

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-41005

(P2009-41005A)

(43) 公開日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO9D 201/00	(2006.01)	CO9D 201/00	4J002
CO8L 67/06	(2006.01)	CO8L 67/06	4J038
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36	
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12	
CO9D 167/06	(2006.01)	CO9D 167/06	

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L 外国語出願 (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-185639 (P2008-185639)	(71) 出願人	501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(22) 出願日	平成20年7月17日 (2008.7.17)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	11/780, 765	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成19年7月20日 (2007.7.20)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のゲルコート処方物

(57) 【要約】

【課題】本発明の根底をなす1つの課題は、技術水準のゲルコートの上記した不利な点が完全に又は少なくとも部分的に取り除かれる新規のゲルコートを提供することであった。更なる目的は、このようなゲルコートを調製するための方法を提供することであった。

【解決手段】前記課題は、少なくとも1種の樹脂、及び、この組成物の全質量に対して、

- 0.1 ~ 15 質量%の、
- 150 ~ 250 m²/g の BET 表面積、
- 98.5 質量%以上の SiO₂ 含有量、
- 0.5 質量%以下の Na₂O 含有量

を有する少なくとも1種の沈降シリカを含有する、硬化したか又は硬化していないゲルコート組成物により解決された。また、少なくとも1種のシリカを、少なくとも1種の不飽和ポリエステルと組み合わせてゲルコート組成物を形成し、この後の場合により前記組成物を硬化させることを含むゲルコート組成物を調製する方法により解決された。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化したか又は硬化していないゲルコート組成物であって、
少なくとも 1 種の樹脂、及び、この組成物の全質量に対して、0.1 ~ 15 質量%の、
- 150 ~ 250 m²/g の BET 表面積、
- 98.5 質量%以上の SiO₂含有量、
- 0.5 質量%以下の Na₂O 含有量
を有する少なくとも 1 種の沈降シリカを含有する、
硬化したか又は硬化していないゲルコート組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、450 μS/cm 以下の導電率を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 3】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、0.1 ~ 14 μm の平均粒径を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 4】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、170 ~ 200 m²/g の BET 表面積を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 5】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、99.0 ~ 99.9 質量%の SiO₂含有量を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 6】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、0.01 ~ 0.5 質量%の Na₂O 含有量を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、1 ~ 150 μS/cm の導電率を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の沈降シリカが、2 ~ 8.5 μm の平均粒径を有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の不飽和ポリエステル樹脂を含有する、請求項 1 記載の硬化していないゲルコート組成物。

【請求項 10】

平均分子量 1300 ~ 110000 を有する少なくとも 1 種の不飽和ポリエステル樹脂を含有する、請求項 1 記載の硬化していないゲルコート組成物。

【請求項 11】

更に、少なくとも 1 種の無機顔料及び / 又は少なくとも 1 種の有機顔料を含有する、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 12】

前記樹脂が硬化される、請求項 1 記載のゲルコート組成物。

【請求項 13】

少なくとも 1 種のポリエステル樹脂を含有する、請求項 1 記載の硬化したゲルコート組成物。

【請求項 14】

請求項 1 記載のゲルコート組成物を調製する方法であって、前記の少なくとも 1 種のシリカを、少なくとも 1 種の不飽和ポリエステルと組み合わせて、ゲルコート組成物を形成し、この後に場合により、前記組成物を硬化させることを含む、請求項 1 記載のゲルコート組成物を調製する方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記組成物を硬化させることを含む、請求項 1 4 記載のゲルコート組成物を調製する方法。

【請求項 1 6】

前記ゲルコート組成物を物品に設け、その後硬化させることを含む、請求項 1 5 記載のゲルコート組成物を調製する方法。

【請求項 1 7】

物品が、船艇、風車、スイミングプール、槽、シャワー、衛生器具、タンク、パイプ、タンク、ダクト、ヒュームスタック、羽目、船、電気部品、航空機部品、及び、電子部品からなる群から選択される、請求項 1 6 記載のゲルコート組成物を調製する方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載のゲルコート組成物を用いて被覆された物品。

【請求項 1 9】

前記ゲルコート組成物が硬化される、請求項 1 8 記載の物品。

【請求項 2 0】

前記物品が繊維強化される、請求項 1 9 記載の物品。

【請求項 2 1】

物品が、船艇、風車、スイミングプール、槽、シャワー、衛生器具、タンク、パイプ、タンク、ダクト、ヒュームスタック、羽目、船、電気部品、航空機部品、及び、電子部品からなる群から選択される、請求項 1 9 記載の物品。

【請求項 2 2】

このゲルコートが、ポリエステル樹脂を含有し、かつ、前記物品が船体である、請求項 1 9 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、硬化した、及び、硬化していない両者の形態にある新規のゲルコート組成物、特に新規の船舶用 (marine) ゲルコート組成物、その製造方法、また同様に、光、水及び溶媒に曝された表面を被覆するためのその使用に関する。

【0 0 0 2】

本発明の更なる利点及び他の特徴は、以下の発明の詳細な説明において一部記載されるものであり、かつ、一部は、以下の実施例に基づき当分野の通常の当業者にとっては明白であるものであり、又は、本発明の実施から学ばれるであろう。本発明の利点は、添付された特許請求の範囲中に特に指摘されるとおりに、実現及び獲得されてよい。本発明が、本発明から逸脱すること無しに、他の及び異なる実施態様であることができ、またその幾つかの詳細な点は、様々な明白な観点において変更できることも理解されるとおりである。この発明の詳細な説明は、その性質において説明的なものとして考慮されるべきであり、制限するものとして考慮されるべきでない。

【背景技術】

【0 0 0 3】

ゲルコートは、高性能樹脂であり、特に不飽和ポリエステル (UPE) 樹脂であり、これらは、美学のために製品 / 物品の外側に設けられるが、耐候性を付与するためにも設けられる。ゲルコートは、透明であるか又は着色されていてよい。着色されたゲルコートは典型的には、高いパーセンテージの充填剤、例えばタルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン又は他の顔料を含有する。

【0 0 0 4】

煙霧シリカのゲルコート中での使用、特に不飽和ポリエステル (UPE) 樹脂中での使用は、古典的であり、かつ、極めて良く知られた技術である。沈降シリカは、少なくとも 1 9 8 0 年代初期から利用されてもいる。1 9 8 5 年には、J. M. Huber Corporation が、チキソトロープな不飽和ポリエステル処方物中での沈降及び煙霧シリカの組み合わせの使用のために U.S. 特許 4,497,918 号を特許付与されている。同様の船舶用ゲルコートは、U

10

20

30

40

50

S 200710001343中に開示されている。煙霧シリカ及び標準的な沈降シリカの両者は、海洋性の又は他の腐食性の環境のためのゲルコート処方物中で使用される場合に制限を有する。煙霧シリカは、硬化されたゲルコート中で多孔性を生じる傾向がある。多孔性の存在は、腐食抵抗性の樹脂の品質を損なうことができ、というのは、多孔性は、光、水、溶媒その他に暴露された場合に、コーティングを、促進された屋外暴露及びプリスター形成しやすくさせるからである。標準的な沈降シリカは、多孔性の存在を大幅に減少させることができるが、より高いレベルの浸透圧、従ってより迅速な速度の屋外暴露を生じることができる。

【0005】

沈降シリカに比較して、煙霧シリカは、粘度を付加させる点でより効率的であり、よりチキソトロープであり、かつ、より良好な透明性を提供する。他方では、煙霧シリカと比較した沈降シリカの利点は、より迅速なかつ剪断作用依存性の分散、より低いコスト、コーティング又はキャストのより良好なレベリング、及び、いくつかの場合においてはより低い粘度ドリフト(viscosity drift)を含む。多くの場合に結果として、煙霧及び沈降したシリカのブレンドは、両方のシリカ種類の有用性を達成するために利用される。しかしながらこれは、ゲルコートの製造のためには許容可能な状況ではなく、というのは2つの異なる種類のシリカを購入かつ貯蔵しなくてはならず、このことは、2つの異なる貯蔵装置の必要性を生じる。更に、沈降シリカと比較して更により高い価格を有する少なくとも部分的に煙霧されたシリカを使用する必要性がまだなおある。

【0006】

ブラッシング、特に船艇のブラッシングを妨げるべく使用されたきたその他の手段は、最初の透明なゲルコート組成物を船艇型表面に設け、この後、このクリアーコートの後ろに顔料着色されかつ充填されたゲルコート組成物を設けるか、又は、顔料着色されかつ充填されたゲルコート組成物を船艇型表面に設け、かつ、この完成された脱型された船艇部分(例えば船殻)を、外側の自動車塗料でコーティングすることを含む。これらの両方の手段は、余分な時間及び材料を必要とし、かつ、更に必要とされる界面を完成された船艇部分中に導入する。まとめると、従って、コストを減少させ、かつ、製造プロセスを簡易化するのに適した新規ゲルコートのための強い必要性が存在することを述べることができる。

【特許文献1】U.S.特許4,497,918号

【特許文献2】US 200710001343

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の根底をなす1つの課題は、技術水準のゲルコートの上述した不利な点が完全に又は少なくとも部分的に取り除かれる新規のゲルコートを提供することであった。更なる目的は、このようなゲルコートを調製するための方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らにより、これらの課題が、本願明細書中で説明されるゲル被覆組成物により解決されることができると、特に、

- BET表面積 $150 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、
- SiO_2 含有量 98.5 質量%以上、
- Na_2O 含有量 0.5 質量%以下

を有する沈降シリカを用いて解決されることができると意外にも見出された。

【0009】

有利な実施態様の詳細な説明

本発明の第1の実施態様は、硬化した及び硬化していないゲルコート組成物であって、

- BET表面積 $150 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、
- SiO_2 含有量 98.5 質量%以上、

10

20

30

40

50

- Na_2O 含有量 0.5 質量% 以下

を有する少なくとも 1 種の沈殿シリカを含有する硬化した及び硬化していないゲルコート組成物である。

【0010】

本発明はまた、硬化した及び硬化していないゲルコートであって、上述のパラメーターに加えて、相互に独立して、1つ又は複数の以下の物理化学的パラメーター：

- 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の導電率、
- 平均粒径 0.1 ~ 14 μm

を有する沈降シリカを含有する硬化した及び硬化していないゲルコートをも提供する。

10

【0011】

本発明は更に、硬化した及び硬化していないゲルコートであって、

- BET 表面積 150 ~ 250 m^2/g 、
- SiO_2 含有量 98.5 質量% 以上、
- Na_2O 含有量 0.5 質量% 以下

を有する少なくとも 1 種の沈降シリカを含有し、前記シリカが、少なくとも 1 種の不飽和ポリエステル樹脂と組み合わせられた（例えば混合された）、硬化した及び硬化していないゲルコートを調製する方法を提供する。

【0012】

本発明はまた、硬化した及び硬化していないゲルコートであって、この沈降シリカが上述したパラメーターに加えて、相互に独立して、1つ又は複数の以下の物理化学的パラメーター：

- 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の導電率、
- 平均粒径 0.1 ~ 14 μm

を有する硬化した及び硬化していないゲルコートを調製する方法も提供する。

20

【0013】

本発明は更に、本発明の硬化した及び硬化していないゲルコートで被覆された製品/物品、及び、本発明のゲルコートで物品を被覆するための方法を提供する。特に、本発明のゲルコートをその最も外側の層（これは、環境に暴露される）中に含有する物品、例えば船艇部分（船殻、その他）が有利である。

30

【0014】

本発明のゲルコートは、公知技術において公知であるゲルコートと比較していくつかの利点を示す。

【0015】

1つの重要な利点は、本発明のゲルコートが、沈降及び煙霧シリカの配合物を使用する必要無しに、優れた適用性能を示すことである。言い換えると、解決されている鍵となる課題の1つは、いまや、1種のみ充填剤、即ち、上述した沈降シリカのみを使用すること、又は少なくとも、熱分解シリカの量を顕著に減少すること、従って、この処方物のコストを顕著に減少することができることである。

【0016】

本発明のゲルコートの更なる利点は、慣用のゲルコートと比較した優れた性能である。本発明のゲルコートは、例えば、光、水、溶媒その他に曝された場合に改善された耐候性及び耐ブリストア性を示す。更に、水への暴露後に、延長された期間にわたり、ゲルコートの色における顕著な変化は観察されることができなかつた。この効果は、暗い色において特に目立つ。

40

【0017】

従って、本発明のゲル被覆組成物は、新規フィラーのためにより低いコストでもって産生されてよく、かつ同時に、改善された適用性能を示す。

【0018】

ゲルコート、ゲル被覆組成物及びゲルコート組成物との用語は、本願明細書中で同義に

50

使用される。本発明によるゲルコートは、少なくとも1種の樹脂、有利には前促進された樹脂、より有利にはポリエステル、特に有利には不飽和ポリエステルを含有し、かつ、透明であるか又は着色されていてよい。特に、本発明の有利なゲルコートは、船舶用ゲルコート、特に船艇、とりわけ特に大きな船艇を被覆するために使用される船舶用ゲルコートであり、これらは、腐食性環境、例えば塩又は新鮮な水中に長期間（例えば1週間以上、1ヶ月以上、又はより長期）浸漬される。硬化した及び硬化していない、本発明のゲルコートは、前述の要求を満たす1つより多いシリカのバッチを含有してよく、かつ、以下に詳細に開示される助剤を含む更なる助剤を含んでよい。通常の出業者は、ゲルコート組成物をどのように硬化させるか、例えば室温及び/又は加熱を用いてどのように硬化させるかを知っている。従って、この発明の詳細な説明に基づいて、当分野の通常の出業者は、本発明のゲルコートを、硬化した及び硬化していない形態の両方において調製することができる。本願明細書中で議論される場合に、本発明のゲルコート、ゲル被覆組成物及びゲルコート組成物は、この硬化した及び硬化していない形態の両方を含む。

10

20

30

40

50

【0019】

有利な一実施態様において、本発明のゲルコートは、着色されたゲル被覆組成物であり、かつ、以下の物理化学的特性：

- BET表面積 $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ここで 170 、 190 、 200 、 210 、及び $230 \text{ m}^2/\text{g}$ を含む、
 - SiO_2 含有量 98.5 質量%以上、ここで 99 及び 99.5 質量%より高いことを含む、
 - Na_2O 含有量 0.5 質量%以下、ここで 0.4 、 0.2 及び 0.1 質量%以下を含む、
- を有する少なくとも1種の沈降シリカを含有する。

【0020】

任意の特定の理論により束縛されることなく、本発明者らは、本発明のゲルコートの優れた耐候性は、使用された沈降シリカにより引き起こされるとの意見である。特に、使用されるシリカの高い純度、即ち、標準的な沈降シリカに比較して高い SiO_2 含有量及び低い酸化ナトリウム含有量は、少なくとも部分的に、得られる優れた性能を担ってよい。従って、本発明の有利な一実施態様において、使用される沈降シリカは、1つ以上の次の特性を有する；

SiO_2 含有量 99.0 質量%以上、より有利には $99.0 \sim 99.95$ 質量%、最も有利には $99.0 \sim 99.9$ 質量%、とりわけ有利には $99.1 \sim 99.85$ 質量%、
 Na_2O 含有量 0.5 質量%以下、より有利には $0.01 \sim 0.5$ 質量%、更により有利には $0.1 \sim 0.40$ 質量%、最も有利には $0.01 \sim 0.30$ 質量%、とりわけ有利には $0.01 \sim 0.20$ 質量%、極めて特に有利には $0.02 \sim 0.10$ 質量%。

【0021】

ゲルコート中で使用される沈降シリカの、多孔率、従って増粘特性を特徴付けるパラメータは、BET表面積である。本発明のゲルコート中で使用されるシリカのBET表面積は、 $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には $160 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より有利には $170 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、とりわけ有利には $170 \sim 195 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0022】

本発明のゲル被覆組成物の抗ブラッシング効果は、更に、使用される沈降シリカの全体的な塩濃度が（即ち、 Na_2O 含有量のみでない）、最小限の量に減少される場合に改善されてよい。他のより典型的な塩の幾つかは、 SO_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、及び TiO_2 を含む。この全体的な塩含有量は、沈降シリカの導電率により特徴付けられる。結果として、他の有利な実施態様において、本発明のゲルコート中で使用される沈降シリカは、 $450 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より有利には $350 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より一層有利には $0.1 \sim 250 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、特に有利には $1 \sim 150 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、極めて有利には $10 \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、そして更に有利には $10 \sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、そして最も有利には $10 \sim 50 \mu\text{S}/\text{cm}$ の導電率を示す。

【0023】

本発明のゲルコートその他の改善は、この使用される沈降シリカの平均粒径が、 $0.1 \sim 14 \mu\text{m}$ の有利な範囲内にある場合に達成されてよい。小さな粒子は、コーティングの平滑な表面を産生し、更に、このコーティングの耐引掻性に寄与してよい。有利な平均粒径は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より有利には $1 \sim 9 \mu\text{m}$ 、一層有利には $2 \sim 8.5 \mu\text{m}$ 、極めて有利には $4 \sim 8.5 \mu\text{m}$ を含む。

【0024】

説明された沈降シリカはまた、チキソトロップ剤としても作用し、これは、ゲルコート組成物に添加された場合に一般的に、レオロジー曲線の傾きを変更させるものであり、この際有利にはこの硬化されたゲルコート組成物の特性を不所望に損なうことなしに変更させるものである。この観点において、本発明のゲルコート中での沈降シリカの量は、特異的に限定されず、かつ、所望される結果に応じて変更されることができる。限定すること無しに、典型的な量は、このゲルコート組成物の全質量の $0.1 \sim 15$ 質量%、有利には $0.5 \sim 10$ 質量%、より有利には $0.5 \sim 2.5$ 質量%を含み、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14及び15%、また同様に、この間の全ての値及び下回る範囲を含む。

10

【0025】

本発明において使用される沈降シリカ製品は、合成の二酸化ケイ素材料を含み、これは、アルカリ金属シリケート、例えばケイ酸ナトリウムの、酸性化剤、例えば硫酸を用いた、制御された反応条件下での酸性化により調製される。沈降シリカは、煙霧シリカとも呼ばれる熱分解シリカとは異なり、これは、この分野で十分に知られていて、かつ、水素及び酸素の火炎中での高められた温度での四塩化ケイ素蒸気の加水分解により調製される。熱分解シリカは、商標名、例えばCab-o-Sil^(R)及びAerosil^(R)で市販されている。

20

【0026】

本発明のゲルコート中での有用性を満足する沈降シリカは、市場で入手可能であり、例えば、Sipernat^(R) FPS-5 (Degussa^(R) Corporation, Parsippany, NJ, USA)である。

【0027】

上述のとおり沈降シリカの他に、本発明のゲル被覆組成物は、場合により少なくとも1種の無機の及び/又は有機の顔料を含有してよい。代表的な顔料は、開示されたゲルコート組成物に対して着色(白色又は黒色の着色を含む)及び不透明性を付与し、かつ、通常は、乾燥顔料のペースト又は他の分散体の形で相容性のキャリアー中で得られ、例えば、分散体質量に対して乾燥顔料固形物約 $15 \sim 40$ 質量%にある。顔料分散体はまた、湿潤剤、分散剤、及び抑制剤を、少量で含有してもよい。適したキャリアー樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ウレタンジアクリレート、アクリルシリコン、又は、当分野で当業者に知られている他のキャリアーを含む。顔料分散体は例えば、顔料及び他の成分を、前記キャリアー樹脂に添加し、次いで粉碎機械中で混合することにより調製されてよい。代表的な顔料は、処理されたか又は処理されていない、有機の又は無機の顔料及びその混合物、例えば二酸化チタン、カーボンブラック、黒色酸化鉄、フタロブルー(phthalo blue)、フタログリーン、キナクリドンマゼダ、LFオレンジ、アリードレッド、キナクリドンレッド、ベンガラ、キナクリドンバイオレット、LFプリムローズイエロー(LF primrose yellow)、黄色酸化鉄及び当業者に知られている他の顔料を含む。適した顔料は、様々な供給者、例えばCiba Specialty Chemicals, Sun Chemical, Clariant及びCabot Corpから市販されている。顔料は有利に、所望の厚さの程度で不透明な硬化されたコーティングを供給するために十分な量で使用され、例えば、ゲルコート組成物の約 $1 \sim 30$ 質量%、約 $5 \sim 25$ 質量%、又は約 $5 \sim 20$ 質量%の顔料分散体の質量で使用される。

30

40

【0028】

更に、前記ゲルコートは、場合により少なくとも1種の他の増量充填剤、例えば粘土、重質炭酸カルシウム、雲母、タルク、アルミニウム三水和物、硫酸バリウム、標準的な沈殿シリカ、煙霧シリカ及びこの類似物を含有してよい。前記増量充填剤はまた、本発明の

50

ゲルコートに対してチキソトロピーを付与するために寄与してよい。上述した物理 - 化学特性を有する沈殿シリカを含有する本発明のゲルコート組成物が、更なる増量充填剤無しに、その性能において減少すること無しに産生されることができることが強調されるべきであるものの、このような更なる充填剤は所望される場合には添加することが可能である。このような充填剤のこれらの量は限定されず、しかしながらこれらは典型的には、ゲルコート組成物の約 5 ~ 約 40 質量%の量で添加される。

【0029】

本発明のゲルコートが、船舶用ゲル被覆組成物である場合には、これらは有利には、水 - 攻撃可能な（例えば、水 - 接触可能な及び水 - 感受性の）増量充填剤を十分に含有せず、この結果、この硬化されたコーティングは、長期間の水中の浸漬後に、かぶりを示さない。典型的な増量充填剤はこの場合に、細断されたか又は粉碎されたガラス繊維、タルク、二酸化ケイ素、二酸化チタン、珪灰石、雲母、アルミナ三水和物、粘土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム及び硫酸バリウムを含む。少量の、水 - 攻撃可能な増量充填剤が許容されてよい一方で、有利には、約 2 質量%を上回らない、より有利には約 1 質量%を上回らない、例えば 0.8、0.5、0.3 及び 0.1 質量%を上回らない水 - 攻撃可能な増量充填剤が、ゲルコート組成物中に使用される。本発明のゲル被覆組成物の一成分は、高性能樹脂である。任意の種類の不飽和ポリエステル樹脂が、開示されたゲルコート組成物中で使用されてよい。代表的な不飽和ポリエステル樹脂は、U.S. Pat. Nos. 4,742,121, 5,567,767, 5,571,863, 5,688,867, 5,777,053, 5,874,503 及び 6,063,864 及び PCT公開された出願 WO 94107674 A1, WO 00123495 A1 及び WO 031101918 A2 中に説明されている。このポリエステル樹脂は、1 種又は数種のカルボン酸（例えば、一 -、二 - 又は多官能性の不飽和又は飽和カルボン酸）又はその誘導体（例えば、酸無水物、C、アルキルエステル、その他）と 1 種又は数種のアルコール（一官能性、二官能性及び多官能性のアルコールを含む）とを縮合させることから調製されてよい。前記カルボン酸又は誘導体は、例えば、不飽和カルボン酸又は誘導体と飽和カルボン酸又は誘導体の混合物であってよい。この不飽和カルボン酸又はその誘導体は、例えば約 3 ~ 約 12、約 3 ~ 約 8、又は、約 4 ~ 約 6 個の炭素原子を有してよい。代表的な不飽和カルボン酸及びその誘導体は、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メチレングルタル酸、メサコン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル又は無水物を含む。代表的な不飽和カルボン酸及びその誘導体は、マレイン酸、フマル酸、フマル酸エステル及びその無水物を含む。不飽和カルボン酸又はその誘導体は、例えば、不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用される酸又は酸誘導体の約 20 ~ 約 90 モルパーセント、約 35 ~ 約 75 モルパーセント、又は約 50 ~ 約 65 モルパーセントの量で存在してよい。飽和カルボン酸及びその誘導体は、例えば、約 8 ~ 約 18、約 8 ~ 約 15、又は約 8 ~ 約 12 個の炭素原子を有してよい。代表的な飽和カルボン酸及びその誘導体は、芳香族、脂肪族又はこれらの組み合わせであってよく、かつ、コハク酸、グルタル酸、d - メチルグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリン酸、無水フタル酸、o - フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸又は無水物、テトラクロロフタル酸、クロレンド酸又は無水物、ドデカンジカルボン酸、ナド酸無水物、cis - 5 - ノルボルメン (norbornene) - 2, 3 - ジカルボン酸又は無水物、ジメチル - 2, 6 - ナフテン酸ジカルボキシレート、ジメチル - 2, 6 - ナフテン酸ジカルボン酸、ナフテン酸ジカルボン酸又は無水物、及び、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸を含む。他の代表的なカルボン酸は、エチルヘキサン酸、プロピオン酸、トリメリット酸、安息香酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸及びその無水物を含む。代表的な芳香族飽和カルボン酸は、o - フタル酸、イソフタル酸及びその誘導体を含む。代表的な脂肪族飽和カルボン酸は、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸及びその誘導体を含む。この飽和カルボン酸又はその誘導体は例えば、不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用される前記酸又は酸誘導体の約 10 ~ 約 80 モルパーセント、約 25 ~ 約 65 モルパーセント、又は約 35 ~ 約 50 モルパ

10

20

30

40

50

ーセントの量で存在してよい。また、芳香族カルボン酸は例えば、不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用される飽和した酸又は酸誘導体の0～100パーセント、0～約50パーセント、又は0～約25パーセントの量で存在してよく、かつ、脂肪族カルボン酸は例えば、不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用される飽和した酸又は酸誘導体の0～100パーセント、約50～100パーセント、又は約75～100パーセントの量で存在してよい。

【0030】

不飽和ポリエステル樹脂の製造において使用される代表的なアルコールは、アルカンジオール及びオキサアルカンジオール、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、プロパン-3-ジオール、1,3-ブチレングリコール、ブテン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、2,2-ビス-(p-ヒドロキシシクロヘキシル1)-プロパン、5-ノルボルネン-2,2-ジメチロール、2,3-ノルボルネンジオール、シクロヘキサジメタノール及びその類似物を含む。neo構造を有するアルコール、例えば1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチルヘプタンジオール、2,2-ジメチルオクタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオ(ネオペンチルグリコール)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジ-トリメチロールプロパン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメトフィロールバナート、及びその類似物が好ましくてよい。一官能性アルコールはまた、不飽和ポリエステル樹脂を調製するために使用されてもよい。代表的な一官能性アルコールは、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキシルアルコール、2-シクロヘキシルエタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール及びラウリルアルコールを含む。一官能性アルコールが使用される場合には、この量は例えば、不飽和ポリエステル樹脂を製造するために使用されるアルコールの約10モルパーセント未満、又は約5モルパーセント未満であってよい。

【0031】

この不飽和ポリエステル樹脂は、当業者に知られているものであるエステル化技術により、例えば、当業者にやはり知られているものである触媒(例えばエステル化又はトランスエステル化触媒)の使用により、調製されてよい。このエステル化方法は典型的には、このポリエステルが、所望の分子量に相当する酸価を得るまで実施される。例えば、最終的な酸価は、約7～約30であってよく、この数平均分子量(M_n)は、約800～約3600、そして、この重量平均分子量(M_w)は、約1300～約11000であってよい。この酸価は、この反応温度の増加、この反応のより長期間の実施、又は、酸中和剤を添加することにより減少されてよく、これは当業者に知られているものである。

【0032】

不飽和ポリエステル樹脂はまた、重量平均分子量約200～約4000を有するオリゴエステルとジイソシアナート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリラートとを反応させ、末端のビニル基を有するウレタンアクリラートを得ることにより形成されてもよく、このことは、前述の特許出願通し番号101521,225号中に説明されているとおりである。このウレタンアクリラート樹脂は、そのまま使用されるか、又は、他の不飽和ポリエステル樹脂、例えば脂肪族又は芳香族の不飽和ポリエステル樹脂と混合して使用されてよい。限定されないが、この不飽和ポリエステル樹脂は例えば、ゲルコート組成物の約25～約94質量%、約30～約89質量%、又は約40～約79質量%を示してよい。

【0033】

前述の成分の他に、本発明のゲルコートは、以下に説明される更なる成分を含有してよい。

【0034】

反応性希釈剤が使用されてよい。代表的な例は、ビニルベンゼン(スチレンモノマー)

10

20

30

40

50

、メチルメタクリレート（MMA）、及び、非有害大気汚染物質（非HAPS）反応性希釈剤、例えば置換されたスチレン（例えばビニルトリエン、パラ-第3級-ブチルスチレン、パラメチルスチレン又はジビニルベンゼン）；不飽和一官能性酸（例えばアクリル酸及びメタクリル酸）と、1～約18個の炭素原子を有するアルコール又はポリオールとの一、二、及び多官能性のエステル；及び、不飽和一官能性アルコールと1～約18個の炭素原子を有するカルボン酸又はその誘導体との一、二、及び多官能性エステルを含む。他の適した反応性希釈剤は、例えば、アクリレート、メタクリレート、フタレート、例えばジアリルフタレート；アトリアリルシアヌレート；ビニルエーテル；及びその類似物を含む。代表的なアクリレート及びメタクリレートは、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンジメタクリレート（EGDMA）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（PEGDMA）、ポリプロピレングリコールジメタクリレート（PPGMA）、トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPTMA）、テトラメチロールプロパントリメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、イソデシルメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート（HDDMA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）、アセトアセトキシエチルメタクリレート（AAEM）及びそのアクリレート対応物質を含む。反応性希釈剤の混合物が使用されてよい。有利な反応性希釈剤は、スチレン、メチルメタクリレート、ビニルトリエン、パラ-第3級-ブチルスチレン、パラ-メチルスチレン、EGDMA、2-HEMA及びその混合物を含む。反応性希釈剤は例えば、このゲルコート組成物の約5～約50質量%、約10～約45質量%、又は約20～約35質量%を示してよい。

【0035】

存在してよい他の成分は1種又は数種の促進剤である。ゲルコート組成物中で使用されるための代表的な促進剤は、開始剤又は触媒の分解を助け、かつ、比較的低温、例えば約0～約30でのゲルコート組成物の硬化を容易にするか又は早める電子供与種である。代表的な促進剤は、金属化合物（例えば、有機酸のコバルト、マンガン、カリウム、鉄、バナジウム、銅、及び、アルミニウムの塩）；アミン（例えば、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、フェニルジエタノールアミン、ジメチルパラトルイジン、及び2-アミノピリジン）；ルイス酸（例えば、フッ化ホウ素二水和物及び塩化〔第二〕鉄）；塩基（例えば、テトラメチルアンモニウム水酸化物）；第四級アンモニウム塩（例えばトリメチルベンジルアンモニウム塩化物及びテトラキスメチロールホスホニウム塩化物）、硫黄化合物（例えばドデシルメルカプタン及び2-メルカプトエタノール）；ジメチルアセトアセトアミド；エチルアセトアセター；メチルアセトアセター及びこれらの混合物を含む。例えば、有機酸のコバルト塩は、過酸化物触媒の低温分解及び開示されたゲルコート組成物の硬化を容易化するために使用されてよい。有利な促進剤は、オクタン酸コバルト、オクタン酸カリウム、ジメチルアセトアセトアミド、エチルアセトアセター、メチルアセトアセター及びこれらの混合物を含む。この促進剤は典型的には、ゲルコート組成物の約0.05～約3質量%、又は、約0.05～約2質量%の量で使用される。

【0036】

存在してよい他の成分は、1種又は数種の抑制剤である。抑制剤は、硬化していないゲルコート組成物のための貯蔵時間を延長又は維持することを助け、かつ、フリーラジカル抑制剤又はスカベンジャー、例えばキノン（例えばヒドロキノン（HQ）、トルヒドロキノン（THQ）、モノ-第三級-ブチルヒドロキノン（MTBHQ）、ジ-第三級-ブチルヒドロキノン（DTBHQ）、ナフタキノン（naphthaquinone）（NQ）、及び、モノメチルエーテルヒドロキノン（MEHQ））、ブチル化されたヒドロキシトルエン（BHT）、第三級ブチルカテコール（TBC）、及びその類似物を含む。この抑制剤の量は、例えば、ゲルコート組成物の約0.01～約0.5質量%、約0.01～約0.3質量%、又は約0.01～約0.1質量%であってよい。

【0037】

10

20

30

40

50

このゲルコート組成物はまた、この分野で当業者に知られている他の助剤を含んでもよく、これは、防止剤 (suppressant)、表面張力剤、空気放出剤、開始剤及び触媒を含む。防止剤は、揮発性有機放出物を減少してよく、かつ、前述のUS特許公報5,874,503中に説明されている材料を含む。利用される場合には、この防止剤の量は、例えば、ゲルコート組成物の約2質量%まで、約1.5質量%まで、又は、約0.1~約1質量%であってよい。

【0038】

表面張力剤は、この硬化したゲルコートの表面での表面張力を低めるために添加されてよく、かつ、シリコン類、例えばジメチルシリコン、ジメチルシランジオールの液体縮合生成物、メチル水素ポリシロキサン、メチル水素シランジオールの液体縮合生成物、ジメチルシリコン、アミノプロピルトリエトキシシラン及びメチル水素ポリシロキサン、及び、フルオロカーボン界面活性剤、例えばフッ素化したカリウムアルキルカルボキシラート、フッ素化したアルキル第四級アンモニウムヨウ化物、アンモニウムペルフルオロアルキルカルボキシラート、フッ素化したアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化したアルキルアルコキシラート、フッ素化したアルキルエステル、及び、アンモニウムペルフルオロアルキル (verfluoroalkyl) スルホナートを含む。代表的な市販で入手できる表面張力剤は、BYK-306TMシリコン界面活性剤 (BYK-Chemie USA, Inc.から)、DC100及びDC200シリコン界面活性剤 (Dow coming co,から)、MODAFO系列添加剤 (Solutia, Incから) 及びSF-69及びSF-99シリコン界面活性剤 (GE silicones Co,から) を含む。使用される場合には、界面活性剤の量は、例えば、ゲルコート組成物の約1質量%まで、又は、約0.01~約0.5質量%であってよい。

10

20

【0039】

存在してよい他の成分は、1種又は数種の空気放出剤 (air release agent) である。空気放出剤は、ゲルコート組成物の硬化を空気を封じ込めることなく助けてよく、これらにより、脆弱性又は多孔性が生じる。典型的な空気放出剤は、シリコン又は非シリコン材料を含み、これはシリコン脱泡剤、アクリルポリマー、疎水性固形物、及び、パラフィンワックスを基礎とする鉱油を含む。市販で入手可能な空気放出剤は、BYK-066, BYK-077, BYK-500, BYK-501, BYK515を及びBYK-555脱泡剤 (BYK-Chemie USA, Inc.から) を含む。使用される場合には、空気放出剤の量は、例えば、ゲルコート組成物の約1.5質量%まで、約1質量%まで、又は約0.1~約0.5質量%であってよい。

30

【0040】

開始剤又は触媒は、型表面への適用の際にゲルコート組成物に添加されてよく、又は、最終使用者へ供給される際にゲルコート組成物中に含まれてよく、かつ、適用プロセスの間に活性化される、潜在開始剤又は触媒であってよい。代表的な開始剤又は触媒は、フリーラジカル触媒、例えば過酸化物触媒 (例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトン過酸化物、クメンヒドロペルオキシド、及びその類似物)、アゾアルカン触媒及び市販で入手可能な開始剤又は触媒、例えばLuperoxTMDDM9及びDHD9触媒 (Arkemaから)、HIGH POINTTM 90触媒 (Chemturaから) 及びCADOXTML50a触媒 (Akzo Nobelから) を含む。代表的な放射線活性化されるか又は熱活性化される開始剤又は触媒は、IRGACURETM819開始剤 (Ciba Specialty Chemicalsから) 及びクメンヒドロペルオキシドを含む。使用される場合には、開始剤又は触媒の量は、例えば、不飽和ポリエステル樹脂の質量の約0.5~約3質量%、約1~約2.5質量%、又は約1.2~2質量%であってよい。

40

【0041】

本発明のゲルコートは、

- BET表面積 150 ~ 210 m² / g、
- SiO₂含有量 98.5質量%以上、
- Na₂O含有量 0.5質量%以下

を有する少なくとも1種のシリカと、少なくとも1種の不飽和ポリエステル樹脂とを組み合わせることにより産生されてよい。この沈降シリカは、更に、以下の物理化学的パラメーター：

50

450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の導電性、
0.1 ~ 14 μm の粒径
の1つ以上を有してよい。

【0042】

有利な一実施態様において、本発明のゲルコート組成物は、例えば、不飽和ポリエステル樹脂を、適した沈降シリカ及び残りの成分を任意の簡便な順序でブレンドすることにより調製されてよい。この適した沈降シリカは、市販の製品、例えば、Degussa^(R) Corporation, Parsippany, NJ, USAのSipernat^(R) FPS-5であるか、又は、市販の沈降シリカ、例えば、Sipernat^(R) 22 LS Degussa^(R) Corporation, Parsippany, NJ, USAのこの Na_2O 含有量、塩含有量その他を調節することにより得られてよい。塩含有量の調節は、例えば、延長されたか又はより効率的な洗浄作業により達成されてよい。

10

【0043】

所望の場合には、この反応性希釈剤のいくつか又は全てを、ブレンドの完了時に添加して、有利な粘度（例えば約2000 ~ 約10000センチポアズ、約3000 ~ 約8000センチポアズ、又は、約3500 ~ 約5000センチポアズ、Brookfield Engineering LaboratoriesからのBROOKFIELD粘度計及びスピンドル4番を25 で使用して測定して）を有する混合物を産出してよい。この促進剤の量は、調節されてよいが、又は、抑制剤を添加又は調節して、所望のゲル及び硬化時間を有するゲルコート組成物を得てよい。ゲルコート組成物はまた、顔料（例えば、顔料分散体）と、慣用の透明なゲルコート組成物とを混合することにより、有害な量の増量充填剤の添加も無しに、調製されてもよい。

20

【0044】

本発明は更に、本発明のゲルコートで被覆された製品/物品を提供する。被覆は、部分的又は完全であってよい。特に、環境に暴露されるその最も外側の層において本発明のゲルコートを含有する物品は有利である。特に有利には、本発明によるゲルコートで被覆された船体である。

【0045】

被覆されるべき製品/物品は、プラスチック又は他の材料からなる成形された物品を含む。特に、この被覆された、成形され、場合により繊維強化された物品は、典型的には、ゲルコート組成物を、陰のレリーフ（negative relief）にある物品に相当する表面を有する型の表面上に塗り広げることにより製造される。硬化後に、このゲルコート組成物は、この成形された物品の最外層になり、かつ、環境に暴露されるものである。ゲルコート組成物は、数々の技術（例えば、ブラシ塗り、ハンドレイアップ、又は吹付け）のうち任意の1つにより型表面にわたり塗り広げられてよく、かつ、通常は、比較的厚い層として、例えば約0.8 mmまでの厚さの湿潤コーティングとしてある。ゲルコート組成物は型表面に設けられた後に、少なくとも部分的に硬化される。補強性のプラスチック支持体（場合により繊維強化されている）が次いで、この部分的に又は完全に硬化したゲルコート組成物の向こうに、数々の技術（例えば、開放式成形方法のためのブラシ塗り、ハンドレイアップ、又は、吹付けにより、又は、閉鎖式成形方法のための、キャストイングにより）のうちの任意の1つを用いて設けられることができ、この生じるラミネート構造が硬化及び脱型される。硬化は、フリーラジカル重合開始剤の使用を介して促進されることができ

30

40

【0046】

このゲルコート層は、耐候性及び耐摩耗性を保証し、かつ、この成形された物品が繊維強化されている場合には、この繊維強化パターンをマスクすることを助けることもでき、これは、硬化の間に繊維の周辺で生じる樹脂の固有の収縮のためにゲルコートを通じて示される可能性がある。

【0047】

ゲルコート組成物は、1つ又はそれ以上の層において型表面に設けられて良く、かつ、当分野の当業者に知られているものである技術を用いて、所望の場合には層毎に少なくとも部分的に硬化され、この技術は、上述した開放式成形プロセス又は閉鎖した成形プロセ

50

スを含む。ゲルコート組成物の1つの又は複数の層は、例えばそれぞれが、約0.05～約0.8mmの湿潤厚さを有してよい。

【0048】

種々の補強性プラスチック支持体材料が、1つ又は複数の層におけるゲルコート組成物の向こう側で当分野で当業者に知られているものである技術を用いて形成されてよい。代表的な補強性プラスチック支持体材料は、繊維強化プラスチック（例えば、ガラス繊維布又はガラス繊維ロービングを用いて製造される）、炭素繊維複合材料、強化されたか又は強化されていない表面成形コンパウンド及び他の強化されたか又は強化されていないプラスチック、例えば強化されたポリエステル又は強化されたエポキシドを含む。この補強性プラスチック支持体の全体の厚さは硬化前に例えば約5～約125mmであってよい。

10

【0049】

所望される場合には、1つ又は複数の介在性層、例えばバリアコート、スキンコート又はプリントブロッカーが、このゲルコート組成物と補強性プラスチック支持体の間に設けられてよい。適した介在性層材料は、当分野で当業者に知られているものであり、かつ、ビニルエステル、ポリエステル及びエポキシ樹脂を含む。このような介在性層の湿潤厚さも、当分野で当業者に知られているものであり、かつ、例えば約0.1～約3mmであってよい。

【0050】

本発明のゲルコートで被覆された製品/物品のための典型的な例は、次の物の部分、船、風車、スイミングプール、槽及びシャワー、衛生器具、タンク、ハウジング、腐食抵抗性適用、例えばパイプ、タンク、ダクト、ヒュームスタック、羽目、船、例えば沿岸警備隊の船（Coast Guard Ships）、電気部品、航空機及び電子部品、及び、光、水、溶媒又は高温に曝される他の部分、自動車及び適用の外観部分及びその類似物を含む。水に暴露される製品/物品が特に有利である。極めて長期間、例えば少なくとも1週間中断無しに水に曝される製品/物品が特に極めて有利である。

20

【0051】

以下の実施例は本発明を説明し、本発明の範囲を制限するものと解釈されるべきでない。

【実施例】

【0052】

30

実施例

反応条件及び本発明のゲルコート中で使用される沈降シリカの物理的/化学的データは、以下の方法で測定される：

BET表面積の決定

BET表面積をISO 9277に従って測定する。この手順を、BET手順に応じたシリカ及びシリケートのN₂比表面積を決定するために使用する。ここで説明する方法を用いてこの測定された値を、十分に定義された分圧での窒素の低温吸着により決定する。この分析を、多重点決定（multipoint determination）として達成し、全体で5つの点の測定を用いて0.05～0.2の分圧範囲（p/p₀）において線形の挙動を示す。

【0053】

40

DBPの決定

n-ブチルフタレート（DBP）吸収係数（absorption number）の決定を、DBP吸収計（absorptometer）を用いてDIN 53601に応じて実施する。これを、ケイ酸及びシリカートの液体吸着性能を判断するために使用する。

【0054】

決定のために、特定の量のケイ酸又はシリカートを吸収計（Brabender Plastograph PL 3 S, Brabender Company, Duisburg）の混合チャンバー（ニーダー）中に導入する。一定の混合下で、DBPを一定の計量供給速度4ml/分でもって添加する（カウンター機構を有するDBPの一定の供給のための電気的ピストンピュレット（ml）；Methrom 665）。この回転羽根の回転速度は、125rpmである。開始時に測定されたトルクは極

50

めて低く、しかしながらこの試料の液体吸着能力の最大値に向かって甚だしく増加する。0.6 Nmのトルクに達すると、混合機もまた同様にDBP供給も電氣的接触によりスイッチを切られる。次いで、DBPの消費をmlで、このビュレットのカウンター機構から読み取る。この結果をg/100gで示し、更に、湿分含有量により補正する。

【0055】

【数1】

$$\text{DBP 数 } \left[\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right] = \frac{V \times D \times 100}{E} + d$$

10

V = DBP消費量 (ml)

D = DBPの密度 (1.047 g/ml)

E = 試料質量 (g) (通常は12.5g)

d = 湿分補正 (g/100g)。

【0056】

湿分補正dを、補正表により決定する。乾燥減量を、この文献中で説明する方法に応じて決定する。この結果を、小数位無しに示し、これは乾燥材料に関する。

【0057】

【表1】

20

補正表:

乾燥減量 [%]	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

30

40

【0058】

乾燥減量 (LOD) の決定

ISO 787-2に従って、乾燥減量をシリカ及びシリカート中で決定する。栓を外した秤量びんを炉中で105で少なくとも1時間加熱する。デシケーター中での冷却及び栓の挿入後に、これを、正確な天秤の上で(少なくとも)最も近い0.01gへと量る。10+1gの試料を、秤量びんの底部で不均一な層において塗り広げる。栓を再度挿入し、この充填された秤量びんを、0.01g (m_{sp})の正確度でもって量り取る。この秤量びんを注意深く開け、栓(外して)と共に、炉中で105±2で2時間加熱する。この後に、この秤量びんをゆっくりと栓で閉め、デシケーター中で冷却させる。この秤量びんを、0

50

・ 0.1 g (m_{LOD}) の正確度をもって量り取る。この試験の結果を、小数点 1 位をもって示す； 0.1 % 未満の値を、「< 0.1」として報告する。

【 0 0 5 9 】

【 数 2 】

$$LOD \quad [\%] = \frac{(m_{sp} - m_{LOD}) \times 10}{m_{sp}}$$

m_{sp} = 当初の試料の質量 [g]

m_{LOD} = 乾燥減量後の残分の質量 [g]。

【 0 0 6 0 】

強熱減量 (Loss On Ignition) (LOI) の決定

1 g のシリカの当初の試料材料を風袋を計った白金るつぼ中に正確に量りとり (m_{sp})、1000 で 2 時間加熱する。デシケーター中での P_2O_5 の存在下での冷却後に、このるつぼを再度量った。強熱減量後の質量 (m_{LOI}) を計算する。強熱減量 (LOI) を次の式により規定する：

【 数 3 】

$$LOI \quad [\%] = \frac{m_{sp} - m_{LOI}}{m_{sp}} \times 100$$

m_{sp} = 当初の試料の質量 [g]

m_{LOI} = 強熱減量後の試料の質量 [g]。

【 0 0 6 1 】

強熱減量及び SiO_2 含有量の決定

1 g のシリカの当初の試料材料を風袋を計った白金るつぼ中に正確に量りとり (m_{sp})、1000 で 2 時間加熱する。デシケーター中での P_2O_5 の存在下での冷却後に、このるつぼを再度量った。強熱減量後の質量 (m_{GV}) を計算する。

【 0 0 6 2 】

強熱後のこの残分を、脱イオン水で湿潤し、2 ml の $HClO_4$ (70 % p.a.) 及び 25 ml HF (40 % p.a.) を添加した。この試料を煙の強力な形成が観察されるまでゆっくりと加熱する。更に 2 ml の HF を添加し、この試料を再度乾燥する。この残分を 1000 で 1 時間加熱する。 P_2O_5 の存在下でのデシケーター中での冷却後にこの残分を量り取った (m_{HF})。

【 0 0 6 3 】

この SiO_2 含有量は以下の式により規定される：

【 数 4 】

$$LOI \quad [\%] = \frac{m_{GV} - m_{sp}}{m_{sp}} \times 100$$

$$SiO_2 \text{ 含有量} \quad [\%] = \frac{m_{GV} - m_{HF}}{m_{GV}} \times 100$$

m_{sp} = 当初の試料の質量 [g]

m_{GV} = 強熱減量後の試料の質量 [g]

m_{HF} = HF での処理後の試料の質量 [g]。

【 0 0 6 4 】

Na_2O 含有量の決定

Na_2O 含有量を、火炎原子吸着分光計により測定する。3.0 g の当初の試料を白金

10

20

30

40

50

カップ中で正確に量り取る。この試料を脱イオン水で湿潤させ、5 ml の硫酸 (1 : 1) 及び 25 ml のフッ化水素酸を添加した。この試料を、煙の強力な形成が観察されるまでゆっくりと加熱する。残留する有機材料が褐色の残留物としてまだなお観察される場合には、この試料を H₂O₂ で後処理する。この残留物を次いで、脱イオン水で希釈し、かつ溶解する。この溶液を 50 ml まで、目盛り付きの試料管中に充填する。

【0065】

0.2 ml のこの溶液を第2の管中に移し、2.5 ml の CsCl 溶液 (w (Cs) = 10%) を添加し、かつ、50 ml まで脱イオン水で充填する。

【0066】

更に、Na 含有量 0.1 mg/l、0.2 mg/l 及び 0.3 mg/l を有する溶液及びブランク溶液を、カリブレーションのために作成した。

10

【0067】

全ての溶液を、火炎原子吸着分光計により、波長 589 nm で測定する。

【0068】

この測定の結果は、測定溶液中の Na 含有量である。この Na₂O 含有量は以下の式により規定される：

【数5】

$$Na_2O \text{ 含有量 } [\%] = \frac{c_{Na} \times V_{sp} \times D_F \times 1.348}{\left(W - \frac{LOI}{100} \times W\right) \times 1000} \times 100$$

20

c_{Na} = 測定溶液中で測定した Na 含有量 [mg/l]

V_{sp} = 容積 [l] = 0.05

D_F = 希釈係数 = 250

W = 量り取られた試料 [g]

LOI = 強熱減量 [%]

1.348 = 化学量論係数 (Na → Na₂O)。

【0069】

導電性の決定

30

ISO 787-14 に応じて、この方法を、水性のシリカ懸濁液及び抽出物それぞれの電気的な抵抗率 (electrical resistivity) を決定するために使用する。

【0070】

適当な量の試料及び蒸留水を用いて、5% (m/m) の含有量を有する懸濁液を作成する。次いで、この懸濁液の温度を 21 に、サーモスタット中で調節し、かつ、この電気的伝導率を、伝導度測定器 (Metrohm conductometer 660 又は LF 530, WTW) 及び伝導度セル (Metrohm, モデル 6.0908.110) を用いて測定する。

【0071】

15 g の検査される試料及び 285 g の脱イオン水を、前もって風袋を計ったピーカー中へと、正確な天秤を用いて量り取る。このピーカー中の懸濁液を時計皿で覆って 5 分間 (±10 秒) 室温で、パーを有するマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌する。おおよそ 40 ml の懸濁液を 50 ml のピーカー中に移し、サーモスタット中で 21 ± 0.5 に調節させた。この参照温度 21 をも、伝導度測定器で調節するべきである。

40

【0072】

別の 40 ml の懸濁液を第2の 50 ml のピーカー中に付与し、この伝導度セルを前記懸濁液を用いて、この懸濁液中への繰り返した浸漬により予備洗浄する。次いでこの伝導度セルを、21 ± 0.5 に調節した測定懸濁液中に浸漬する。この伝導度メーターから読み取られるこの測定値は、21 でのこの懸濁液の電気的なコンダクタンスに相当する。

【0073】

50

この測定の結果は、21の温度を参照する、5%の懸濁液(m/m)の $\mu\text{S}/\text{cm}$ での電気的な伝導率である。この結果は、この導電率が $\geq 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ である場合には $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ へと丸められる。この伝導率が $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ である場合には、これは $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ へと丸められる。

【0074】

平均粒径の決定

この平均粒径をISO 13320-1に従って測定する。この所定の試験手順は、レーザー回折による、シリカ及びシリカートの粒径分布 $0.04 \sim 2500 \mu\text{m}$ の測定を説明する。フラウンホーファーモデルを使用するレーザー回折の、粒径の決定のための適用は、粒子が、全ての方向において異なる強度パターンでもって光を散乱する現象に基づく。この散乱は、粒径に依存する。粒径が小さいほど、この散乱角は大きくなる。

10

【0075】

検査される試料は、測定前に $500 \mu\text{m}$ のふるいを用いて予備篩い分けされるものである。これは、粉碎された生成物、 $> 500 \mu\text{m}$ の物質のない生成物のために有効である。

【0076】

Coulter LS 230 (Coulter Particle Size Analyzer, LS 230, Fa. Beckman-Coulter with Small Volume Module Plus SVM and Ultrasonic Processor Sonic Vibra Cell, モデルVC 70 T)の電源を入れるために、機器マニュアルにおける製造者の推奨を参照する。この機器調節及びオフセット測定を自動的に実施する。「enter sample」インフォメーションが現れる場合には、この予備篩い分けされた試料を、スパチュラを用いて分散液体中に、次の濃度が達成されるまで付与する：

20

PIDS無しの測定：測定濃度 $10\% \pm 2\%$ 。

【0077】

この後で、この分散液を、1分間の測定前にそれぞれのモジュールを通じてポンプ輸送し、以下の条件下で更に1分間超音波処理する：

超音波性能；25ワット（振幅 約70%が、必要な場合にはこの手順の間に補正されなくてはならない）

タイマー：1分間

ポンプ性能：75%。

【0078】

次いでこの粒径分布の測定を開始する。

30

【0079】

この平均値又は更なる粒径値は、小数点1位でもって個々に報告されてよい。粉碎された生成物の場合には、超音波処理後の値が報告される（SVMモジュール：1分間の超音波処理後）。

【0080】

タップ密度 (Tapped Density) の決定

ISO 787-11に応じて、この方法を、顔料及び充填剤のタップ密度及び突き固め密度 (tapped volume) を決定するために使用する。

【0081】

積算回転計及びストローク： $(3 \pm 0.1) \text{mm}$ また同様に速度 $(250 \pm 15) \text{rpm}$ を有するタッピング容積計 (Engelsmann, Ludwigshafen, STAV 2003) を使用する。検査される試験材料を、前もって篩い分けすることなく使用する。規定された量の試料を、目盛りのついたシリンダー中に量り取り、1250回のタッピング操作にかける。このプロセスの間に試験材料をゆるやかに緻密化する。この方法の結果は、この試料のタッピングされた密度 $[\text{g}/\text{l}]$ である。このタップ密度 $D(t)$ を次の式により規定する：

40

【数 6】

$$D(t) = \frac{1000 \cdot m}{V}$$

その際、

D (t) 試験材料のタップ密度 [g / l]

V タンピング後の容積 [m l]

m 試料の質量。

【 0 0 8 2 】

例 1

本発明による硬化された不飽和ポリエステルゲルコート試料と、標準的な沈降シリカを含有する同一の処方物を比較するために、ネイビブルー不飽和ポリエステルゲルコート処方物を以下に示したとおりに調製した。

【 0 0 8 3 】

沈降シリカSipernat^(R) FPS-5 (Degussa^(R) GmbHにより供給) を使用して、本発明によるゲルコート処方物を調製した。この比較例は、不飽和ポリエステルゲルコート中で典型的に使用される2つの他の沈降シリカを含む: Sipernat^(R) 22LS (Degussa^(R) GmbHにより供給) 及びZeothix^(R) 265 (Huber Engineered Materialsにより供給)。Zeothix^(R) 265は、US4,497,918中で請求されかつ使用される沈降シリカを示し、かつ従って、本発明によるゲルコートと、US 4,497,918によるゲルコートとの間での直接的な比較を可能にする。この使用される沈降シリカの特性は以下の表中に要約されている。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

表-1: 分析データ

例	シリカ	粒径 (μm)	DBP (g/100g)	BET (m^2/g)	タップ 密度 (g/L)	SiO ₂ (質量%)	Na ₂ O (質量%)	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
I-1	Sipernat [®] FPS-5	8.3	275	188	80	99.8	0.08	39
C-1	Sipernat [®] 22LS	11.6	269	159	92	99.4	0.6	654
C-2	Zeothix [®] 265	3.6	255	161	84	98.2	1.5	531

【 0 0 8 5 】

ゲルコート組成物の調製のために、Ashland Aropol S570、イソフタル系ネオペンチルグリコール (ISO NPG) U P E 樹脂 (Ashland Distribution Co. & Ashland Specialty Chemicals Co., Columbus, OH, USAにより製造) を、ベース樹脂として利用した。このポリエステルポリマーを28質量%スチレン、反応性希釈剤中に溶解した。更なるスチレンをこのゲルコートに添加しなかった。0.15質量%のBYK^(R) A555 (BYK^(R)-Chemie GmbH, Wesel, Germanyにより製造)、脱気剤を添加し、シリカ分散体に先立ちガラスロッドで混合した。シリカをDispermatによる50ミリメートルのカウルズブレード (cowles blade) を用いて5000rpmで10分間分散させた。シリカを、4.50質量%のレベルで負荷した。顔料分散体を前記樹脂にシリカの分散体後に添加し、3000rpmで5分間

50 mmのカウルズブレードを用いて分散した。使用した顔料分散体は、Polytrend^(R) 850-7240 フタロブルー (Phthalo Blue) RS (Degussa^(R) Corporation, Parsippany, NY, USAにより製造) であり、これを10質量%のレベルで負荷した。ゲルコート処方物中に含有される最終的な添加剤は、コバルト促進剤、12%のCobalt Catalyst 510 (OMG^(R), Westlake, OH, USAにより製造) であった。コバルトを、50 mmのカウルズブレードにより1000 rpmで1.0分間分散した。全ての添加剤の添加後に、最終的なスチレンレベル23.8質量%がゲルコート中に生じた。表2中には全ての成分の概要を示す：

【表3】

表-2 それぞれの試料のために使用されるゲルコート処方物の要約

材料	質量%
Ashland Aropol S570 樹脂	85.225 (72%ポリマー, 28% スチレン)
沈降シリカ	4.500
Polytrend [®] 850 Phthalo Blue RS	10.000
12% コバルト触媒 510	0.125
BYK A555	0.150
合計	100

10

20

【0086】

例2

本発明のゲルコート処方物(1-1)のと、公知技術によるゲルコート処方物(C-1及びC-2)の、レオロジー特性を比較するために、表2中に示されるとおり調製されたそれぞれのゲルコート試料のためのレオロジー特性を、以下のとおり測定した：

ブルックフィールドDV-III+ProViscometer及びRVスピンドル3又は4を試料の粘度に応じて使用した。粘度の読み取りを、2及び20RPMで記録した。チキソトロピー指数を、2RPMでの粘度と20RPMでの粘度との比として計算した。この初期の粘度及びチキソトロピー値を表3中に詳細に示す。本発明の処方物1-1における増粘性充填剤として使用されるSipernat^(R) FPS-5は、本発明によらない例C-1及びC-2において使用される他の2つのシリカSipernat^(R) 22LS及びZeothix^(R) 265の性能を、増粘能力及びチキソトロピー指数においてうまわった。これは注目に値すべきものであり、というのは、Sipernat^(R) 22LS及びZeothix^(R) 265は、この産業により、不飽和ポリエステルゲルコート中で有効なチキソトロピーであることが良く知られているからである。以下の表3は、実験結果の要約を示す：

30

【表4】

表-3：ネイビーブルー (Navy Blue) ゲルコート処方物の初期粘度

例	シリカ	粘度 (cp) @ 2 RPM	粘度 (cp) @ 20 RPM	チキソトロピー 指数
I-1	Sipernat [®] FPS-5	12550	3400	3.69
C-1	Sipernat [®] 22LS	9900	2890	3.43
C-2	Zeothix [®] 265	10850	3045	3.56

40

【0087】

50

例 3

着色保持を試験するためにゲル被覆されたラミネートを、表 2 中に示されるゲルコート処方物を用いて製造した。このために、Norox^(R) MEKP-9H、メチルエチルケトン過酸化物 (MEKP) 開始剤 (NORAC^(R), INC., Azusa, CA, USA により製造) を、このゲルコートの硬化のために使用した。1.25 質量%の MEKP をゲルコートに添加し、手で攪拌した。この開始されたゲルコートを次いで、12 × 12 ガラスプレート上に、ドロウダウンバー (draw down bar) により 2.5 ミル (0.6350 mm) の厚さで設けた。このプレートを、Axel XTENDTM 818 (AXEL Plastic Research Laboratories, INC., Woodside, NY, USA により製造)、剥離剤を用いて処理した。室温での 90 分間の硬化の後に、このゲルコートを、繊維強化ポリエステルラミネートで支持した。Ashland M625-2、一般的な目的のオルトフタル系ラミネート樹脂で飽和した 4 層の 1.5 オンスのガラスマットを、ゲルコートの後ろに手積みした。このラミネート樹脂を、Norox^(R) MEKP-9 開始剤で硬化させ、室温で 24 時間硬化させ、次いで 4 時間 60 で後硬化させた。硬化後に、それぞれのプレートを、4 つの 100 mm × 150 mm の大きさの片に裁断した。

10

20

30

40

【0088】

1 つの 100 mm × 150 mm の前記試料プレートを、試験されるそれぞれシリカについて標準として維持した。この他の 3 つのプレートを、水暴露後の着色保持の試験のために使用した。BYK Gardner Color-View を使用して、それぞれの試料プレートの色空間 CIE L*, a*, b* を決定した。CIE L*, a*, b* は、1976 年に CIE (Commission International d'Eclairage) により推奨された国際的な色スケールである。L* は、明度 (lightness)、a* は赤 / 緑領域、そして b* は、黄 / 青領域を示す。CIE L*, a* 及び b* は、しばしば、正式でない略称 Lab により単に使用される。プレートを、その色の維持のために試験される前に、その初期の色値 (color value) について測定した。4 つの初期の色値を取り出し、平均の Lab 値を測定した。これらの初期の色値が記録される場合に、色の維持の試験のために使用されるこの 3 つの試料プレートは、シリコーンゴムを用いて、ゲルコートの側で、前記プレートに取り付けられた 5 インチのポリ塩化ビニル (PVC) パイプを有した。このシリコーンゴムを 48 時間乾燥させた。このシリコーンゴムが乾燥した後に、100 ml の脱イオン水を、それぞれの PVC パイプに添加し、この結果、このゲルコートのみが水と接触した。水とゲルコートとの間の接触領域は、直径 50 mm の円であった。この試料プレートを次いで、65 の炉中に配置した。高められた温度の 7 日間後に、1 つの試料プレートを、試験されるシリカそれぞれについて、色の変化を記録するために引き寄せた。色維持試験の 14 日後に、この残りのプレートを引き寄せ、色の変化について試験した。デルタ E* 値を、7 日及び 14 日の後に、それぞれの試料プレートについて計算した。デルタ E* は、試料間での全体の色の差異である。デルタ E* は、二乗したデルタ L*、デルタ a* 及びデルタ b* の合計の平方根に等しい。

【0089】

デルタ E 値は、色の点での変化を示し、かつ、このデルタ E が小さいほどに、この色の変化は小さく、又は、試料はより良好に色を維持することができる。典型的には、デルタ E が 3 未満である場合には、ヒトの眼で色の点での差を見分けることが困難である。表 4 ~ 9 中に詳細に説明されているのは、初期の色座標、後期の色座標、及びデルタ E である。Sipernat^(R) FPS-5 を含む本発明によるゲルコート 1 - 1 は、色の維持において、不飽和ポリエステル中でチキソトロープとして現在使用されている沈降シリカを含有する本発明によらない C - 1 及び C - 2 に対して、実質的な改善を示した。デルタ E における差を 7 日及び 14 日に関してそれぞれ表 10 中に要約した。

【0090】

【表 5】

表－ 4:

7 日間の水暴露後の **Sipernat® FPS-5** を含有するゲルコート処方物 I-1
の色彩計の結果:

データタイプ	L*	b*	b*
初期の色	4.0177	9.2978	-21.5712
7 日 色	5.0657	9.9985	-22.5087

デルタE* 値 : **1.5710**

10

表－ 5:

1 4 日間の水暴露後の **Sipernat® FPS-5** を含有するゲルコート処方物 I-1
の色彩計の結果:

データタイプ	L*	a*	b*
初期の色	3.9547*	9.3453*	-21.4973*
1 4 日 色 1	4.4697*	10.0436*	-23.0816*

デルタE* 値 : **1.8084***

* 2 つの別個のパネルの平均

20

表－ 6:

7 日間の水暴露後の **Sipernat® 22LS** を含有するゲルコート処方物 C-1
の色彩計の結果:

データタイプ	L*	a*	b*
初期の色	3.8676	9.2527	-21.6003
7 日 色	5.2033	10.2140	-24.3995

デルタE* 値 : **3.2471**

30

表－ 7:

1 4 日間の水暴露後の **Sipernat® 22LS** を含有するゲルコート処方物 C-1
の色彩計の結果:

データタイプ	L*	a*	b*
初期の色	3.8917*	9.3128*	-21.4219*
1 4 日 色 1	5.1986*	10.2524*	-24.6845*

デルタE* 値 : **3.6385***

* 2 つの別個のパネルの平均

40

【表 6】

表-8:

7日間の水暴露後の **Zeothix 265[®]** を含有するゲルコート処方物 **C-2** の色彩計の結果:

データタイプ	L*	a*	b*
初期の色	3.9976	9.7336	-22.3296
7日 色	5.5198	11.0182	-26.0652

デルタE* 値 : **4.2335**

10

表-9:

14日間の水暴露後の **Zeothix 265[®]** を含有するゲルコート処方物 **C-2** の色彩計の結果:

データタイプ	L*	a*	b*
初期の色	4.0745*	9.7408*	-22.5727*
14日 色 1	5.5591*	11.0528*	-26.4257*

デルタE* 値 : **4.3326**

*2つの別個のパネルの平均

20

表-10: 色彩計の結果の要約:

例	7日後のデルタ E*	14日後のデルタ E*
I-1	1.5710	1.8084
C-1	3.2471	3.6385
C-2	4.2335	4.3326

30

【0092】

脱イオン水に対して暴露された間にわたるゲル被覆組成物 I - 1、C - 1 及び C - 2 の色の維持の分析は、その性能において顕著な差を示す。表 10 は、本発明によるゲルコートが、7日後にも、また14日後にも極めて良好な色の維持を示すことを確かめる。観察された色の維持の損失は、C - 1 及び C - 2 の比較例により測定された損失の半分よりも少ない。顕著な改善が、本発明による沈降シリカを用いたことにより達成された。本発明のゲルコートは従って、沈降シリカ及び熱分解シリカの混合物の代わりに1つのみの沈降シリカが使用される場合にさえも、本発明の目的を満たす。例 2 により確認されるとおり、レオロジー特性もまた優れていて、このため、沈降シリカに加えた熱分解シリカの使用はもはや必要でない。

40

【0093】

本発明の上述した説明は、本発明の製造及び使用の様式及びプロセスを提供し、このため任意の当業者が、本発明の製造及び使用の実施が可能になり、この実施可能性は特に、当初の発明の詳細の説明の一部を構成する添付された特許請求の範囲の主題のために提供されていて、かつ、

50

- B E T 表面積 1 5 0 ~ 2 5 0 m² / g、
- S i O₂ 含有量 9 8 . 5 質量% 以上、
- N a₂ O 含有量 0 . 5 質量% 以下

を有する少なくとも 1 種の沈降シリカを含有するゲルコート組成物を含む。

【 0 0 9 4 】

本願明細書中で使用される場合に、「からなる群から選択される」、「から選択される」、及び、この類似の言い回しは、規定された材料の混合物を含む。例えば「含有する」との用語及びこの類似の用語は、本願明細書中で使用される場合に、他のことが特に記載されていなければ、「少なくとも 1 種を含む」ことを意味するオープンな用語である。

【 0 0 9 5 】

本願明細書中で言及された、全ての参照文献、特許公報、特許出願、試験、標準、文献、刊行物、パンフレット、テキスト、記事その他は、参照により本願明細書中に組み込まれる。数値的な制限又は範囲が述べられている場合には、この終点が含まれる。また、数値的な制限又は範囲内での全ての値及び下側範囲は、明示的に書き記されたものであるかのように明確に含まれる。

【 0 0 9 6 】

上述の説明は、当業者が本発明を製造及び実施できることを可能にするために示されており、かつ、特定の適用及びその要求の文脈において提供されている。有利な実施態様に関する様々な変更は、当業者に難なく明白であり、かつ、本願明細書中で規定される一般的な原則は、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、他の実施態様及び適用に適用されることができる。従って、本発明は、示された実施態様に限定される意図はなく、しかしながら、本願明細書中で開示される原則及び特徴部と一致して最も広い範囲で調和されるべきである。この観点において、本発明のうちの特定の実施態様は、幅広く考慮した場合に、本発明の全ての利点を示していない可能性がある。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 167/00 (2006.01) C 0 9 D 167/00

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ジェームス ジェイ トート
アメリカ合衆国 ニュージャージー ジャージー シティー ヒューロン アヴェニュー 1 0
アパートメント 1 1 イー

(72)発明者 マット ロメーヌ
アメリカ合衆国 ニュージャージー フランクリン パーク リンゼイ コート 1 7 7

F ターム(参考) 4J002 CF211 CF221 DJ016 FA086 FD016 GH01
4J038 DD001 DD181 HA166 HA446 KA08 KA20 MA10 MA14 NA03 NA11
NA12 PA19 PB05 PB06 PB07 PB09

【外国語明細書】

Title of Invention

New Gel Coat Formulation

Detailed Explanation of the Invention

This invention relates to new gel coat compositions, in both cured and uncured form, in particular new marine gel coat compositions, to a process for their manufacture as well as to their use to coat surfaces exposed to light, water and solvents.

Additional advantages and other features of the present invention will be set forth in part in the description that follows and in part will become apparent to those having ordinary skill in the art upon examination of the following or may be learned from the practice of the present invention. The advantages of the present invention may be realized and obtained as particularly pointed out in the appended claims. As will be realized, the present invention is capable of other and different embodiments, and its several details are capable of modifications in various obvious respects, all without departing from the present invention. The description is to be regarded as illustrative in nature, and not as restrictive.

Gel coats are high performance resins, in particular unsaturated polyester (UPE) resins, that are applied to the outside of a product/article for aesthetics but also to provide resistance to weathering. Gel coats may be clear or colored. Colored gel coats typically contain a high percentage of fillers such as talc, calcium carbonate, titanium dioxide or other pigments.

The use of fumed silica in gel coats, especially in unsaturated polyester (UPE) resins, is an old and very well known technology. Precipitated silica has also been utilized from at least the early 1980's. In 1985, the J. M. Huber Corporation was granted a U.S. patent Nr. 4,497,918 for utilizing combinations of precipitated and fumed silica in thixotropic unsaturated polyester formulations. Similar marine gel coats are disclosed in US 200710001343.

Both fumed silica and standard precipitated silica have limitations when used in gel coat formulations for marine or other corrosive environments. Fumed silica tends to cause porosity in the cured gel coat. The presence of porosity can undermine the quality of corrosion resistant resins because porosity makes a coating susceptible to accelerated weathering and blistering when exposed to light, water, solvents, etc.. Standard precipitated silica can vastly reduce the presence of porosity, but can lead to a greater level of osmotic pressure and thus a faster rate of weathering.

Compared to precipitated silica, fumed silica is more efficient at adding viscosity, is more thixotropic, and provides better clarity. On the other hand advantages of precipitated silica compared to fumed silica include faster and shear independent dispersion, lower cost, better leveling of the coating or casting, and in some cases less viscosity drift. As consequence in many cases, a blend of fumed and precipitated silica is utilized to achieve the benefits of both silica types. This, however, is not an acceptable situation for manufacturers of gel coats because two different kinds of silica have to be purchased and stored, which causes the need of two different storing devices. In addition, it is still necessary to use at least partly fumed silica having a much higher price compared to precipitated silica.

Other measures that have been used to prevent blushing, in particular of watercrafts, include applying an initial clear gel coat composition to the watercraft mold surface followed by a pigmented and filled gel coat composition applied behind the clear coat, or applying a pigmented and filled gel coat composition to the watercraft mold surface and coating the finished demolded watercraft part (e.g., a hull) with an exterior automotive paint. Both these measures require extra time and materials, and introduce an additional required interface in the finished watercraft part.

In summary, therefore, it can be stated that there is a strong need for new gel coats suitable to reduce costs and to simplify the production process.

One problem underlying the present invention was to provide a new gel coat from which the above mentioned disadvantages of the gel coats of the state of the art are completely or at least partially eliminated. A further aim was to provide a process for preparing such gel coats.

It has now surprisingly been found by the inventors, that these problems can be solved by gel coating compositions as described herein and using, in particular, a precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of greater than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.

A first embodiment of the present invention are cured and uncured gel coat compositions comprising at least one precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.

The present invention also provides cured and uncured gel coats comprising precipitated silica which in addition to the above-stated parameters, independently of one another, have one or more of the following physicochemical parameters:

- A conductivity of less than or equal to 450 μS/cm
- A mean particle size of from 0.1 to 14 μm

The present invention further provides a process for preparing cured and uncured gel coats comprising at least one precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight

wherein the silica(s) is combined (e.g., mixed) with at least one unsaturated polyester resin.

The present invention also provides a process for preparing cured and uncured gel coats wherein the precipitated silica in addition to the above-stated parameters, independently of one another, have one or more of the following physicochemical parameters:

- A conductivity of less than or equal to 450 μS/cm
- A particle size of from 0.1 to 14 μm

The present invention further provides products/articles coated with the cured and uncured gel coats of the present invention, and methods for coating articles with invention gel coats. In particular, articles such as watercraft parts (hulls, etc.) comprising a gel coat of the present invention in its outermost layer which is exposed to the environment are preferred.

The gel coats of the present invention show several advantages compared to gel coats known in the prior art.

One important advantage is that the gel coats of the invention show excellent application performance without the need to use a mix of precipitated and fumed silica. In other words one of the key problems that has been solved is that it is now possible to use only one filler, i.e. the precipitated silica described above, or at least to reduce the amount of pyrogenic silica significantly and thus to reduce the cost of the formulation significantly.

A further advantage of the gel coats of the invention is their superior performance compared to conventional gel coats. The gel coats of the invention show, for example, an improved resistance to weathering and blistering when exposed to light, water, solvents, etc.. In addition, after exposure to water over an extended period of time no significant changes in gel coat color could be observed. This effect is particularly noticeable in dark colors.

Thus, the gel coating compositions of the invention may be produced with lower cost due to the new filler and simultaneously show improved application performances.

The terms gel coat(s), gel coating composition(s) and gel coat composition(s) are used synonymously herein. A gel coat according to the present invention comprises at least one resin, preferably prepromoted resin, more preferably a polyester, particular preferred an unsaturated polyester and may be clear or colored. In particular, preferred gel coats of the present invention are marine gel coats, especially marine gel coats used to coat watercrafts, very especially large watercrafts, that are immersed for long periods of time (e.g. for a week or more, a month or more, or even longer) into a corrosive environment such as salt or fresh water. Cured and uncured gel coats of the invention may comprise more than one batch of silica meeting the stated requirements, and may include further additives, including those disclosed in detail below. Those of ordinary skill know how to cure gel coat compositions, for example at room temperature and/or with heating. Thus, based on the present description, those of ordinary skill in the art can prepare the present gel coats in both cured and uncured form. As discussed herein, the invention gel coat(s), gel coating composition(s) and gel coat composition(s) include both cured and uncured forms of same.

In a preferred embodiment, the gel coats of the invention are colored gel coating compositions and comprise at least one precipitated silica having the following physico chemical properties:

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g, including 170, 190, 200, 210, and 230 m²/g,
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight, including more than 99 and 99.5% by weight,
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight, including less than or equal to 0.4, 0.2 and 0.1 % by weight.

Without being bound by any specific theory, the inventors are of the opinion that the superior weather resistance of the gel coats of the invention is caused by the precipitated silica used. In particular the high purity of the silica used, i.e. the high SiO₂ content and the low sodium oxide content compared to standard precipitated silica, may be at least in part responsible for the superior performance obtained. Thus, in a preferred embodiment of the invention the precipitated silica used have one or more of the following:

a SiO₂ content of more than or equal to 99.0 % by weight, more preferably between 99.0 and 99.95 % by weight, most preferably 99.0 to 99.9 % by weight and particular preferred 99.1 to 99.85 % by weight;

a Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight, more preferably of from 0.01 to 0.5 % by weight, even more preferably of from 0.1 to 0.40 % by weight, most preferably of from 0.01 to 0.30 % by weight, especially preferred 0.01 to 0.20 % by weight and very especially preferred 0.02 to 0.10 % by weight.

A parameter characterizing the porosity and thus the thickening properties of the precipitated silica used in the gel coats is the BET surface. The BET surface of the silica used in the gel coats of the invention is of from 150 to 250 m²/g, preferably 160 to 210 m²/g, more preferably 170 to 200 m²/g and especially preferred 170 to 195 m²/g.

The anti-blushing effect of the gel coating compositions of the present invention may be further improved if the overall salt content, i.e. not only the Na₂O content, of the precipitated silica used is reduced to a minimal amount. Some of the other

more typical salts include SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , and TiO_2 . The overall salt content is characterized by the conductivity of the precipitated silica. Consequently in another preferred embodiment the precipitated silica used in the gel coats of the present invention exhibit a conductivity of less than or equal to $450 \mu\text{S}/\text{cm}$, more preferably of less than or equal to $350 \mu\text{S}/\text{cm}$, even more preferably of from 0.1 to $250 \mu\text{S}/\text{cm}$, very preferably of from 1 to $150 \mu\text{S}/\text{cm}$, with especial preference of from 10 to $100 \mu\text{S}/\text{cm}$, with very especial preference of from 10 to $80 \mu\text{S}/\text{cm}$ and most preferably 10 to $50 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Another improvement of the gel coats of the invention may be achieved if the mean particle size of the precipitated silica used is in the preferred range of from 0.1 to $14 \mu\text{m}$. A small particle allows to produce a smooth surface of the coating and in addition may contribute to the scratch resistance of the coating. Preferred mean particle sizes include from 0.5 to $10 \mu\text{m}$, more preferably of from 1 to $9 \mu\text{m}$, very preferably of from 2 to $8.5 \mu\text{m}$, with especial preference of from 4 to $8.5 \mu\text{m}$.

The precipitated silica described also functions as thixotropic agents which when added to the gel coat composition generally will change the slope of its rheology curve, preferably without undesirably degrading the properties of the cured gel coat composition. In this regard, the amount of precipitated silica in the gel coats of the present invention is not specifically limited, and can be varied according to the results desired. Without being limiting, typical amounts include from 0.1 to $15 \text{ wt. } \%$, preferably 0.5 to $10 \text{ wt. } \%$, and more preferably 0.5 to $2.5 \text{ wt. } \%$ of the total weight of the gel coat composition, including $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$ and 15% as well as all values and subranges therebetween.

Precipitated silica products employed in the present invention include synthetic silicon dioxide materials prepared by the acidulation of an alkali metal silicate such as sodium silicate with an acidifier such as sulfuric acid under controlled reaction conditions. Precipitated silica differ from pyrogenic silica, also called fumed silica, which are well known in the art and are prepared by the hydrolysis

of silicon tetrachloride vapor in a flame of hydrogen and oxygen at elevated temperature. Pyrogenic silica are sold commercially under tradenames such as Cab-o-Sil® and Aerosil®.

A precipitated silica fulfilling useful in the gel coats of the invention is available on the market, e. g. the Sipernat® FPS-5 of Degussa® Corporation, Parsippany, NJ, USA.

Besides the precipitated silica described above, the gel coating compositions of the present invention may optionally comprise at least one inorganic and/or organic pigment. Representative pigments impart coloration (including white or black coloration) and opacity to the disclosed gel coat compositions, and usually are obtained in the form of a paste or other dispersion of the dry pigment in a compatible carrier, e.g., at about 15 to about 40 wt. % dry pigment solids based on the dispersion weight. The pigment dispersion may also contain wetting agents, dispersing agents, and inhibitors, in minor amounts. Suitable carrier resins include unsaturated polyester resins, saturated polyester resins, urethane diacrylates, acrylic silicones, or other carriers that will be familiar to those skilled in the art. The pigment dispersion may for example be prepared by adding the pigment and other ingredients to the carrier resin, then mixing in a grinding machine. Representative pigments include treated or untreated organic or inorganic pigments and mixtures thereof, such as titanium dioxide, carbon black, iron oxide black, phthalo blue, phthalo green, quinacridone magenta, LF orange, arylide red, quinacridone red, red oxide, quinacridone violet, LF primrose yellow, yellow oxide and other pigments that will be familiar to those skilled in the art. Suitable pigments are commercially available from a variety of suppliers including Ciba Specialty Chemicals, Sun Chemical, Clariant and Cabot Corp. The pigments are preferably used in an amount sufficient to provide an opaque cured coating at the desired thickness level, e.g., at pigment dispersion weights of about 1 to about 30 wt. %, about 5 to about 25 weight or about 5 to about 20 wt. % of the gel coat composition.

In addition, the gel coats may optionally comprise at least one other extender filler like clay, ground limestone, mica, talc, aluminum trihydrate, barium sulfate, standard precipitated silica, fumed silica and the like. Said extender fillers may also contribute to impart thixotrophy to the gel coats of the invention. Even though it has to be emphasized, that gel coating compositions of the invention comprising a precipitated silica having physico-chemical properties as disclosed above can be produced without additional extender fillers without a decrease in their performance, it is nevertheless possible to add such additional fillers if desired. These amounts of such fillers are not limited, although they are typically added in amounts of from about 5 to about 40 wt. % of the gel coat composition.

In case the gel coats of the invention are marine gel coating compositions, they preferably are sufficiently free of water-attackable (e.g., water-accessible and water-susceptible) extender filler so that the cured coating will not exhibit blushing after long-term immersion in water. Typical extender fillers in that case include chopped or milled fiberglass, talc, silicone dioxide, titanium dioxide, wollastonite, mica, alumina trihydrate, clay, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium carbonate, calcium sulfate, magnesium sulfate and barium sulfate. While small amounts of water-attackable extender filler may be tolerated, preferably no more than about 2 wt. %, and more preferably no more than about 1 wt. %, including no more than 0.8, 0.5, 0.3 and 0.1 wt. % water-attackable extender filler is employed in the gel coat composition.

A component of the gel coating compositions of the present invention is the high performance resin. Any variety of unsaturated polyester resins may be employed in the disclosed gel coat compositions. Representative unsaturated polyester resins are described in U.S. Pat. Nos. 4,742,121, 5,567,767, 5,571,863, 5,688,867, 5,777, 053, 5,874,503 and 6,063,864 and in PCT Published Application Nos. WO 94107674 A1, WO 00123495 A1 and WO 031101918A2. The polyester resin may be prepared from the condensation of one or more carboxylic acids (such as mono, di- or poly-functional unsaturated or saturated carboxylic acids) or their derivatives (such as acid anhydrides, C, alkyl esters,

etc.) with one or more alcohols (including mono-functional, di-functional and poly-functional alcohols). The carboxylic acid or derivative may for example be a mixture of an unsaturated carboxylic acid or derivative and a saturated carboxylic acid or derivative. The unsaturated carboxylic acids or their derivatives may for example have about 3 to about 12, about 3 to about 8, or about 4 to about 6 carbon atoms. Representative unsaturated carboxylic acids and their derivatives include maleic acid, fumaric acid, chloromaleic acid, itaconic acid, citraconic acid, methylene glutaric acid, mesaconic acid, acrylic acid, methacrylic acid, and esters or anhydrides thereof. Representative unsaturated carboxylic acids and their derivatives include maleic, fumaric acids, fumaric esters and anhydrides thereof. An unsaturated carboxylic acid or its derivative may for example be present in an amount from about 20 to about 90 mole percent, about 35 to about 75 mole percent, or about 50 to about 65 mole percent of the acids or acid derivatives used to make the unsaturated polyester resin. The saturated carboxylic acids and their derivatives may for example have from about 8 to about 18, about 8 to about 15, or about 8 to about 12 carbon atoms. Representative saturated carboxylic acids and their derivatives may be aromatic, aliphatic or a combination thereof, and include succinic acid, glutaric acid, dimethylglutaric acid, adipic acid, sebacic acid, pimelic acid, phthalic anhydride, o-phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, dihydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid or anhydride, tetrachlorophthalic acid, chlorendic acid or anhydride, dodecanedicarboxylic acids, nadic anhydride, cis-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid or anhydride, dimethyl-2,6-naphthenic dicarboxylate, dimethyl-2,6-naphthenic dicarboxylic acid, naphthenic dicarboxylic acid or anhydride and 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid. Other representative carboxylic acids include ethylhexanoic acid, propionic acid, trimellitic acid, benzoic acid, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and anhydrides thereof. Representative aromatic saturated carboxylic acids include o-phthalic acid, isophthalic acid and their derivatives. Representative aliphatic saturated carboxylic acids include 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid, hexahydrophthalic acid, adipic acid and their derivatives. The saturated carboxylic acids or their derivatives may for example be present in an amount

from about 10 to about 80 mole percent, about 25 to about 65 mole percent, or about 35 to about 50 mole percent of the acids or acid derivatives used to make the unsaturated polyester resin. Also, an aromatic carboxylic acid may for example be present in an amount from 0 to 100 percent, from 0 to about 50 percent, or from 0 to about 25 percent of the saturated acids or acid derivatives used to make the unsaturated polyester resin, and an aliphatic carboxylic acid may for example be present in an amount from 0 to 100 percent, from about 50 to 100 percent, or from about 75 to 100 percent of the saturated acids or acid derivatives used to make the unsaturated polyester resin.

Representative alcohols for use in making the unsaturated polyester resins include alkanediols and oxaalkanediols such as ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, propane-3-diol, 1,3-butylene glycol, butene-1,4-diol, hexane-1,6-diol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, cyclohexane-1,2-diol, 2,2-bis-(p-hydroxycyclohexyl)-propane, 5-norbornene-2,2-dimethylol, 2,3-norbornene diol, cyclohexane dimethanol, and the like. Alcohols having a neo-structure such as 1,2-propanediol, 2-methyl 1,3-propanediol, 2,2-dimethyl heptanediol, 2,2-dimethyl octanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (neopentylglycol), pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, trimethylol propane, di-trimethylol propane, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoate, and the like may be preferred. Monofunctional alcohols may also be used to prepare the unsaturated polyester resin. Representative monofunctional alcohols include benzyl alcohol, cyclohexanol, 2-ethylhexyl alcohol, 2-cyclohexyl ethanol, 2,2-dimethyl-1-propanol and lauryl alcohol. Where a monofunctional alcohol is used, the amount may for example be less than about 10 mole percent, or less than about 5 mole percent of the alcohols used to make the unsaturated polyester resin.

The unsaturated polyester resin may be prepared by esterification techniques that will be familiar to those skilled in the art, for example by using catalysts (e.g., esterification or transesterification catalysts) that will likewise be familiar to those

skilled in the art. The esterification process is typically carried out until the polyester attains an acid number corresponding to the desired molecular weight. For example, the final acid number may be from about 7 to about 30, the number average molecular weight (Mn) may be from about 800 to about 3600, and the weight average molecular weight (Mw) may be from about 1,300 to about 11,000. The acid number may be reduced by increasing the reaction temperature, carrying out the reaction for a longer period of time, or by adding an acid neutralizer as will be familiar to those skilled in the art.

The unsaturated polyester resin may also be formed by reacting an oligoester having a weight average molecular weight of about 200 to about 4000 with a diisocyanate and a hydroxyalkyl(meth)acrylate to provide a urethane acrylate having terminal vinyl groups, as described in the abovementioned U.S. patent application Ser. No. 101521,225. The urethane acrylate resin may be used as is, or in a mixture with another unsaturated polyester resin such as an aliphatic or aromatic unsaturated polyester resin.

While not limited, the unsaturated polyester resin may for example represent about 25 to about 94 wt. %, about 30 to about 89 wt. %, or about 40 to about 79 wt. % of the gel coat composition.

Beside of the components disclosed above the gel coats of the invention may comprise additional components which are described below.

Reactive diluents may be used. Representative examples include vinylbenzene(styrene monomer), methyl methacrylate (MMA), and non-hazardous air pollutant (non-HAPS) reactive diluents such as substituted styrenes (e.g., vinyltoluene, para-tertiary-butylstyrene, para-methylstyrene or divinylbenzene); mono-, di-, and poly-functional esters of unsaturated monofunctional acids (such as acrylic acid and methacrylic acid) with alcohols or polyols having from 1 to about 18 carbon atoms; and mono-, di-, and poly-functional esters of unsaturated monofunctional alcohols with carboxylic acids or

their derivatives having from 1 to about 18 carbon atoms. Other suitable reactive diluents include, for example, acrylates, methacrylates, phthalates such as diallyl phthalate; A triallylcyanurates; vinyl ethers; and the like. Representative acrylates and methacrylates include butanediol dimethacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, ethylene dimethacrylate (EGDMA), polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA), polypropylene glycol dimethacrylate (PPGDMA), trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA), tetramethylol propane trimethacrylate, dipropylene glycol dimethacrylate, isodecyl methacrylate, 1,3-butylene glycol dimethacrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA), 1,6 hexane diol dimethacrylate (HDODMA), trieththylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) and the acrylate counterparts thereof. Mixtures of reactive diluents may be used. Preferred reactive diluents include styrene, methyl methacrylate, vinyltoluene, para-tertiary-butylstyrene, para-methylstyrene, EGDMA, 2-HEMA and mixtures thereof. The reactive diluent may for example represent about 5 to about 50 wt. %, about 10 to about 45 wt. %, or about 20 to about 35 wt. % of the gel coat composition.

Another component that may be present is one or more promoters. Representative promoters for use in the gel coat compositions are electron donating species that help in the decomposition of an initiator or catalyst and facilitate or speed curing of the gel coat composition at relatively low temperatures, e.g., at temperatures of about 0 to about 30 °C. Representative promoters include metal compounds (e.g., cobalt, manganese, potassium, iron, vanadium, copper, and aluminum salts of organic acids); amines (e.g., dimethylaniline, diethylaniline, phenyl diethanolamine, dimethyl paratoluidine, and 2-aminopyridine); Lewis acids (e.g., boron fluoride dihydrate and ferric chloride); bases (e.g., tetramethyl ammonium hydroxide); quaternary ammonium salts (e.g., trimethyl benzyl ammonium chloride and tetrakisethylol phosphonium chloride); sulfur compounds (e.g., dodecyl mercaptan and 2-mercaptoethanol); dimethyl acetoacetamide; ethyl acetoacetate; methyl acetoacetate and mixtures thereof. For example, cobalt salts of organic acids may be used to facilitate the

low temperature decomposition of peroxide catalysts and cure of the disclosed gel coat compositions. Preferred promoters include cobalt octanoate, potassium octanoate, dimethyl acetoacetamide, ethyl acetoacetate, methyl acetoacetate and mixtures thereof. The promoters typically are used in an amount of about 0.05 to about 3 wt. %, or about 0.05 to about 2 wt. % of the gel coat composition.

Another component that may be present is one or more inhibitors. Inhibitors help prolong or maintain shelf life for the uncured gel coat composition and include free-radical inhibitors or scavengers such as quinones (e.g., hydroquinone (HQ), toluhydroquinone (THQ), mono-tertiarybutyl hydroquinone (MTBHQ), di tertiarybutyl hydroquinone (DTBHQ), naphthaquinone (NQ), and monomethyl ether hydroquinone (MEHQ)), butylated hydroxy toluene (BHT), tertiary butyl catechol (TBC), and the like. The inhibitor amount may for example be from about 0.01 to about 0.5 wt. %, from about 0.01 to about 0.3 wt. %, or from about 0.01 to about 0.1 wt. % of the gel coat composition.

The gel coat composition may also include other adjuvants that will be familiar to those skilled in the art, including suppressants, surface tension agents, air release agents, initiators and catalysts. Suppressants may reduce volatile organic emissions, and include materials described in the above-mentioned U.S. Pat. No. 5,874,503. When employed, the suppressant amount may for example be up to about 2 wt. %, up to about 1.5 wt. %, or from about 0.1 to about 1 wt. % of the gel coat composition.

Surface tension agents may be added to lower surface tension at the surface of the cured gel coat, and include silicones such as dimethyl silicones, liquid condensation products of dimethylsilane diol, methyl hydrogen polysiloxanes, liquid condensation products of methyl hydrogen silane diols, dimethylsilicones, aminopropyltriethoxysilane and methyl hydrogen polysiloxanes, and fluorocarbon surfactants such as fluorinated potassium alkyl carboxylates, fluorinated alkyl quaternary ammonium iodides, ammonium perfluoroalkyl carboxylates, fluorinated alkyl polyoxyethylene ethanols, fluorinated alkyl alkoxyates,

fluorinated alkyl esters, and ammonium perfluoroalkyl sulfonates. Representative commercially available surface tension agents include BYK-306™ silicone surfactant (from BYK-Chemie USA, Inc.), DC100 and DC200 silicone surfactants (from Dow Corning Co.), the MODAFO series of additives (from Solutia, Inc) and SF-69 and SF-99 silicone surfactants (from GE Silicones Co.). When employed, the surface tension agent amount may for example be up to about 1 wt. %, or from about 0.01 to about 0.5 wt. % of the gel coat composition.

Another component that may be present is one or more air release agents. Air release agents may assist in curing the gel coat composition without entrapping air and thereby causing weakness or porosity. Typical air release agents include silicone or non-silicone materials including silicone defoamers, acrylic polymers, hydrophobic solids, and mineral oil based paraffin waxes. Commercially available air release agents include BYK-066, BYK-077, BYK-500, BYK-501, BYK-515, and BYK-555 defoamers (from BYK-Chemie USA, Inc.). When used, the air release agent amount may for example be up to about 1.5 wt. %, up to about 1 wt. %, or from about 0.1 to about 0.5 wt. % of the gel coat composition.

Initiators or catalysts may be added to the gel coat composition at the time of application to a mold surface or may be latent initiators or catalysts that may be included in the gel coat composition as supplied to the end user and are activated during the application process. Representative initiators or catalysts include free-radical catalysts such as peroxide catalysts (e.g., benzoyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, cumene hydroperoxide, and the like), azoalkane catalysts and commercially available initiators or catalysts such as Luperox™ DDM9 and DHD9 catalyst (from Arkema), HIGH POINT™ 90 catalyst (from Chemtura) and CADOX™ L50a catalyst (from Akzo Nobel). Representative radiation-activated or heat-activated initiators or catalysts include IRGACURE™ 819 initiator (from Ciba Specialty Chemicals) and cumene hydroperoxide. When used, the initiator or catalyst amount may for example be about 0.5 to about 3 wt. %, about 1 to about 2.5 wt. %, or about 1.2 to about and 2 wt. % of the unsaturated polyester resin weight.

The gel coats of the present invention may be produced by combining at least one silica having

- A BET surface of from 150 to 210 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight

with at least one unsaturated polyester resin. The precipitated silica may in addition have one or more of the following physicochemical parameters:

- A conductivity of less than or equal to 450 μS/cm
- A particle size of from 0.1 to 14 μm

In a preferred embodiment the invention gel coat composition may be prepared for example by blending the unsaturated polyester resin with suitable precipitated silica and the remaining ingredients in any convenient order. The suitable precipitated silica may be a commercial product, e.g. Sipernat[®] FPS-5 of Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA or may be obtained by adjusting the Na₂O content, salt content, etc. of commercial precipitated silica like Sipernat[®] 22 LS Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA. Adjustment of the salt content may be achieved for example by an elongated or an more effective washing operation.

If desired, some or all of the reactive diluents may be added at the completion of blending to yield a mixture having a preferred viscosity (e.g., a viscosity of about 2,000 to about 10,000 centipoise, about 3,000 to about 8,000 centipoise, or about 3,500 to about 5,000 centipoise as measured using a BROOKFIELD viscometer from Brookfield Engineering Laboratories and Spindle No. 4 at 25' C.). The promoter amount may be adjusted or inhibitors may be added or adjusted to obtain a gel coat composition having a desired gel and cure time. The gel coat composition may also be prepared by mixing a pigment (e.g., a pigment dispersion) with a conventional clear gel coat composition without also adding a deleterious amount of extender filler.

The present invention further provides products/articles coated with the gel coats of the present invention. Coating can be partial or complete. In particular articles comprising a gel coat of the present invention in its outermost layer which is exposed to the environment are preferred. Particularly preferred are watercraft hulls coated with a gel coat according to the invention.

The products/articles to be coated include molded articles made of plastic or other materials. In particular the coated, molded articles, optionally fiber-reinforced, are typically made by spreading a gel coat composition over the surface of a mold having a surface corresponding to the article in negative relief. After cure, the gel coat composition becomes the outermost layer of the molded article and will become exposed to the environment. The gel coat composition is spread across the mold surface by any one of a number of techniques (e.g., brushing, hand lay-up, or spraying) and usually as a relatively thick layer, e.g., up to about a 0.8 mm thick wet coating. After the gel coat composition is applied to the mold surface, it is at least partially cured. A strengthening plastic support, optionally fiber-reinforced, can then be applied behind the partially or fully cured gel coat composition using any one of a number of techniques (e.g., by brushing, hand lay-up, or spraying for open mold processes, or by casting for closed mold processes), and the resulting laminate structure is cured and demolded. Curing can be promoted through the use of free radical polymerization initiators.

The gel coat layer ensures weather and wear resistance, and if the molded article is fiber-reinforced, can also help mask the fiber reinforcement pattern which may show through the gel coat due to inherent resin shrinkage that occurs around the fibers during cure.

The gel coat composition may be applied to a mold surface in one or more layers and at least partially cured using techniques that will be familiar to those skilled in the art, layer by layer if desired, including the above-mentioned open mold or closed mold processes. The layer or layers of the gel coat composition may each for example have a wet thickness of about 0.05 to about 0.8 mm.

A variety of strengthening plastic support materials may be formed behind the gel coat composition in one or more layers using techniques that will be familiar to those skilled in the art. Representative strengthening plastic support materials include fiber-reinforced plastics (made e.g., using fiberglass cloth or fiberglass roving), carbon fiber composites, reinforced or unreinforced surface molding compounds and other reinforced or unreinforced plastics such as reinforced polyesters or reinforced epoxies. The strengthening plastic support overall thickness before cure may for example be about 5 mm to about 125 mm.

If desired, one or more intervening layers such as a barrier coat, skin coat or print blocker may be applied between the gel coat composition and the strengthening plastic support. Suitable intervening layer materials will be familiar to those skilled in the art, and include vinyl esters, polyesters and epoxy resins. The wet thickness of such intervening layers will also be familiar to those skilled in the art, and may for example be about 0.1 to about 3 mm.

Typical examples for products/articles coated with the gel coats of the invention comprise parts for boats, wind mills, swimming pools, tub and shower, sanitary ware, tanks, housing, corrosion resistant applications such as pipes, tanks, ducts, fume stacks, build panels, ships, e.g. Coast Guard Ships, electrical parts, aircraft and electronical components and other parts subjected light, water, solvents or high temperatures, automotive and application appearance parts and the like. Particular preferred are products/articles exposed to water. Very particular preferred are products/articles exposed to water for a very long time, e.g. at least one week, without interruption.

The following examples illustrate the invention and are not to be construed as limiting the scope thereof.

EXAMPLES

The reaction conditions and the physical/chemical data of the precipitated silica used in the gel coats of the invention are determined by the following methods:

Determination of the BET surface

The BET surface is measured following ISO 9277. The procedure is used to determine the specific N₂ surface area of silicas and silicates according to the BET procedure. With the method described here the measured value is determined by cryogenic adsorption of nitrogen at well defined partial pressures. The analysis is accomplished as multipoint determination and shows in the partial pressure range (p/p_0) of 0.05-0.2 with measuring of altogether 5 points a linear behaviour.

Determination of DBP

The determination of the n-dibutylphthalate (DBP) absorption number is carried out using a DBP absorptometer following DIN 53601. It is used to judge the liquid adsorptive capacity of silicic acids and silicates.

For the determination a certain amount of silicic acid or silicate is introduced into the mixing chamber (kneader) of the absorptometer (Brabender Plastograph PL 3 S, Brabender Company, Duisburg). Under constant mixing DBP is added with a constant dosing rate of 4 ml/min (Electrical piston buret for the constant feeding of DBP with a counter mechanism (ml); Methrom 665). The rotational speed of the rotor blades is 125 rpm. At the beginning the measured torque is very low but towards the maximum of the liquid adsorption capacity of the sample it increases tremendously. By reaching a torque of 0.6 Nm the mixer as well as the DBP feeding are switched off by an electrical contact. Then the consumption of DBP in ml is read off from the counter mechanism of the buret. The result is given in g/100 g and is additionally corrected by the moisture content.

$$\text{DBP number [g/100g]} = \frac{V \times D \times 100}{E} + d$$

- V = DBP consumption in ml
- D = Density of DBP (1,047 g/ml)
- E = Sample weight in g (usually 12.5 g)
- d = moisture correction in g/100 g

The moisture correction d is determined by means of the correction table. The Loss on drying is determined according to the method described in this document. The result is given without decimal place referred to the dried material.

Correction Table:

Loss on drying [%]	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determination of the Loss on Drying (LOD)

Following ISO 787-2 the loss on drying is determined in silicas and silicates.

A weighing bottle with the stopper removed is heated in the oven at 105°C for at least 1 h. After cooling in the dessicator and inserting the stopper it is weighed (at least) to the nearest 0.01 g on a precision balance. 10 + 1 g of the sample are spread in a uniform layer on the bottom of the weighing bottle. The stopper is inserted again and the filled weighing bottle is weighed with a accuracy of 0.01 g (m_{sp}). The weighing bottle is opened cautiously and heated with the stopper (removed) in the oven at 105 + 2°C for 2 h. Thereafter the weighing bottle is slowly closed with the stopper and allow to coolin a dessicator. The weighing bottle is weighed with an accuracy of 0.01 g (m_{LOD}). The test result is given with 1 decimal place; values of as less than 0.1% are reported as "< 0.1".

$$LOD \text{ in } [\%] = \frac{(m_{sp} - m_{LOD}) \times 10}{m_{sp}}$$

m_{sp} = weight of original sample [g]

m_{LOD} = weight of residue after loss on drying [g]

Determination of Loss On Ignition (LOI)

1 g of silica original sample material is weighed accurately (m_{sp}) in a tared platinum crucible and is heated at 1000 °C for 2 h. After cooling down in a desiccator in presence of P_2O_5 the crucible was weighed again. The weight after loss on ignition (m_{LOI}) was calculated.

The loss of ignition (LOI) is given by the equation:

$$LOI \text{ in } [\%] = \frac{m_{sp} - m_{LOI}}{m_{sp}} \times 100$$

m_{sp} = weight of original sample [g]

m_{LOI} = weight of sample after loss on ignition [g]

Determination loss on ignition and of the SiO_2 content

1 g of silica original sample material is weighed accurately (m_{sp}) in a tared platinum crucible and is heated at 1000 °C for 2 h. After cooling down in a desiccator in presence of P_2O_5 the crucible was weighed again. The weight after loss on ignition (m_{GV}) was calculated.

The residue after ignition was wetted with de-ionized water, 2 ml $HClO_4$ (70% p.a.) and 25 ml HF (40% p.a.) were added. The sample is slowly heated until strong formation of smoke will be observed. Further 2 ml HF were added and the sample is dried off again. The residue is heated at 1000 °C for 1 h. After cooling down in a desiccator in presence of P_2O_5 the residue is weighed (m_{HF}).

The SiO₂ content is given by the equation:

$$LOI \text{ in } [\%] = \frac{m_{GV} - m_{sp}}{m_{sp}} \times 100$$

$$SiO_2 \text{ content in } [\%] = \frac{m_{GV} - m_{HF}}{m_{GV}} \times 100$$

m_{sp} = weight of original sample [g]

m_{GV} = weight of sample after loss on ignition [g]

m_{HF} = weight of sample after treatment with HF [g]

Determination of the Na₂O content

The Na₂O content is measured by a flame atomic adsorption spectrometer.

3.0 g of the original sample are weighed accurately in a platinum cup. The sample is wetted with de-ionized water, 5 ml sulphuric acid (1:1) and 25 ml hydrofluoric acid were added. The sample is slowly heated until strong formation of smoke will be observed. In the case that residual organic material as dark residue is still observed, the sample is after-treated with H₂O₂. The residue is then diluted with de-ionized water and dissolved. The solution is filled up to 50 ml in a graduated sample-tube.

0.2 ml of this solution are transferred into a second tube, added with 2.5 ml CsCl solution (w(Cs) = 10%) and filled up to 50 ml with de-ionized water.

Further solutions with Na content of 0.1 mg/l, 0.2 mg/l and 0.3 mg/l and a blank solution were produced for calibration.

All solutions were measured by flame atomic adsorption spectroscopy at wavelength 589 nm.

The result of this measurement is the Na content in the measurement solution.

The Na₂O content is given by the equation:

$$Na_2O \text{ content in } [\%] = \frac{c_{Na} \times V_{sp} \times D_F \times 1.348}{\left(W - \frac{LOI}{100} \times W\right) \times 1000} \times 100$$

c_{Na} = Na content measured in the measurement solution [mg/l]

V_{sp} = Volume [l] = 0.05

D_F = Dilution factor = 250

W = weighted sample [g]

LOI = Loss on ignition [%]

1.348 = stoichiometric factor (Na→Na₂O)

Determination of the Conductivity

Following ISO 787-14 the method is used to determine the electrical resistivity of aqueous silica suspensions and extracts, respectively.

With appropriate amounts of the sample and distilled water a suspension with a content of 5 % (m/m) is produced. Then the temperature of the suspension is adjusted to 21 °C in a thermostat and the electrical conductivity is measured by means of a conductometer (Metrohm conductometer 660 or LF 530, WTW) and a conductivity cell (Metrohm, modell 6.0908.110).

15 g of the sample being investigated and 285 g of de-ionized water are weighted into a previously tared beaker by means of a precision balance. The suspension in the beaker is stirred thoroughly, covered by a watch glass for 5 minutes (± 10 sec) at room temperature by means of a magnetic stirrer with bar. Approximately 40 ml of the suspension are transferred into a 50 ml beaker and allowed to adjust at 21 ± 0.5 °C in a thermostate. The reference temperature 21 °C is also to adjust at the conductometer.

Another 40 ml of the suspension are given in a second 50 ml beaker and the conductivity cell is prerinse with the suspension by repeated dipping into this

suspension. Then the conductivity cell is immersed into the measuring suspension adjusted to $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$. The measuring value read from the conductivity meter corresponds with the electric conductance of the suspension at 21°C .

The result of the determination is the electrical conductivity in $\mu\text{S}/\text{cm}$ of a 5 % suspension (m/m) referring to a temperature of 21°C . The result is rounded to 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ if the conductivity is $\geq 200 \mu\text{S}/\text{cm}$. If the conductivity is $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ it is rounded to 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Determination of the mean particle size

The mean particle size is measured following ISO 13320-1. The given testing procedure describes the measurement of particle size distributions of silicas and silicates between 0.04 and 2500 μm by means of laser diffraction. The application of Laser diffraction using the Fraunhofer model for the determination of particle sizes is based upon the phenomenon that particles scatter light with different intensity pattern in all directions. The scattering depends on the particle size. The smaller the particles the higher the scattering angles.

The sample being investigated is to be sieved by means of a 500 μm sieve before measurement. This is valid for milled product, respectively products without matters $> 500 \mu\text{m}$.

To turn on of the Coulter LS 230 (Coulter Particle Size Analyzer, LS 230, Fa. Beckman-Coulter with Small Volume Module Plus – SVM and Ultrasonic Processor Sonic Vibra Cell, Model VC 70 T) see the manufacturer recommendations in the instrument manual. The instrument adjustment and offset measurement is done automatically. If the "enter sample" info appears the sieved sample is given into the dispersion fluid by means of a spatula until the following concentrations are reached:

Measurement without PIDS: Measuring concentration 10 % $\pm 2\%$

Thereafter the dispersion is pumped through the respective module before measurement for 1 minute and is ultrasonicated for a further minute under the following conditions:

Ultrasonic performance: 25 Watt (Amplitude about 70 %, has to be corrected during the procedure if necessary)
 Timer: 1 minute
 Pump performance: 75 %

Then the measurement of the particle size distribution starts.

The mean value or further particle size values may be reported individually with one decimal place. In case of milled products the values after ultrasonication are reported (SVM-Module: after 1 min. ultrasonication).

Determination of the Tapped Density

Following ISO 787-11 the method is used to determine the tapped density and tamped volume of pigments and fillers.

A tapping volumeter with revolution counter and stroke: (3 ± 0.1) mm as well as having a speed: (250 ± 15) rpm (Engelsmann, Ludwigshafen, STAV 2003) is used. The test material being examined is used without having been sieved before. Defined amounts of the sample are weighed in a graduated cylinder and subjected to 1250 tapping operations. During this process the test material is gradually densified. The result of the method is the tapped density of the sample [g/l]. The tapped density $D(t)$ is given by the equation

$$D(t) = \frac{1000 \cdot m}{V}$$

whereas

$D(t)$	tapped density of the test material	[g/l]
V	volume after tamping	[ml]
m	sample mass	

Example 1

In order to compare cured unsaturated polyester gel coat samples according to the invention with an identical formulation comprising standard precipitated silica, navy blue unsaturated polyester gel coat formulations were prepared as described below.

The precipitated silica Sipernat[®] FPS-5 supplied by Degussa[®] GmbH was used to prepare a gel coat formulation according to the invention. The comparison examples comprise two other precipitated silica products typically used in unsaturated polyester gel coats: Sipernat[®] 22LS supplied by Degussa[®] GmbH and Zeothix[®] 265 supplied by Huber Engineered Materials. Zeothix 265[®] represents a precipitated silica as claimed and used in US 4,497,918 and thus allows a direct comparison between the gel coats according to the invention and gel coats according to US 4,497,918. The properties of the precipitated silica used are summarized in the Table below.

Table-1: Analytical Data

Example	Silica	Particle Size (μm)	DBP (g/100g)	BET (m ² /g)	Tapped Density (g/L)	SiO ₂ (wt-%)	Na ₂ O (wt-%)	Conductivity (μS/cm)
I-1	Sipernat [®] FPS-5	8.3	275	188	80	99.8	0.08	39
C-1	Sipernat [®] 22LS	11.6	269	159	92	99.4	0.6	654
C-2	Zeothix [®] 265	3.6	255	161	84	98.2	1.5	531

For preparation of the gel coating composition Ashland Aropol S570, an Isophthalic NeoPentylGlycol (ISO NPG) UPE resin, manufactured by Ashland Distribution Co. & Ashland Specialty Chemicals Co., Columbus, OH, USA, was utilized as the base resin. The polyester polymer was dissolved in 28 wt-% styrene, a reactive diluent. No additional styrene was added to the gel coat. 0.15 wt-% of BYK[®] A555, manufactured by BYK[®]-Chemie GmbH, Wesel, Germany, a

de-aeration agent, was added and mixed with a glass rod prior to silica dispersion. Silica was dispersed with a 50 millimeter cowles blade by a Dispermat at 5000 RPM for 10 minutes. Silica was loaded at 4.50 wt-% level. The pigment dispersion was added to the resin after the dispersion of the silica and dispersed at 3000 RPM for 5 minutes with a 50 mm cowles blade. The pigment dispersion used was Polytrend[®] 850-7240 Phthalo Blue RS, manufactured by Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA, and it was loaded at a 10.0 wt-% level. The final additive included in the gel coat formulation was the Cobalt promoter, 12% Cobalt Catalyst 510, manufactured by OMG[®], Westlake, OH, USA. The Cobalt was dispersed by a 50 mm cowles blade at 1000 RPM for 1.0 minute. After the addition of all additives, a final styrene level of 23.8 wt-% resulted in the gel coat. In Table 2 an overview of all ingredients is provided:

Table-2 Summary of the gel coat formulation used for each sample.

Material	Weight %
Ashland Aropol S570 Resin	85.225 (72% Polymer, 28% Styrene)
Precipitated Silica	4.500
Polytrend [®] 850 Phthalo Blue RS	10.000
12% Cobalt Catalyst 510	0.125
BYK A555	0.150
Total	100

Example 2

To compare the rheological properties of the gel coat formulation of the invention (I-1) with gel coat formulations according to the state of the art (C-1 and C-2), the rheological data for each gel coat sample prepared as described in Table-2 were measured as follows:

A Brookfield DV II+ ProViscometer and RV spindles #3 or #4, depending on sample viscosity, were utilized. Viscosity readings were recorded at 2 and 20 RPM. The thixotropic index was calculated as the ratio of the viscosity at 2 RPM to that of 20 RPM. The initial viscosity and thixotropic values are detailed in

Table-3. Sipernat[®] FPS-5 used as thickening filler in inventive formulation I-1 surpassed the performance of the other two silica Sipernat[®] 22LS and Zeothix[®] 265 used in non inventive examples C-1 and C-2 in thickening ability and thixotropic index. This is remarkable because Sipernat[®] 22LS and Zeothix[®] 265 are well known by the industry to be effective thixotropes in unsaturated polyester gel coats. Table 3 below provides a summary of the experimental results.

Table-3: Initial Viscosity of the Navy Blue Gel Coat Formulations

Example	Silica	Viscosity (cp) @ 2 RPM	Viscosity (cp) @ 20 RPM	Thixotropic Index
I-1	Sipernat [®] FPS-5	12550	3400	3.69
C-1	Sipernat [®] 22LS	9900	2890	3.43
C-2	Zeothix [®] 265	10850	3045	3.56

Example 3

To test the color retention gel coated laminates were produced with the gel coat formulation presented in Table-2. For this Norox[®] MEKP-9H, a methylethyl ketone peroxide (MEKP) initiator, manufactured by NORAC[®], INC., Azusa, CA, USA, was used to cure the gel coat. 1.25 wt-% MEKP was added to the gel coat and stirred in by hand. The initiated gel coat was then applied over a 12" by 12" glass plate by a draw down bar at a thickness of 25 mils (0.6350 mm). The plate was treated with Axel XTEND[™] 818, manufactured by AXEL Plastic Research Laboratories, INC., Woodside, NY, USA, release agent. After curing for 90 minutes at room temperature, the gel coat was backed up with fiber reinforced polyester laminate. Four layers of 1.5 ounce glass mat saturated with Ashland M625-2, a general purpose Orthophthalic laminate resin, were hand layed behind the gel coat. The laminate resin was cured with Norox[®] MEKP-9 initiator and allowed to cure at room temperature for 24 hours and then post cured for 4 hours at 60°C. After curing, each plate was cut into four 100 mm by 150 mm sized pieces.

One 100 mm by 150 mm of said sample plates, for each silica tested, was kept as a standard. The other three plates were used to test color retention after water exposure. A BYK Gardner Color-View was used to determine the CIE L^* , a^* , b^* color space of each sample plate. CIE L^* , a^* , b^* is an international color scale recommended by CIE (Commission International d'Eclairage) in 1976. L^* represents lightness, a^* represents the red/green region, and b^* represents the yellow/blue region. CIE L^* , a^* , and b^* are often just used by the informal abbreviation *Lab*. Plates were measured for their initial color value prior to being tested for their color retention. Four initial color values were taken and the average *Lab* values measured. Once their initial color values were recorded the three sample plates used for testing color retention had a 5 inch polyvinylchloride (PVC) pipe attached to the plate, on the gel coat side, using silicone rubber. The silicone rubber was allowed to dry for 48 hours. After the silicone rubber dried, 100 mL of de-ionized water was added to each PVC pipe, therefore only the gel coat was in contact with water. The contact area between the water and gel coat was a 50 mm diameter circle. The sample plates were then placed in a 65 degree Celsius oven. After seven days of elevated temperature, one sample plate, for each silica tested, was pulled to record the change in color. After fourteen days of the color retention test, the remaining plates were pulled and tested for the change in color. The delta E^* value was calculated for each sample plate after both seven and fourteen days. Delta E^* is the total color difference between samples. Delta E^* is equal the square root of the sum of the delta L^* , delta a^* , and delta b^* values squared.

The delta E value indicates a shift in color, and the smaller the delta E the lower the shift in color, or the better a sample can retain color. Typically, it is difficult the human eye to see a difference in color if the delta E is below three. Detailed in Tables 4 to 9 are the initial color coordinates, aged color coordinates, and the delta E . The inventive gel coat I-1 including Sipernat[®] FPS-5 displayed substantial improvement in color retention versus the no inventive examples C-1 and C2 comprising precipitated silica currently utilized as thixotropes in unsaturated polyester. The differences in delta E are summarized in Table 10 for seven and fourteen days respectively.

Table-4:

Colorometer results of gel coat formulation I-1 containing Sipernat® FPS-5 after 7 days water exposure:

Data Type	L*	b*	b*
Initial Color	4.0177	9.2978	-21.5712
Day 7 Color	5.0657	9.9985	-22.5087

Delta E* Value: **1.5710**

Table-5:

Colorometer results of gel coat formulation I-1 containing Sipernat® FPS-5 after 14 days water exposure:

Data Type	L*	a*	b*
Initial Color	3.9547*	9.3453*	-21.4973*
Day 14 Color 1	4.4697*	10.0436*	-23.0816*

Delta E* Value: **1.8084***

*average of two separate panels

Table-6:

Colorometer results of gel coat formulation C-1 containing Sipernat® 22LS after 7 days water exposure:

Data Type	L*	a*	b*
Initial Color	3.8676	9.2527	-21.6003
Day 7 Color	5.2033	10.2140	-24.3995

Delta E* Value: **3.2471**

Table-7:

Colorometer results of gel coat formulation C-1 containing Sipernat® 22LS after 14 days water exposure:

Data Type	L*	a*	b*
Initial Color	3.8917*	9.3128*	-21.4219*
Day 14 Color 1	5.1986*	10.2524*	-24.6845*

Delta E* Value: **3.6385***

*average of two separate panels

Table-8:

Colorometer results of gel coat formulation C-2 containing Zeothix 265® after 7 days water exposure:

Data Type	L*	a*	b*
Initial Color	3.9976	9.7336	-22.3296
Day 7 Color	5.5198	11.0182	-26.0652

Delta E* Value: **4.2335**

Table-9:

Colorometer results of gel coat formulation C-2 containing Zeothix 265® after 14 days water exposure:

Data Type	L*	a*	b*
Initial Color	4.0745*	9.7408*	-22.5727*
Day 14 Color 1	5.5591*	11.0528*	-26.4257*

Delta E* Value: **4.3326**

*average of two separate panels

Table-10: Summary of the Colorometer Results:

Example	Delta E* after 7 days	Delta E* after 14 days
I-1	1.5710	1.8084
C-1	3.2471	3.6385
C-2	4.2335	4.3326

The analysis of the color retention of the gel coating formulations I-1, C-1 and C-2 over time while being exposed to de-ionized water, reveals significant differences in their performance. Table 10 confirms, that the gel coat according to the invention exhibits a very good color retention after 7 days as well as after 14 days. The loss of color retention observed is less than half of that measured by comparison examples C-1 and C-2. This extraordinary improvement was achieved by using a precipitated silica according to the present invention. The gel coats of the invention thus fulfill the objects of the invention, even when using only one precipitated silica instead of a mixture of precipitated silica and pyrogenic silica. As confirmed by example 2, the rheological properties are also

excellent, thus use of a pyrogenic silica in addition to precipitated silica is no longer necessary.

The above written description of the invention provides a manner and process of making and using it such that any person skilled in this art is enabled to make and use the same, this enablement being provided in particular for the subject matter of the appended claims, which make up a part of the original description and including a gel coat composition comprising at least one precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.

As used herein, the phrases "selected from the group consisting of," "chosen from," and the like include mixtures of the specified materials. Terms such as "contain(s)" and the like as used herein are open terms meaning 'including at least' unless otherwise specifically noted.

All references, patents, applications, tests, standards, documents, publications, brochures, texts, articles, etc. mentioned herein are incorporated herein by reference. Where a numerical limit or range is stated, the endpoints are included. Also, all values and subranges within a numerical limit or range are specifically included as if explicitly written out.

The above description is presented to enable a person skilled in the art to make and use the invention, and is provided in the context of a particular application and its requirements. Various modifications to the preferred embodiments will be readily apparent to those skilled in the art, and the generic principles defined herein may be applied to other embodiments and applications without departing from the spirit and scope of the invention. Thus, this invention is not intended to be limited to the embodiments shown, but is to be accorded the widest scope consistent with the principles and features disclosed herein. In this regard, certain embodiments within the invention may not show every benefit of the invention, considered broadly.

Claims

1. A cured or uncured gel coat composition comprising at least one resin and 0.1 to 15 wt %, based on the total weight of the composition, of at least one precipitated silica having
 - A BET surface of from 150 to 250 m²/g
 - A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
 - A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.
2. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a conductivity of less than or equal to 450 μS/cm.
3. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a mean particle size of from 0.1 to 14 μm.
4. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a BET surface of from 170 to 200 m²/g.
5. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a SiO₂ content of from 99.0 to 99.9 % by weight.
6. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a Na₂O content of from 0.01 to 0.5 % by weight.
7. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a conductivity of from 1 to 150 μS/cm.
8. A gel coat composition according to claim 1, wherein the at least one precipitated silica has a mean particle size of from 2 to 8.5 μm.

9. An uncured gel coat composition according to claim 1 comprising at least one unsaturated polyester resin.
10. An uncured gel coat composition according to claim 1, comprising at least one unsaturated polyester resin having a weight average molecular weight of 1,300 to 110,000.
11. A gel coat composition according to claim 1, further comprising at least one inorganic pigment and/or at least one organic pigment.
12. A gel coat composition according to claim 1, wherein said resin is cured.
13. A cured gel coat composition according to claim 1, comprising at least one polyester resin.
14. A process for preparing a gel coat composition according to claim 1, comprising combining said at least one silica with at least one unsaturated polyester resin to form a gel coat composition, followed by optionally curing said composition.
15. A process for preparing a gel coat composition according to claim 14, comprising curing said composition.
16. A process for preparing a gel coat composition according to claim 15, comprising applying said gel coat composition to an article, followed by curing.
17. A process for preparing a gel coat composition according to claim 16, wherein the article is selected from the group consisting of watercrafts, wind mills, swimming pools, tubs, showers, sanitary ware, tanks, pipes, tanks, ducts, fume stacks, build panels, ships, electrical parts, aircraft components, and electronic components.

18. An article coated with a gel coat composition according to claim 1.
19. An article according to claim 18, wherein said gel coat composition is cured.
20. An article according to claim 19, wherein said article is fiber-reinforced.
21. An article according to claim 19, wherein the article is selected from the group consisting of watercrafts, wind mills, swimming pools, tubs, showers, sanitary ware, tanks, pipes, tanks, ducts, fume stacks, build panels, ships, electrical parts, aircraft components, and electronic components.
22. An article according to claim 19, wherein the gel coat comprises a polyester resin and wherein the article is a watercraft hull.

Abstract

New gel coat composition, in particular new marine gel coat compositions, a process for their manufacture as well as their use to coat surfaces of articles exposed to light, water and solvents. The gel coats incorporate a precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.