuur u een Nederlandse octrooiaanvraag die ik ongeveer negen maanden geleden heb ingediend (Exhibit 1). Inmiddels heb ik van het BIE een internationaal nieuwheidsrapport gekregen waarin twee prior art documenten worden genoemd:

D1 (Exhibit 2) is aangeduid met "X", in het bijzonder wordt verwezen naar het voorbeeld (meth)acryloyl compound A en naar de Tabel 1.

D2 (Exhibit 3) is aangeduid met "A", in het bijzonder wordt verwezen naar het gehele document.

Onze uitvinding betreft een methode voor het voorkomen van het neerslaan van pigmenten in verfsystemen door aan het verfsysteem als bezinkingwerend middel een ureumgroepen bevattende verbinding (A) toe te voegen. Deze verbindingen (A) worden verkregen door middel van een door ons ontwikkelde synthese, waarbij een amineverbinding reageert met een isocyanaatverbinding.

Het is mij niet duidelijk of de huidige conclusies op grond van het nieuwheidsrapport nog te handhaven zijn, maar ik verzoek u elke poging te ondernemen om onze uitvinding zoveel mogelijk te behouden.

Wij hebben inmiddels een nieuw type vernetter (C1) gevonden op basis van polyether polyamines, die op zich bekend zijn onder het handelsmerk Jeffamine® (verkrijgbaar bij Jefferson Chemical Company, USA) maar tot nu toe voor een geheel ander doel werd toegepast.

Wij verzoeken u (indien nodig) om een nieuwe set conclusies op te stellen, op grond waarvan een Europese octrooiaanvraag kan worden ingediend, waarbij de prioriteit van de huidige Nederlandse octrooiaanvraag kan worden ingeroepen. Indien mogelijk zou tegelijkertijd ook het nieuwe type vernetter C1 optimaal beschermd moeten worden

Tevens verzoeken wij u een argumentatie te leveren voor de octrooieerbaarheid van de door u opgestelde set conclusies voor de Europese octrooiaanvraag. In geval van meerdere onafhankelijke (groepen van) uitvindingen heeft u voor de andere uitvindingen slechts de hoofdconclusies op te stellen.

J. de Graaf

Manager Painting International BV

Exhibit 1 (Nederlandse octrooiaanvraag)

Sinds kort is een aantal isocyaanavrije verfsystemen bekend dat wordt uitgehard door middel van een additiereactie van zure waterstofverbindingen (verbindingen A) met bindmiddelen die geactiveerde dubbele bindingen bevatten (bindmiddelen B).

Wanneer deze isocyaanavrije verfsystemen pigmenten D bevatten, agglomereren de pigmenten D na de toevoeging van de vernetter C en/of de katalysator onder vorming van een grote hoeveelheid bezinksel. Dit effect is ongewenst en leidt tot een slechte kwaliteit van de verflaag.

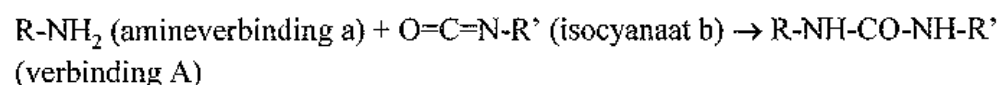
Volgens de stand van de techniek worden deze bezinksels vermeden door gebruik te maken van zogenaamde bezinkingwerende middelen ('antisetling agents'). Deze stoffen dienen om zakkervorming (zogenaamde "druipers") van verf met een lage viscositeit op verticale oppervlakken te voorkomen. De gebruikelijke bezinkingwerende middelen behoren chemisch tot een grote verscheidenheid aan stoffen. Voorbeelden van stoffen die hiervoor gebruikt worden zijn bijvoorbeeld silica's en aluminiumsilicaten. Deze stoffen zijn echter te weinig doelmatig in de genoemde isocyaanavrije verfsystemen.

Bijgevolg is het doel van de uitvinding te voorzien in stoffen die dit bezinken van de pigmenten in deze isocyaanavrije verfsystemen grotendeels voorkomen en geen nadelige invloed hebben op de goede eigenschappen van de aangebrachte verf, zoals glans, hardheid en voldoende lange verwerkingstijd.

Dit doel bereikt men verrassenderwijs door gebruik te maken van verbindingen A die ureumgroepen bevatten, als bezinkingwerende middelen.

De uitvinding heeft daarom betrekking op het gebruik van een verbindingen A die ureumgroepen (-NH-CO-NH-) bevatten als bezinkingwerend middel om zo de bezinking van pigmenten in uithardbare, vloeibare en pigmenthoudende mengsels te voorkomen.

De verbindingen A die volgens de uitvinding worden toegepast als bezinkingwerende middelen zijn op zich bekend. Zij worden op bekende wijze bereid door een amineverbinding (a) die ten minste één primaire of secundaire aminogroep bevat te laten reageren met een isocyaanverbinding (b) die ten minste één isocyaanogroep (-N=C=O) bevat. In onderstaand schema (voor een primaire amineverbinding (a) wordt deze reactie als volgt weergegeven:



Opgave B

De verbindingen A bezitten ten minste één, bij voorkeur 1 tot 5 ureumgroepen in het molecuul.

De verbindingen A zijn bij voorkeur matig oplosbaar in de toegepaste oplosmiddelen.

In een gunstige uitvoeringsvorm voor de bereiding van de verbindingen A laat men een monoamineverbinding (a) reageren met ofwel een polyisocyanaatverbinding (b) ofwel een monoisocyanaatverbinding (b). In een andere uitvoeringsvorm kan men het monoamineverbinding (a) laten reageren met een mengsel dat een monoisocyanaatverbinding (b) en een polyisocyanaatverbinding (b) omvat. Volgens weer een andere uitvoeringsvorm laat men een mengsel dat een monoamineverbinding (a) en een polyamineverbinding (a) omvat reageren met een monoisocyanaat-verbinding (b) en/of een polyisocyanaatverbinding (b).

Voorbeelden van geschikte amineverbindingen (a) voor de bereiding van verbindingen A zijn monoaminen. Geschikte monoaminen zijn met name lineaire of vertakte, primaire of secundaire monoaminen, bijvoorbeeld alkylaminen met 2-18 koolstofatomen. De polyaminenverbindingen (a), met name diaminen, bevatten ten minste twee primaire en/of secundaire aminogroepen. Voorbeelden van polyaminen (a) van dit type zijn: ethaandiamine, 1,2-diaminopropaan, 1,3-diaminopropaan en 1,3-diaminobutaan.

Monoisocyanaten die kunnen worden gebruikt als isocyanaatverbinding (b) voor de bereiding van de verbinding A zijn alifatische of aromatische monoisocyanaten. De alifatische monoisocyanaten kunnen bijvoorbeeld alkylgroepen met maximaal 40 koolstofatomen hebben.

Ook kan men natuurlijk elk gewenst mengsel van de genoemde isocyanatenverbindingen (b) gebruiken.

De reactie van een monoamineverbinding (a) met een di-isocyanaatverbinding (b) verdient voor de bereiding van verbindingen A de voorkeur. De mono- en/of polyamineverbinding (a) laat men reageren met mono- en/of polyisocyanaatverbinding (b) in zodanige relatieve hoeveelheden dat ten minste één aminogroep aanwezig is voor elke isocyanaatgroep. De voorkeur gaat uit naar reactieproducten waarin 5 tot 100, met name 80 tot 100 equivalent % van de aminogroepen van de mono- en/of polyamineverbindingen (a) heeft gereageerd met de isocyanaatgroepen van de mono- en/of polyisocyanaatverbindingen (b).

Het is mogelijk om de verbinding A als het bezinkingwerend middel volgens de uitvinding afzonderlijk te bereiden en vervolgens toe te voegen aan de bindmiddelen B, die geactiveerde dubbele bindingen bevatten. Voor het verkrijgen van goede rheologische eigenschappen is het dan nodig om het mengsel van het bezinkingsmiddel A en het bindmiddel B tot kleine deeltjes te vermalen.

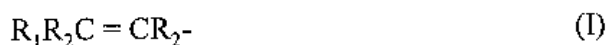
Opgave B

Een door ons als zeer gunstig ervaren alternatief omvat het (*in situ*) bereiden van de verbindingen A in aanwezigheid van het bindmiddel B. Verrassenderwijs vindt wanneer men dit doet geen nevenreactie plaats tussen de amineverbinding (a) en de geactiveerde dubbele bindingen van het bindmiddel B.

De amineverbindingen (a) en de isocyaanverbindingen (b) voor deze *in situ* bereiding van de verbindingen A laat men in zodanige verhouding met elkaar reageren dat de gevormde verbindingen A geen of vrijwel geen isocyaan- en/of aminogroepen bevatten. Een gunstige variant op deze werkwijze is om amineverbinding (a) voorafgaand aan de reactie met de isocyaanverbinding te laten reageren met kooldioxide om zo de nevenreactie van de aminogroepen van de amineverbinding (a) met de geactiveerde dubbele bindingen van het bindmiddel B volledig te onderdrukken en een betere verdeling van het ureum over het bindmiddel te bereiken. In de volgende stap laat men de op deze manier geblokkeerde amineverbinding (a) reageren met de isocyaanverbinding (b).

Volgens de uitvinding worden de bezinkingwerende middelen A gebruikt in een hoeveelheid van bij voorkeur 1 tot 30 gew.%, bij nog meer voorkeur 1 tot 15 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid vaste stof van het uithardbare mengsel.

De bindmiddelen B bevatten bij voorkeur ten minste twee groepen volgens formule (I):



waarin:

R_1 is waterstof of een alkylrest, met 1 tot 12, bij voorkeur 1 tot 4 koolstofatomen, bijvoorbeeld een methyl-, ethyl-, n-propyl-, iso-propyl-, n-butyl- of tert.butylgroep;
 R_2 is onafhankelijk daarvan waterstof, een alkylrest, met 1 tot 10, bij voorkeur 1 tot 4, koolstofatomen, of een estergroep $COOR_3$, waarbij R_3 een alkylrest is met 1 tot 12, bij voorkeur 1 tot 6 koolstofatomen, die gesubstitueerd kan zijn met hydroxy- en/of carboxylaatgroepen. Reactieproducten van acrylzuur en/of methacrylzuur met epoxyhoudende acrylaat- of epoxyharsen verdienen met name de voorkeur als bindmiddel B (zoals bijvoorbeeld in Schema I is aangegeven).

De uithardbare mengsels volgens de uitvinding bevatten bij voorkeur ook een vernetter C met ten minste twee actieve waterstofgroepen, met name actieve CH groepen. Het is in principe echter ook mogelijk om de bindmiddelen B op een andere manier uit te harden, bijvoorbeeld door uitharding door middel van bestraling en dergelijke.

Opgave B

Voorbeelden van geschikte vernetters C zijn alle voor dergelijke toepassingen bekende verbindingen met ten minste twee primaire en/of secundaire aminogroepen. Met name kan men voor dit doel verbindingen toepassen die ten minste twee acetoacetaatgroepen bevatten of ten minste twee malonaatgroepen.

De hoeveelheden voor de bindmiddelen B en vernetters C worden op de gebruikelijke wijze gekozen, zodat de equivalentverhouding van de actieve waterstofgroep (actieve waterstofatoom) tot de geactiveerde dubbele binding in de meeste gevallen 2 : 1 tot 1 : 2 bedraagt, bij voorkeur ca. (0,5-1) : 1 tot ca. 1 : (0,5-1,5).

De in het uithardbare mengsel aanwezige pigmenten D zijn de in de verfsector gebruikelijke verbindingen, waarbij de term 'pigmenten' in dit geval ook de voor verf gebruikelijke vulstoffen omvat. Pigmenten van dit type zijn beschreven. Voorbeelden zijn: titaandioxide, talk, micapoeder, kaolien, krijt, kwartspoeder, asbestpoeder, leisteenpoeder, diverse silica's, silicaten, 'blanc fixe' en dergelijke.

De hoeveelheid pigment in het uithardbare mengsel bedraagt in het algemeen 30 tot 90 gew.%, bij voorkeur 50 tot 90 gew.%, betrokken op bindmiddel B, waarbij de hogere gehalten met name van belang zijn voor vulstofsysteemen. Daarin zijn gewoonlijk ook de bezinkselproblemen het grootst.

De verdunningsmiddelen in de uithardbare mengsels volgens de uitvinding zijn de in de verfsector gebruikelijke oplosmiddelen. Voorbeelden zijn: gehalogeneerde koolwaterstoffen, ethers, bijvoorbeeld diethylether, tetrahydrofuran of dioxaan, ketonen, bijvoorbeeld methylethylketon, aceton, cyclohexanon en dergelijke, alcoholen zoals methanol, ethanol, propanol, butanol en benzyalcohol.

De bereiding van het uithardbare mengsel en het gebruik ervan voor de vervaardiging van verfproducten of onderlagen is bekend uit de stand van de techniek. De uithardbare mengsels volgens de uitvinding zijn met name geschikt als spuitplamuur. Verder kunnen ze worden toegepast als gepigmenteerde deklagen. De hierna volgende voorbeelden dienen ter nadere verklaring van de uitvinding. In alle gevallen staat % voor gew.% en d voor gewichtsdelen.

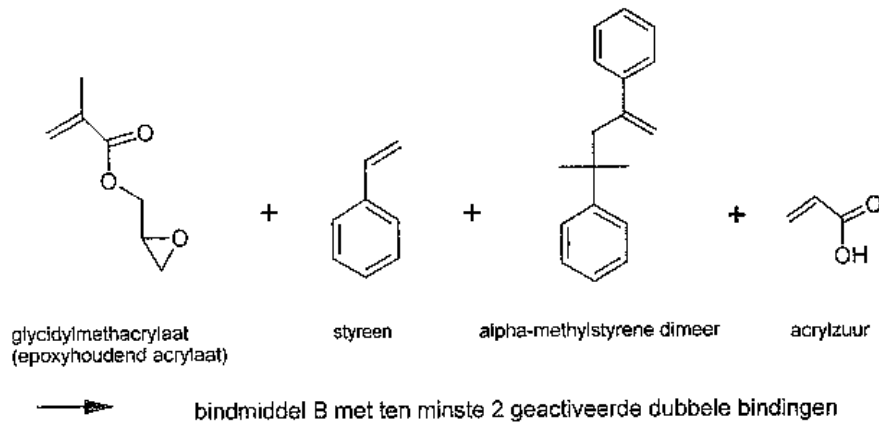
Voorbeelden

1. Bereiding van bindmiddel B (verbinding met geactiveerde dubbele bindingen).

300 d (delen) xyleen en 0,75 d tert.-butylperbenzoaat werden gerefluxt in een driehalskolf van 4 liter die was voorzien van een roerder, druppeltrechter en terugvloeiakoeler. Een monomeermengsel dat 450 d glycidylmethacrylaat, 300 d styreen, 15 d tert.butylperbenzoaat en 15 d α -methylstyreendimeer omvatte werd onder roeren in 6 uur toegedruppeld. Vervolgens liet men de polymerisatie 2 uur doorgaan en werd het mengsel verdund met 150 d xyleen. Na afkoeling tot 100 °C werden 5,0 d 2,6-di-

Opgave B

tert.butyl-4-methylfenol en 0,3 d chroom(III) 2-ethylhexanoaat toegevoegd. Vervolgens werden over een periode van 1 uur 220 d acrylzuur gedoseerd terwijl lucht door het mengsel werd geleid. Daarna bleef men roeren bij 110 °C tot een zuurgetal van < 0,8 werd bereikt, waarna het mengsel werd verdund met butylacetaat tot een vastestofgehalte van 50%. Dit resulteerde in een heldere oplossing van bindmiddel B met een C=C equivalentgewicht van 680 g/mol. (zie Schema I)

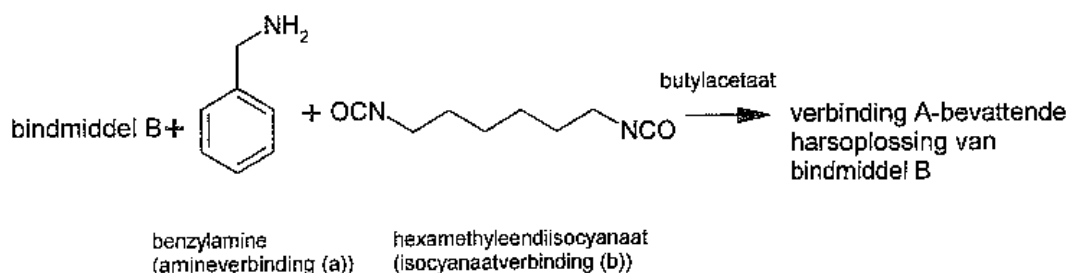


Schema I

2. Mengsels die verbinding A en bindmiddel B bevatten.

- a) 500 d van het bindmiddel B uit experiment 1 werden afgekoeld tot kamertemperatuur in een driehalskolf van 2 liter die was voorzien van een roerder en een inwendige thermometer, en onder roeren werden 13,9 d benzylamine (amine-verbinding a) toegevoegd. Vervolgens werden in 15 minuten 10,9 delen hexamethyleendiisocyaanat (isocyaanat-verbinding b) toegedruppeld onder verder roeren en afkoelen. Daarna werd nog 10 minuten geroerd en werd het mengsel verdund met 25 d butylacetaat. Dit resulteerde in een witte troebele harsoplossing met een C=C equivalent-gewicht van 760 g/mol en een ureumgehalte (MW=60) van 1,4%.

Schema II:



Opgave B

- b) Experiment 2a) werd herhaald, behalve dat men gebruik maakte van 5,5 d hexamethyleendiisocynaat (b) en 7,0 d benzylamine (a). Verdunning met 13 d butylacetaat resulteerde in een witte troebele harsoplossing met een equivalentgewicht van 730 g/mol en een ureumgehalte van 0,75%.
- c) Er werden 25,3 d hexylamine (a) opgelost in 250 d toluen en onder krachtig roeren werden bij kamertemperatuur 21 d hexamethyleendiisocynaat (b) toegedruppeld. De gevormde neerslag werd afgefilterd met een zuigfilter en onder vacuüm gedroogd bij 50 °C. Opbrengst: 43,6 d; smeltpunt: 182-184 °C. Daarna werden 26 d van de kristallijne neerslag en 26 d butylacetaat toegevoegd aan 500 d van de harsoplossing uit experiment 1 en werd het mengsel 1 uur lang grondig gemalen in een parelmolen tot deeltjes < 75 µm. Dit resulteerde in een troebele harsoplossing met een C=C equivalentgewicht van 770 g/mol en een ureumgehalte van 1,5%.
- d) Experiment c) werd herhaald, echter zonder de maalstap toe te passen.
- e) Er werden 10,9 d hexylamine (a) opgelost in 20 d butylacetaat en onder krachtig roeren bij kamertemperatuur verzadigd met kooldioxide. Na voltooiing van de reactie werden 500 d van de harsoplossing uit experiment 1 toegevoegd en daarna werden 90 d hexamethyleendiisocynaat (b) toegedruppeld, wat resulteerde in een troebele harsoplossing met een equivalentgewicht van 750 g/mol en een ureumgehalte van 1,2%.

3. Bereiding van het verfsysteem.

Er werd een pigmentmengsel dat 100 d kaolien, 100 d 'blanc fixe', 50 d titaandioxide en 50 d talk omvatte aan het bindmiddel (B) toegevoegd met bijbehorend oplosmiddel en desgewenst een bezinkingwerend middel (A) (zie onderstaande tabel). Na één dag werd de verf gehomogeniseerd door deze te malen in een parelmolen.

De verharder en katalysator werden aan de aldus verkregen verf toegevoegd, die daarna op een spuitviscositeit van 20 sec (DIN cup 4 mm) werd gebracht met butylacetaat. De verf werd met een rakel op glasplaten aangebracht in natte-laagdikte van 200 µm en gedroogd bij kamertemperatuur. De resultaten zijn eveneens te zien in onderstaande tabel:

TABEL

Voorbeeld	verg. voorb. 1	verg. voorb. 2	1	2	3	4	5
verf							
Bindmiddel B							
Experiment 1	150	150					
Experiment 2a			150				
Experiment 2b				150			
Experiment 2c					150		
Experiment 2d						150	
Experiment 2 ^e							150
Pigmentmengsel	300	300	300	300	300	300	300
butyl acetaat	150	132,5	150	150	150	150	150
Bentone®34*	-	17,5	-	-	-	-	-
Vernetter C							
Compound "X"	120	120	120	120	120	120	120
katalysator (trifenylofosfine)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
butyl acetaat	60	70	65	65	65	65	60
Resultaten							
verwerkingstijd (uur) ("processing time")	4	4,25	4,25	4,5	4,75	2,5	4,75
bestandheid tegen superbenzine	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
bezinkings-eigen-schappen ("settling properties")	grote hoeveelheid bezinksel	bezinksel	ok	ok	ok	ok	ok

*Bentone®34 (10% suspensie in xyleen) = gebruikelijk thixotropeermiddel en verdikkingsmiddel op basis van organisch gemodificeerde silicaten

#Compound "X" is een verbinding gemaakt uit diethanolamine en bisfenol A-diglycidylether

Conclusies

1. Werkwijze om het bezinken van pigmenten D in vloeibare, uithardbare en pigment-houdende mengsels te voorkomen, met het kenmerk, dat aan de mengsels verbindingen A die ureumgroepen bevatten, worden toegevoegd als bezinkingwerende middelen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als verbinding A een mono- of polyureum wordt genomen.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en/of 2, met het kenmerk, dat als verbinding A een reactieproduct van een monoamine (a) met een diisocynaat (b) wordt genomen.
4. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat verbindingen A worden toegepast in een hoeveelheid van 1 tot 30 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid vaste stof van het uithardbare mengsel.
5. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 1 tot 4, met het kenmerk, dat men gebruik maakt van verbindingen A die 1 tot 5 ureum-groepen per molecuul bevatten.
6. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat een bindmiddel B met ten minste twee vrije geactiveerde dubbele bindingen aan de uithardbare mengsels worden toegevoegd.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de verbinding A en bindmiddel B als een mengsel aan de uithardbare mengsels worden toegevoegd.

D1 (Exhibit 2)

The invention provides a coating composition of which the constituents are rapid and relatively simple to prepare and do not or hardly lead to colored products. The invention relates to a liquid coating composition comprising a binder composition with at least 2 activated ethylenically (C=C) unsaturated bonds, preferably acryloyl or methacryloyl groups and an amino compound having at least one primary amino group that is blocked.

The coating composition according to the invention is characterized in that the amine compound is a nonionic addition product of a molecular weight of 300 -1,500 of a compound containing at least two epoxy groups, isocyanate groups or α,β -ethylenically unsaturated carbonyl groups and an amine compound having at least 1 blocked primary amino group and a group reacting with the epoxy compound or isocyanate compound or α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound.

As representative examples of compounds having at least 2 acryloyl groups or methacryloyl groups may be mentioned the (meth)acrylic esters of di-, tri- or polyvalent polyols, including polyester polyols and polyether polyols; adducts of a hydroxyl group-containing (meth)acrylic ester of a polyol on the one hand to an at least bifunctional isocyanate compound on the other; and adducts of (meth)acrylic acid to an at least bifunctional epoxy compound. Of the compounds having at least 2 activated ethylenically unsaturated bonds, methacryloyl compound A that is described in the Experimental part is particularly preferred.

As examples of at least bifunctional isocyanate compounds which may be used for the above-envisaged adduct may be mentioned aliphatic isocyanates that may be ethylenically unsaturated, and the adduct of 2 molecules of a diisocyanate, for example hexamethylene diisocyanate, and a diol such as ethylene glycol.

As examples of the at least bifunctional solid or liquid epoxy compounds that may be used for the above-envisaged addition product may be mentioned the di- or polyglycidyl ethers of aliphatic hydroxy compounds such as ethylene glycol and glycerol. It is preferred that use should be made of a cycloaliphatic epoxy compound or a polymer of ethylenically unsaturated compounds containing epoxy groups, such as glycidyl(meth)acrylate and one other copolymerizable, ethylenically unsaturated monomers. These (co)polymers may be prepared by radical polymerization using UV light and/or peroxides

In the addition of (meth)acrylic acid to an epoxy compound use may optionally be made of catalysts and/or polymerization inhibitors. As examples of suitable catalysts may be mentioned triethylamine, pyridine, quaternary ammonium salts, triaryl phosphines and chromium (III) salts. By preference the poly(meth)acryloyl compound is the adduct of an at least bifunctional isocyanate compound and a hydroxy-functional acrylic ester of a hydroxy compound containing 2-6 hydroxy groups and 2-10 carbon atoms, or the adduct of an at least bifunctional epoxy compound and an α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid.

The poly(meth)acryloyl compound generally has a molecular weight of about 290-15,000, preferably 800-10,000. The invention will be further described in the following examples, which are not to be construed as limiting the scope of the present invention. By "parts" is to be understood "parts by weight" and by "%" percentage by weight. The viscosity was determined at 20 °C, unless otherwise indicated. The (meth)acryloyl compound A had an initial color number lower than 2 in accordance with Gardner. The compounds according to the present invention have sufficient sag control and anti-settling properties to be successfully used in coating compositions.

Experimental part

Methacryloyl compound A

Into a reactor were charged 2400 g of xylene, which were heated to boiling temperature. Subsequently, 2160 g of glycidyl methacrylate, 2112 g of styrene, 528 g of alpha-methylstyrene dimer and 192 g of tert.butyl perbenzoate were added over a period of 3 hours. The reaction mixture was kept at boiling temperature until a conversion of more than 98% had been attained. Then 258,6 g of xylene were added. Next, 3183 g of the previously prepared copolymer, 430 g of di-tert.butyl-4-methylphenol and 2,15 g of chromium (III)-2-ethylhexanoate were intermixed and, with air being passed through, kept at a temperature of 110 °C until the acid number of the mixture had decreased to below 4, after which the polymer was diluted with butyl acetate to obtain a 55,0%-solution of the (meth)acryloyl compound A having an acid number of 0,78 and a viscosity of 176 cPa.s.

Examples of compositions with anti-sagging and anti-settling properties

200 parts by weight of a coating composition were prepared by intermixing stoichiometric amounts of the methacryloyl compound A and blocked amino compounds F-M given in Table 1 are, respectively, the dimethylmaleinyl ketimine of 1,6-hexylamine (F), methylisobutyl ketimine of isophoronediamine (G), the cyclohexanone ketimine of nitrile-tris(ethane amine) (K), the methylisobutyl ketimine of 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl methane (L), and the adduct of hexamethylene diisocyanate and hexylamine (M). The polymers obtained were milled in a pearl mill to a mean particle size <100 µm.

Table 1

Example	methacryloyl compound	blocked amino compound	Processing time (h)	Persoz hardness after 1 week	Resistance to MEK*
1	A	F	3	239	moderate
2	A	G	5,5	106	excellent
3	A	H	2,3	83	excellent
4	A	I	6	83	fairly
5	A	J	4	78	good
6	A	K	1	304	excellent
7	A	L	>24	137	moderate
8	A	M	4,75	258	good

*MEK = methylethylketone

D2 (Exhibit 3)

This invention relates to thixotropic coating compositions.

The desirability of highly thixotropic coating compositions, particularly varnishes, paints, lacquers and synthetic coatings, has long been recognized. Thixotropy is a phenomenon, for which the exact mechanism of functioning has not been satisfactorily explained, resulting in compositions becoming less viscous when subjected to high shear forces and then returning to their normal condition when they are allowed to stand. Such properties are desirable in coating compositions so that they will tend to flow out evenly when brushed or sprayed, but will return quickly to their higher viscosity. These desired characteristics result in ease of brushing, lack of sagging, and elimination of settling and flooding of the pigment, spill resistance of the composition and low penetration into porous materials to which the coating is applied.

Previous methods for obtaining bodying of paints have been by use of soaps, bodied oils and very fine or chemically modified pigments. However, these methods do not provide the degree of thixotropy resulting in the desired ease of application. Another generally used method of thickening paint is the inclusion of an amine reacted bentonite clay as a thickening agent.

This invention is directed toward thixotropic coating compositions and methods for their preparation, which obviate many of the disadvantages experienced with prior art materials and methods. This invention provides a thixotropic varnishes, paints, lacquers and similar coating compositions, which may be sprayed with pneumatic equipment and exhibit minimal or no sag when applied to vertical surfaces. The coating compositions are also especially satisfactory when applied by brush, exhibiting excellent brushing properties.

The thixotropic paint or varnish compositions of our invention comprise up to 40 wt.%, but preferably a minor proportion of a substituted urea produced by the *in situ* reaction of an aliphatic amine and an isocyanate. The amine-terminated structure is preferred.

Aliphatic mono-amines are preferred amine reactants, particularly amines containing an aliphatic group of from 6 to 22 carbon atoms attached to an amino nitrogen. Such aliphatic groups may be a branched or straight hydrocarbon chain and saturated or unsaturated. Primary mono-amines selected from N-normal-alkyl, N-normal-alkenyl and N-secondary-alkyl, amines having from 6 to 22 carbon atoms are preferred. Mixtures of amines can be used. N-secondary-alkyl amines are especially useful due to their low melting points resulting of in long chain primary amines having fluid properties at room temperatures and under field conditions. Such amines may be produced from olefins by known methods. One preferred subclass is N-secondary-alkyl amines having of from 7 to 18 carbon atoms. The aliphatic group may be a cyclic group or an arylalkyl group such as 9(10)-phenylstearylamine as derived from oleic acid.

Isocyanates suitable for use in this invention are those isocyanates, which react with an amine to form a substituted urea. Suitable isocyanates are aromatic and aliphatic mono- and polyisocyanates. Long chain aliphatic poly-isocyanates are suitable. The product with the amine preferably has two urea groups, but compounds with less or more urea groups are equally suitable.

The products may be cross-linked according to methods well known in the art. Cross-linkers that are usual in coating compositions may be used, such as compounds comprising two or more groups selected from amino, acetoacetate, malonate, epoxy, or other reactive groups. Such groups may be temporally protected with known protective groups, such as blocking groups for amino functions.