

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 105**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C08K 5/55 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2010 E 10727716 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2445975**

54 Título: **Procedimiento de curado de una composición de revestimiento que comprende un compuesto curable por radicales y un complejo de organoborano-amina**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 220927 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GUTOWSKI, KEITH E.;
OHRBOM, WALTER H.;
CRANFILL, DAVID y
CAMPBELL, DONALD H.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 437 105 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de curado de una composición de revestimiento que comprende un compuesto curable por radicales y un complejo de organoborano-amina

Antecedentes de la invención

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento para curar una composición de revestimiento que incluye un compuesto polimerizable por radicales y un complejo de organoborano-amina. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para formar *in situ* un agente descomplejante para descomplejar el complejo de organoborano-amina e iniciar la polimerización del compuesto polimerizable por radicales.

10 2. Descripción de la técnica relacionada

El acabado y refinado para automoción es una industria cada vez mayor en Estados Unidos y otros países debido a que se produce cada vez un número mayor de vehículos. Típicamente, los revestimientos de acabado para automoción en la fabricación de equipos originales (OEM) y revestimientos de automoción para refinado después de la comercialización se forman a partir de composiciones de una parte o dos partes que requieren mezclado físico de dos fases condensadas. Este mezclado típicamente limita el control del curado, aumenta los tiempos de curado y hace que la aplicación de las composiciones de revestimiento a formas complejas y superficies secuestradas sea difícil.

Por este motivo, ha surgido un interés por usar una tecnología de curado rápido, tal como curado por UV y tecnología de haz de electrones, en los revestimientos de acabado y refinado en automoción. Estas tecnologías utilizan electrones libres, ya sea en forma de radicales formados por luz UV o como electrones formados a partir de haces de electrones, para polimerizar y curar las composiciones de revestimiento. Estas tecnologías minimizan los tiempos de curado de las composiciones de revestimiento en comparación con composiciones de revestimiento basadas en disolvente y basadas en agua curadas de diferente manera, pero requieren un equipo caro, tal como lámparas de UV, vacío y filamentos. De esta manera, el uso de estas tecnologías es caro, consume tiempo y supone mucho trabajo y puede dar como resultado una contracción de la película e inhibición de la superficie expuesta al oxígeno.

Los revestimientos de acabado y refinado que típicamente requieren calor para su curado emplean el uso de grandes hornos que pueden alojar automóviles enteros o componentes de los mismos para iniciar la reticulación. Típicamente, las composiciones de revestimiento se aplican a componentes de automóviles que se hacen pasar después a través de los hornos para curar las composiciones de revestimiento y, de esta manera, formar los revestimientos curados. Sin embargo, el uso de los hornos consume mucha energía, es caro y tiene un impacto adverso sobre el entorno. En las instalaciones de producción de automóviles OEM, los hornos ocupan grandes zonas y son problemáticos de usar.

Se ha desarrollado también otra tecnología para mejorar la velocidad y eficacia con la que se curan las composiciones de revestimiento. Esta tecnología utiliza compuestos de boro, por ejemplo, iniciadores de organoborano para formar radicales que polimerizan monómeros orgánicos y curan las composiciones de revestimiento. Los iniciadores de organoborano inician la polimerización por radicales libres en las composiciones de revestimiento y promueven la adhesión de los revestimientos curados resultantes a sustratos de baja energía superficial debido a la capacidad de los iniciadores de organoborano de generar radicales, que polimerizan los monómeros orgánicos. La oxidación limitada por difusión de los iniciadores de organoborano y producción de los radicales a partir de los mismos está dirigida por la estabilidad termodinámica del enlace boro-oxígeno en el iniciador de organoborano y provoca que los iniciadores de organoborano sean pirofóricos en oxígeno. Debido a esta reactividad, se sabe cómo estabilizar los iniciadores de organoborano con agentes de bloqueo que hacen a los iniciadores de organoborano menos susceptibles a la inserción de oxígeno y generación prematura de radicales. Los agentes de bloqueo se separan de los iniciadores de organoborano en condiciones controladas (por ejemplo con aplicación de calor o por exposición a un agente descomplejante) para liberar los iniciadores de organoborano e iniciar la formación de radicales libres por reacción con oxígeno.

Incluso usando las tecnologías mencionadas anteriormente, las composiciones de revestimiento aplicadas a formas y superficies complejas o sobre piezas multicomponente típicamente no son capaces de curarse eficazmente debido a una incapacidad de la luz UV de alcanzar todas las partes de las composiciones de revestimiento. Como alternativa, algunas composiciones de revestimiento no pueden exponerse a la luz UV sin sufrir daños y, de esta manera, también tienen una tendencia a curarse ineficazmente. Aún más, el curado mediante el uso de luz UV puede inhibirse mediante el oxígeno en una superficie de la composición de revestimiento aplicada. Tal inhibición de la superficie de oxígeno típicamente da como resultado un curado incompleto de la composición de revestimiento, conduciendo a revestimientos curados que son pegajosos o que carecen de resistencia al arañado.

Como resultado, se ha desarrollado también una tecnología para aliviar la inhibición de la superficie expuesta al oxígeno. Esta tecnología usa atmósferas gaseosas con luz UV e irradiación de las composiciones de revestimiento

en atmósferas gaseosas. Las atmósferas gaseosas limitan las cantidades de oxígeno que están presentes durante el curado, limitando de esta manera la inhibición de la superficie expuesta al oxígeno. Sin embargo, las fuentes de UV y radiación usadas en este tipo de tecnología típicamente están dispuestas a grandes distancias de las composiciones de revestimiento, de manera que el curado incompleto se reduce pero no se elimina. Puesto que las fuentes de radiación típicamente emiten grandes cantidades de calor, es difícil llevar las fuentes de radiación dentro de las atmósferas gaseosas y acortar las distancias entre las fuentes de radiación y las composiciones de revestimiento a curar. El calor de las fuentes de radiación provoca grandes vórtices en las atmósferas gaseosas y contamina las atmósferas con oxígeno, anulando de esta manera los beneficios del uso de esta tecnología.

Un derivado de esta tecnología utiliza complejos de organoborano-amina y agentes iniciadores gaseosos para efectuar el curado. Como se sabe en la técnica y se ha mencionado anteriormente, los agentes de bloqueo pueden separarse o descomplejarse de los iniciadores de organoborano en el complejo de organoborano por exposición a un agente descomplejante para liberar los iniciadores de organoborano e iniciar la formación por radicales libres. Los radicales inician la polimerización y curado de las composiciones de revestimiento. Los agentes descomplejantes más comunes son ácidos, aldehídos, cetonas, isocianatos y anhídridos como se menciona en los documentos WO 2008/085234 A1 y WO 2005/000980 A1. Los agentes descomplejantes pueden usarse en forma gaseosa para iniciar el curado de las composiciones de revestimiento. Aunque son eficaces en composiciones de revestimiento a pequeñas escalas, las técnicas existentes que emplean tal tecnología no pueden aumentarse de escalar eficazmente ni usarse en instalaciones de producción de OEM a gran escala debido al coste y toxicidad de los agentes descomplejantes. Por ejemplo, muchos de los agentes descomplejantes mencionados anteriormente tales como acetaldehído, formaldehído, isocianatos, anhídrido maleico, metil (etil) cetonas, anhídrido ftálico y propionaldehído se clasifican según la Agencia de Protección Medio Ambiental como contaminantes peligrosos del aire (HAP). Por consiguiente, su uso se ve restringido severamente en las instalaciones de gran producción y no es medioambientalmente respetuoso. Adicionalmente, muchos ácidos que se conocen para su uso como agentes descomplejantes son perjudiciales para las propiedades del revestimiento curado y/o los sustratos subyacentes debido a las propiedades corrosivas de los mismos, y la presencia de los ácidos en el revestimiento curado puede ser perjudicial para las propiedades del revestimiento curado y/o los sustratos subyacentes.

Por consiguiente, sigue habiendo una oportunidad de desarrollar un procedimiento para curar composiciones de revestimiento que pueda realizarse en ausencia de calentamiento externo, luz UV, peróxidos o iniciadores de azonitrilo y que pueda usarse con formas complejas y superficies secuestradas. Sigue habiendo también una oportunidad de desarrollar tal procedimiento que es medioambientalmente respetuoso y que puede usarse en instalaciones de gran de producción con emisiones y contaminación mínimas. Sigue habiendo una oportunidad de desarrollar tal procedimiento que reduzca o elimine la presencia de ácidos en el revestimiento curado que pueden ser perjudiciales para las propiedades del revestimiento curado y/o los sustratos subyacentes.

Sumario de la invención y ventajas

La presente invención proporciona un procedimiento para curar una composición de revestimiento y un procedimiento para formar un revestimiento curado sobre un componente de automóvil. La composición de revestimiento comprende un compuesto polimerizable por radicales, un complejo de organoborano-amina que tiene un iniciador de organoborano y un agente de bloqueo de amina y agua. El procedimiento de curado de la composición de revestimiento comprende las etapas de combinar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y agua para formar la composición de revestimiento. El dióxido de carbono se introduce en la composición de revestimiento o en una composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y agua antes de formar la composición de revestimiento. El dióxido de carbono está presente en la composición de revestimiento en una proporción molar de al menos 500:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina. Se forma ácido carbónico *in situ* dentro de la composición de revestimiento en una cantidad basada en la temperatura de la composición de revestimiento y/o la presión de la atmósfera que rodea la composición de revestimiento. El complejo de organoborano-amina se descompleja con el ácido carbónico separando de esta manera el iniciador de organoborano y el agente de bloqueo de amina. El compuesto polimerizable por radicales se polimeriza usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno.

El dióxido de carbono usado en el presente procedimiento no es tóxico y no se clasifica como contaminante peligroso del aire, haciendo por tanto a este procedimiento medioambientalmente respetuoso y permitiendo que este procedimiento se utilice en instalaciones de gran producción con emisiones y contaminación mínimas. Además, el dióxido de carbono no es caro y está fácilmente disponible a partir de los esfuerzos de reciclado diseñado para reducir los gases invernaderos y la contaminación medioambiental. Además, el uso del dióxido de carbono minimiza la inhibición de la superficie de oxígeno de curado aumentando de esta manera la eficacia de este procedimiento. Además, el uso del dióxido de carbono mejora el control de la tasa de curado y permite usar sistemas de un componente (1 K) que reducen los tiempos de curado. Aún más, el dióxido de carbono usado en este procedimiento puede recuperarse a partir de este procedimiento mediante una reacción térmicamente reversible, reduciendo de esta manera adicionalmente las emisiones y la contaminación.

Además, el dióxido de carbono tiene una constante de equilibrio de hidratación muy baja, dependiendo la cantidad de ácido carbónico presente en la composición de revestimiento de la cantidad de dióxido de carbono presente en la

misma. Las reducciones en la cantidad de dióxido de carbono en la composición de revestimiento dan como resultado reducciones en la cantidad de ácido carbónico presente en la misma. La cantidad de ácido carbónico presente en la composición de revestimiento puede variarse también basándose en temperaturas y presiones a las que se expone la composición de revestimiento. En este sentido, es posible reducir o eliminar la presencia de ácido carbónico en el revestimiento curado una vez que el complejo de organoborano-amina se descompleja. De esta manera, los efectos dañinos asociados con los ácidos conocidos que se usan como agentes descomplejantes pueden evitarse o minimizarse.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para curar una composición de revestimiento que comprende un compuesto polimerizable por radicales, un complejo de organoborano-amina que incluye un iniciador de organoborano y un agente de bloqueo de amina y agua. El curado se realiza por formación *in situ* de ácido carbónico en la composición de revestimiento para descomplejar el complejo de organoborano-amina, separando de esta manera el iniciador organoborano y el agente de bloqueo de amina. El compuesto polimerizable por radicales se polimeriza usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno. El complejo de organoborano-amina, el ácido carbónico y la manera en la que se forma el ácido carbónico, y el compuesto polimerizable por radicales se describen con mayor detalle a continuación.

Por tanto, una realización de la presente invención es un procedimiento para curar una composición de revestimiento que comprende un compuesto polimerizable por radicales y un complejo de organoborano-amina que tiene un iniciador de organoborano, un agente de bloqueo de amina y agua, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

A. combinar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y agua para formar la composición de revestimiento;

B. introducir dióxido de carbono en la composición de revestimiento o en una composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y agua antes de formar la composición de revestimiento, en el que el dióxido de carbono está presente en la composición de revestimiento en una proporción molar de al menos 500:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina para formar de esta manera *in situ* ácido carbónico en una proporción molar de al menos 1:1 de ácido carbónico al agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina;

C. descomplejar el complejo de organoborano-amina con el ácido carbónico separando de esta manera el iniciador organoborano y el agente de bloqueo de amina; y

D. polimerizar el compuesto polimerizable por radicales usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno.

La composición de revestimiento puede ser cualquier composición que incluya el compuesto polimerizable por radicales, el complejo de organoborano-amina y agua, y la composición de revestimiento no está limitada a ninguna aplicación particular en ninguna industria particular. La composición de revestimiento puede usarse en una diversidad de aplicaciones incluyendo revestimientos de "acabado" en la fabricación de equipos originales (OEM), revestimientos de "refinado" tras la comercialización, revestimientos para automóviles, revestimientos protectores, películas, encapsulantes, geles, sellantes, revestimientos de liberación, revestimientos conformacionales y combinaciones de los mismos. Típicamente, la composición de revestimiento se usa como un revestimiento de acabado OEM para automoción o como un revestimiento de refinado en automoción tal como un imprimador, una capa base, una capa transparente y/o un sellante.

La composición de revestimiento puede estar basada en agua o basada en disolvente, y puede usarse como un sistema de un componente (1K) o de dos componentes (2K). Típicamente, la composición está basada en disolvente y es un sistema 1K. La composición de revestimiento se aplica típicamente a un sustrato y se cura para formar un revestimiento curado. Por ejemplo, la composición de revestimiento que es un sistema 2K incluye dos componentes que son reactivos entre sí, por ejemplo, un componente puede incluir el compuesto polimerizable por radicales como se ha expuesto anteriormente y otro componente puede incluir un agente de reticulación u otro compuesto sin el cual el curado del sistema 2K podría no conseguirse adecuadamente. Como alternativa, la composición de revestimiento que es un sistema 1K incluye el compuesto polimerizable por radicales, consiguiéndose el curado adecuado en ausencia de mezcla con un segundo componente como se requiere en los sistemas 2K. Por supuesto, debe apreciarse que la composición de revestimiento que es un sistema 1K puede incluir más de un compuesto polimerizable por radicales y puede incluir un agente de reticulación y/o un catalizador. En otras realizaciones más, los sistemas 1K y/o 2K pueden incluir estabilizadores de luz de amina con impedimentos (HALS), paquetes UVA, aditivos de flujo, agentes humectantes, pigmentos, reticulantes y catalizadores.

Como ya se ha introducido anteriormente, el compuesto polimerizable por radicales está presente en la composición de revestimiento. El compuesto polimerizable por radicales típicamente incluye uno o más grupos etilénicamente insaturados por molécula, es decir grupos C=C. Se contempla que el compuesto polimerizable por radicales puede incluir dos grupos etilénicamente insaturados o tres o más grupos etilénicamente insaturados. Como se conoce bien

en la técnica, los grupos etilénicamente insaturados son electrófilos y pueden donar electrones en un procedimiento de polimerización. El compuesto polimerizable por radicales puede incluir también uno o más grupos alquínico, es decir, grupos $C\equiv C$. El compuesto polimerizable por radicales puede seleccionarse entre el grupo de monómeros, dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros de bloque, polímeros de estrella, polímeros de injerto, copolímeros aleatorios y combinaciones de los mismos siempre y cuando el compuesto polimerizable por radicales aún esté disponible para polimerizarlo por radicales. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales es un monómero. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales está parcialmente polimerizado y es un oligómero o un polímero, aunque aún retiene su capacidad de ser polimerizado adicionalmente. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de gliceroles mono- y poli-insaturados o fosfolípidos, fosfodiésteres, péptidos, nucleósidos, nucleótidos y combinaciones de los mismos, que tienen al menos un grupo funcional polimerizable por radicales.

En otra realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de acrilatos, carbamatos, epóxidos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de carbamatos y epóxidos son aquellos que tienen al menos un grupo funcional polimerizable por radicales y típicamente uno o más grupos funcionales seleccionados entre el grupo de ésteres, éteres, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, amidas y ureas, acrílicos, grupos azufre, grupos fósforo y combinaciones de los mismos. Los carbamatos pueden incluir grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y pueden tener estructuras lineales o ramificadas con diversas funcionalidades, por ejemplo una funcionalidad hidrocarburo ramificado, funcionalidad hidroxilo, funcionalidad carboxilato, funcionalidad carbamato y/o funcionalidad éster. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de compuestos alifáticos α , β -insaturados, ésteres de vinilo, estirenos sustituidos, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos alifáticos α , β -insaturados adecuados son 1-octeno, 1-hexeno, 1-deceno y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de ésteres de vinilo y estirenos adecuados incluyen acetato de vinilo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y combinaciones de los mismos.

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de acrilatos, acrilatos sustituidos con halógeno, alquenoatos, carbonatos, ftalatos, acetatos, itaconatos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de acrilatos son acrilato de butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de octilo, acrilatos que contienen isocianato tales como isocianatoacrilato y combinaciones de los mismos. En las realizaciones adicionales, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de diacrilatos, triacrilatos, poliácridatos, acrilatos de uretano, poliésteres insaturados y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de di-, tri- y poliácridatos son diacrilato de hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de acrilatos de uretano son Ebercryn[®] 8402 y Ebercryn[®] 8301 disponibles en el mercado en UCB Chemicals y Actilane[®] 251 disponible en el mercado en Akcros Chemicals. Los ejemplos adecuados de poliésteres insaturados son poliésteres preparados con anhídrido maleico. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se define adicionalmente como una mezcla de una resina OH-acrítica y un penta/hexa acrilato de dipentaeritritol. En otra realización más, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de resinas de éster acrílico y metacrílico insaturado, monómeros de éster acrílico y metacrílico funcional y combinaciones de los mismos.

En otras realizaciones más, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de diacrilato de butilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de caprolactona, acrilato de perfluorobutilo, metacrilato de perfluorobutilo, acrilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo, metacrilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo, tetrahidroperfluoroacrilato, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, acrilato de bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A, acrilato de bisfenol A etoxilado, metacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hexafluoro bisfenol A, dimetacrilato de hexafluoro bisfenol A, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de acrilatos adecuados incluyen acrilamidas y metacrilamidas tales como N-isopropil acrilamida y N,N-dimetilacrilamida. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de dialquilacrilato de alquilenglicol, diacrilato de alquilenglicol y combinaciones de los mismos. Más típicamente, el compuesto polimerizable por radicales es un acrilato o metacrilato.

Los ejemplos adecuados de alquenoatos son alquil-N-alquenoatos, metil-3-butenoato y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de carbonatos son alquilcarbonatos, alilalquilcarbonatos tales como alilmetil carbonato, dialil carbonato y combinaciones de los mismos. Los itaconatos adecuados para su uso en la presente invención son alquilitaconatos tales como dimetil itaconato. Los ejemplos de acetatos adecuados incluyen

alquilacetatos, allacetatos, allacetoacetatos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de ftalatos son alifftalatos, dailifftalatos y combinaciones de los mismos.

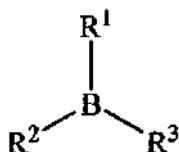
El compuesto polimerizable por radicales puede incluir también estireno y estirenos sustituidos, particularmente cuando se usa junto con monómeros acrílicos. El compuesto polimerizable por radicales puede incluir alternativamente polímeros de poliuretano terminados en acrilato preparados haciendo reaccionar monómeros, oligómeros o polímeros de acrilatos reactivos con isocianato, tales como hidroxiacrilatos, con prepolímeros con funcionalidad isocianato. También son útiles una clase de monómeros conductores, dopantes, oligómeros, polímeros, y macromonómeros que tienen un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libres por molécula y la capacidad de transportar electrones, iones, huecos y/o fonones. Los ejemplos son 4,4',4"-tris [N-(3(2-acriloiloxietiloxi)fenil)-N-fenilamino]trifenilamina, y 4,4',4"-tris [N-(3 (benzoiloxifenil)-N-fenilamino]trifenilamina.

Se contempla también que el compuesto polimerizable por radicales puede incluir compuestos que incluyen grupos acrililoalquilo tales como un grupo acrililoalquilo, grupos metacrililoalquilo tales como un grupo metacrililoalquilo y/o grupos orgánicos insaturados por ejemplo, grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono incluyendo grupos vinilo, alilo, butenilo y hexenilo, grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono incluyendo grupos etinilo, propinilo y grupos butinilo y combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos insaturados pueden incluir grupos polimerizables por radicales en poliéteres oligoméricos y/o poliméricos incluyendo un grupo aliloxipoli (oxialquilo), análogos sustituidos con halógeno de los mismos y combinaciones de los mismos. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales incluye un compuesto formado copolimerizando compuestos orgánicos que tienen estructuras básicas poliméricas con el compuesto polimerizable por radicales de manera que hay un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libres por copolímero. Los compuestos orgánicos adecuados son polímeros basados en hidrocarburo tales como poliisobutileno, polibutadienos, poliisoprenos, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y copolímeros de polietileno polipropileno, poliestirenos, estireno butadieno y acrilonitrilo butadieno estireno, poliácrilatos, poliéteres tales como óxido de polietileno y óxido de polipropileno, poliésteres tales como polietilentereftalato y polibutilentereftalato, poliamidas, policarbonatos, poliimidaz, poliureas, polimetacrilatos, polímeros parcialmente fluorados o perfluorados tales como politetrafluoroetileno, cauchos fluorados, hidrocarburos insaturados terminalmente, olefinas, poliolefinas y combinaciones de los mismos. Por supuesto, debe entenderse que el compuesto polimerizable por radicales no se limita a los compuestos mencionados anteriormente y que puede incluir otros conocidos en la técnica.

Debe apreciarse que la composición de revestimiento puede incluir una combinación de más de uno de cualquiera de los compuestos polimerizables por radicales mencionados anteriormente. En diversas realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales está presente típicamente en la composición de revestimiento en una cantidad del 20 a 99, como alternativa en una cantidad del 50 al 99, como alternativa en una cantidad del 60 al 99, como alternativa en una cantidad del 80 al 99 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales está presente en una cantidad de 50 a 80 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. En esta realización, 20 partes en peso de la composición típicamente incluyen un disolvente. Debe apreciarse que, cuando está presente más de un compuesto polimerizable por radicales en la composición de revestimiento, las cantidades expuestas anteriormente pueden representar la cantidad total de todos los compuestos polimerizables por radicales presentes en la composición de revestimiento.

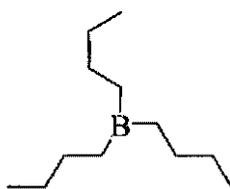
Haciendo referencia de nuevo al complejo de organoborano-amina, la presente invención se refiere a descomplejar el complejo de organoborano-amina en la composición de revestimiento. Como se ha descrito brevemente en lo anterior, el complejo de organoborano-amina tiene el iniciador de organoborano y el agente de bloqueo de amina. Más específicamente, el complejo de organoborano-amina puede definirse adicionalmente como un complejo formado entre el iniciador de organoborano (es decir, un organoborano (R_3B)) y un agente de bloqueo de amina adecuado. El agente de bloqueo de amina hace que el complejo de organoborano-amina sea estable en condiciones ambiente y en una diversidad de soluciones de compuestos polimerizables por radicales, así como en presencia de oxígeno, tal como para inhibir la polimerización prematura del compuesto polimerizable por radicales por exposición al iniciador de organoborano en presencia de oxígeno.

El iniciador de organoborano típicamente incluye boranos trifuncionales que tienen la estructura general:



en la que cada uno de R^1 - R^3 tiene independientemente de 1 a 20 átomos de carbono y en la que cada uno de R^1 - R^3 incluye independientemente uno de un átomo de hidrógeno, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en su estructura básica, un grupo alifático y un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alqueno capaz de funcionar como un enlace covalente con el boro, y homólogos sustituidos con halógeno de los mismos, de manera que al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 incluye uno o más átomos de carbono, y está unido covalentemente al boro. Hasta dos de R^1 - R^3 pueden ser también independientemente un

grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o etoxi, de manera que al menos uno de R^1-R^3 proporciona un enlace covalente boro-carbono. Los grupos hidrocarburo alifáticos y/o aromáticos pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos. El iniciador de organoborano puede estar definido adicionalmente como tri-metilborano, tri-etilborano, tri-*n*-butilborano, tri-*n*-octilborano, tri-*sec*-butilborano, tri-dodecilborano, fenildietilborano y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos adecuados incluyen 9-BBN en una solución 0,5 M como monómero 9-borabicyclo [3.3.1] nonano en hexanos, 9-BBN en una solución 0,5 M como monómero 9-borabicyclo [3.3.1] nonano en tetrahidrofurano, 9-BBN en una solución 0,5 M como monómero 9-borabicyclo [3.3.1] nonano en tolueno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una solución 0,5 M en *n*-heptano, triflato de dibutilboro (DBBT) en una solución 0,5 M en cloruro de metileno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una solución 0,5 M en tolueno, triflato de dicitclohexilboro (DCBT) en una solución 0,5 M en hexanos, dicitclohexilcloroborano (DCBCL) en una solución 1 M en hexanos, metoxidietilborano (MDEB) como un líquido puro, una solución al 50% en peso de metoxidietilborano (MDEB) en tetrahidrofurano, trietilborano (TEB) como un líquido puro, trietilborano (TEB) en solución en tetrahidrofurano, trietilborano (TEB) en una solución 1 M en hexanos, tri-*n*-butilborano (TNBB) como un líquido puro, tri-*sec*-butilborano (TSBB) como un líquido puro. Típicamente, el organoborano se define adicionalmente como tri-*n*-butilborano. Para fines descriptivos únicamente, la estructura del tri-*n*-butilborano se expone a continuación:

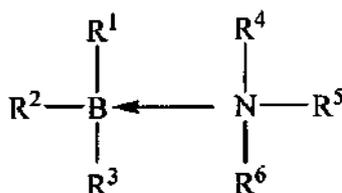
tri-*n*-butilborano

El iniciador de organoborano puede sintetizarse por técnicas de hidroborcación bien conocidas. Una ruta de síntesis incluye reacción de dietilborano en THF con compuestos alquénicos terminales. Se sabe que tales reacciones generalmente pueden producir una mezcla de productos derivados de la adición de boro a cualquiera de la posición α -penúltima o la posición β -terminal del carbono del doble enlace. Debe entenderse que puede incluirse también un producto β , o una mezcla de productos α y β en el iniciador de organoborano.

El agente de bloqueo de amina puede ser cualquier agente conocido en la técnica que forme complejos organoborano-amina. Típicamente, el agente de bloqueo de amina incluye al menos uno de un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amidina, un grupo ureido y combinaciones de los mismos. En una realización, la amina es una diamina. En otra realización, la amina es una monoamina. Los agentes de bloqueo de amina particularmente adecuados son 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, metoxipropilamina, piridina, isofozona diamina, compuestos funcionales de amina incluyendo al menos un grupo funcional amina tal como 3-aminopropilo, 6-aminohexilo, 11-aminoundecilo, 3-(*N*-alilamino)propilo, *N*-(2-aminoetil)-3-aminopropilo, aminometilo, *N*-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilo, *p*-aminofenilo, 2-etilpiridina y combinaciones de los mismos. En diversas realizaciones, la amina se selecciona entre el grupo de propilamina, hexilamina, bencilamina, heptilamina, metoxipropilamina, 2-metil amino etanol, cisteamina y combinaciones de los mismos. Sin embargo, debe apreciarse que la presente invención no se limita a ninguna amina particular para formar el complejo de organoborano-amina.

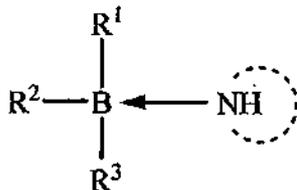
Haciendo referencia de nuevo al propio complejo de organoborano-amina, la presente invención puede utilizar cualquier complejo de organoborano-amina conocido en la técnica y no se limita a aquellas realizaciones descritas anteriormente o expuestas a continuación. En diversas realizaciones, el complejo de organoborano-amina se forma a partir de dialquilboranos o trialquilboranos. Además, el iniciador de organoborano puede estar complejado con la amina y simultáneamente unido a otros átomos y/o grupos de bloqueo. Estos otros átomos y/o grupos de bloqueo pueden ser cualquiera conocido en la técnica incluyendo compuestos de carbono, compuestos halogenados y compuestos de metal de transición.

El complejo de organoborano-amina típicamente tiene la fórmula:



en la que B representa boro y cada uno de R^1-R^3 puede ser igual a lo descrito anteriormente. Análogamente, cada uno de R^4-R^6 puede ser cualquier grupo tal que la amina sea cualquiera descrita anteriormente y es una amina primaria, secundaria o terciaria. En una realización alternativa, cada uno de R^1-R^6 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilalquilo, un

grupo alquileo, homólogos halogenados de los mismos y combinaciones de los mismos. Como alternativa, cada uno de R^4 - R^6 puede ser independientemente nitrógeno y/o azufre funcional. En diversas realizaciones, R^4 - R^6 tienen una funcionalidad diamina. En otras realizaciones más, el complejo de organoborano-amina tiene la fórmula:



- 5 en la que cada uno de R^1 - R^3 es como se ha descrito anteriormente y en la que la amina se define adicionalmente como una amina cíclica.

Los ejemplos adecuados del complejo de organoborano-amina incluyen *N,N*-dietil anilina borano (DEANB) como un líquido puro, piridina borano (PYB) como un líquido puro, una solución al 50% en peso de piridina borano (PYB) en piridina, *tert*-butilamina borano (TBAB) como un polvo, trietilamina borano (TEAB) como un líquido puro, complejo de trietilborano-1,3-diaminopropano (TEB-DAP) como un líquido puro, trimetilamina borano (TMAB) como un polvo, tri-*n*-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP) y combinaciones de los mismos. Un ejemplo adecuado adicional del complejo de organoborano-amina es trietilborano complejado con diisopropilamina. Un ejemplo adecuado adicional del complejo de organoborano-amina tiene la siguiente fórmula: $R_3BH_2NCH_2CH_2CH_2NH_2BR_3$, en la que cada R puede tener independientemente de 1 a 20 átomos de carbono, puede ser independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en una estructura de esqueleto, un grupo alifático y un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alquileo capaz de funcionar como un enlace covalente con el boro y homólogos sustituidos con halógeno de los mismos. En una realización, el complejo de organoborano-amina es un complejo de monoamina y puede seleccionarse entre los complejos de organoborano-amina expuestos anteriormente. Debe apreciarse que los complejos de organoborano-amina expuestos anteriormente pueden usarse para actuar de forma concertada con otros complejos de organoborano-amina que actúan por diferentes mecanismos de descomplejación que se describen en el presente documento.

El complejo de organoborano-amina puede fijarse (unirse) física y/o químicamente a una partícula sólida tal como un soporte de fase para controlar los tiempos de trabajo, así como para estabilizar los complejos de organoborano-amina en la fase líquida frente a la separación durante el almacenamiento. La fijación puede conseguirse por un número de tratamientos del sustrato conocidos ya sea *in situ* o *a priori*. Si las partículas sólidas incluyen grupos funcionales, aditivos tales como agentes de tratamiento de sustrato o impurezas que son inherentemente reactivas con amina pueden requerir precauciones apropiadas para evitar la descomplejación prematura del complejo de organoborano-amina que se está fijando. Las partículas sólidas, incluyendo sustancias reactivas con amina, pueden purificarse o neutralizarse antes de la fijación del complejo de organoborano-amina. Como alternativa, la fijación del complejo de organoborano-amina puede realizarse en un entorno libre de oxígeno.

El complejo de organoborano-amina puede usarse en cualquier cantidad para formar la composición de revestimiento. Típicamente, el complejo de organoborano-amina se usa en una cantidad equivalente del 0,01 al 95, más típicamente del 0,1 al 80, incluso más típicamente del 0,1 al 30, aún más típicamente del 1 al 20, todavía más típicamente del 1 al 15 y, lo más típicamente, del 2 al 5 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento. Las cantidades del complejo de organoborano-amina dependen del peso molecular y de la funcionalidad del complejo de organoborano-amina y la presencia de otros componentes en la composición de revestimiento tales como cargas.

El complejo de organoborano-amina se descompleja con ácido carbónico como se describe con mayor detalle a continuación para separar el iniciador de organoborano y el agente de bloqueo de amina. El iniciador de organoborano puede iniciar la polimerización o reticulación del compuesto polimerizable por radicales. Los boranos trisustituidos, en presencia de oxígeno triplete, pueden experimentar una escisión hemolítica bimolecular en el enlace boro-carbono para producir el triplete peroxi, alcoxilo y acetona correspondientes y/o radicales tiilo (conocidos también como sulfenilo). Estos radicales pueden propagarse haciéndolos reaccionar con iniciadores de organoborano adicionales hasta su terminación en el triálquil borato. La descomplejación del complejo de organoborano-amina se describe con mayor detalle a continuación. La etapa de descomplejar el complejo de organoborano preferentemente ocurre en ausencia de calentamiento externo de la composición reactiva.

En diversas realizaciones, el complejo de organoborano-amina se usa para polimerización por radicales y transferencias de cadena. En diversas realizaciones, el complejo de organoborano-amina se usa para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales para formar dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros de bloque, polímeros de estrella, polímeros de injerto, copolímeros aleatorios y/o combinaciones de los mismos que pueden permanecer capaces o no de polimerizarse por radicales adicionalmente.

La composición de revestimiento incluye adicionalmente agua, que se usa para formar ácido carbónico (entre otros posibles ácidos) en la composición de revestimiento, como se describe con mayor detalle a continuación. El agua está presente típicamente en la composición de revestimiento en una proporción molar de al menos 112:1 con dióxido de carbono presente en la composición de revestimiento, como se describe con mayor detalle a continuación. Más típicamente, el agua está presente en una proporción molar en exceso de 112:1 con el dióxido de carbono presente de la composición de revestimiento. El ácido carbónico presente en la composición de revestimiento se estabiliza con agua de manera que mayores cantidades de agua en la composición de revestimiento se correlacionan con una mayor estabilización del ácido carbónico, proporcionando las cantidades de agua por debajo de una proporción molar de 112:1 con dióxido de carbono presente en la composición de revestimiento una estabilización insuficiente del ácido carbónico para los fines de la presente invención.

En una realización en la composición de revestimiento el compuesto polimerizable por radicales está presente en una cantidad de 90 al 97 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento y el complejo de organoborano-amina está presente en una cantidad del 2 al 5 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, la composición de revestimiento puede incluir también uno o más aditivos. El uno o más aditivos pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en agentes de nivelado, disolventes, tensioactivos, cargas, estabilizadores, disolventes, plastificantes, agentes antiespumantes, aditivos, humectantes, catalizadores, agentes de control de la reología, pigmentos, fotosinérgicos, promotores de la adhesión, dispersantes de pigmentos, adyuvantes de flujo, polímeros con funcionalidad ácido, polímeros aditivos, catalizadores y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen Tensioactivos Surfynol[®] disponibles en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA. Los ejemplos adecuados de plastificantes incluyen Resinas Plastificantes Acrílicas Coroc[®] disponibles en Cook Composites and Polymers de St. Louis, MO.

El uno o más aditivos pueden incluir también un catalizador para potenciar el curado, aunque la composición de revestimiento está preferentemente libre de catalizadores. Cuando se usan catalizadores, los ejemplos de catalizadores adecuados que se conocen bien en la técnica son ácido p-tolueno sulfónico, ácido dinonilnaftaleno disulfónico, ácido dodecilbenceno sulfónico, fosfato ácido de fenilo, maleato de monobutilo, fosfato de butilo, hidroxifosfato éster y combinaciones de los mismos. Otros catalizadores que pueden ser útiles en la composición de revestimiento son ácidos de Lewis, sales de metal de transición tales como sales de cinc y sales de estaño y combinaciones de los mismos. El catalizador puede estar bloqueado, desbloqueado o parcialmente bloqueado. El catalizador puede estar bloqueado o parcialmente bloqueado con una amina u otro agente de bloqueo adecuado tal como un material de modificación de oxirano. Si se incluye, el catalizador se incluye preferentemente en una cantidad del 0,1 al 1,2, más preferentemente del 0,1 al 0,9 y, lo más preferentemente, del 0,2 al 0,7 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Además del agua incluida en la composición de revestimiento como se ha descrito anteriormente, la composición de revestimiento puede incluir un disolvente adicional como el uno o más aditivos. Los disolventes adicionales pueden ser cualquiera conocido en la técnica. En una realización, el disolvente adicional incluye un disolvente orgánico polar. En otra realización, el disolvente adicional incluye un disolvente alifático polar. En una realización adicional, el disolvente adicional incluye un disolvente aromático polar. En otra realización adicional, el disolvente adicional se selecciona entre el grupo de una cetona, un éster, un acetato, una amida aprótica, un sulfóxido aprótico, una amina aprótica y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de disolventes adicionales útiles incluyen metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, acetato de m-amilo, acetato de butil éter de etilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, xileno, *N*-metilpirrolidona, 2-etilhexanol, *n*-butanol, metil éter de dipropilenglicol, disolvente SC 150 disponible en el mercado en ExxonMobil de Irving, TX, nafta, benceno pesado, etoxipropionato de etilo, acetato de butilglicol, butilglicol, combinaciones de hidrocarburos aromáticos tales como Aromatic 100, alcohol butílico, acetato de etilo, acetato de butilo, alcohol butílico, acetato de monometil éter de propilenglicol, propil éter de dipropilenglicol, alcoholes minerales, 2-butoxi etanol, monometil éter de dipropilenglicol, dibutil éter, 2-etilhexanol y combinaciones de los mismos. Si se incluye, el disolvente adicional típicamente está incluido en una cantidad de hasta el 60, más típicamente en una cantidad del 5 al 50 y, lo más típicamente, en una cantidad del 10 al 40 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Adicionalmente, el uno o más aditivos pueden incluir un pigmento. Cuando, por ejemplo la composición de revestimiento se usa como una capa base, el pigmento puede incluir compuestos orgánicos y/o inorgánicos, materiales coloreados, cargas, materiales en forma de escamas metálicos y/o inorgánicos tales como escamas de mica o aluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de pigmentos adecuados incluyen pigmento de negro de humo, dióxido de titanio y otros pigmentos coloreados inorgánicos tales como óxido de hierro, amarillo de cromo, naranja de molibdeno, amarillo de titanio, amarillo de titanato de níquel y verdes de cromo. Si está incluido, el pigmento típicamente se incluye una cantidad de hasta el 60, más típicamente una cantidad del 5 al 50 y, lo más típicamente, en una cantidad del 10 al 40 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Aún más, el uno o más aditivos pueden incluir un agente de nivelado. El agente de nivelado puede incluir, por ejemplo, copolímeros de vinilo acrílico. Si está incluido, el agente de nivelado típicamente se incluye en una cantidad

de hasta el 20, más típicamente en una cantidad del 1 al 10 y, lo más típicamente, en una cantidad del 2 al 5 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Como alternativa, el uno o más aditivos pueden incluir un estabilizador. El estabilizador puede incluir estabilizadores de luz de amina con impedimentos (HAL). Si se incluyen, los HAL pueden incluir cualquiera conocido en la técnica. Preferentemente, si se incluyen, los HAL tienen un peso molecular de menos de 300 g/mol y más preferentemente de menos de 260 g/mol. Los ejemplos ilustrativos de HAL disponibles en el mercado que son adecuados para su uso en la presente invención son Sanduvor[®] 3058 disponible en el mercado en Sandoz LTD. Corporation de Basel, Suiza y Tinuvin[®] 123, 292 y 384 disponible en el mercado en Ciba-Geigy Corporation de Ardsley, NY. Si se incluye, el estabilizador se incluye típicamente en una cantidad de hasta el 20, más típicamente una cantidad del 1 al 10 y, lo más típicamente, una cantidad del 2 al 5 por ciento en base al peso total de la composición de revestimiento.

Haciendo referencia de nuevo al propio procedimiento, el procedimiento incluye la etapa de combinar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua para formar la composición de revestimiento. El complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua pueden combinarse de cualquier manera. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede aplicarse sobre un sustrato, tal como un componente de automóvil. El complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua pueden aplicarse sobre el sustrato por separado, conjuntamente o en diversas combinaciones. Adicionalmente, la fuente del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua pueden ser diferentes. Por ejemplo, el agua puede estar presente sobre el propio sustrato mientras que el complejo de organoborano-amina y el compuesto polimerizable por radicales pueden pulverizarse sobre el sustrato. Como un ejemplo de aplicación diferente de los componentes de la composición de revestimiento sobre el sustrato, una capa que contiene el complejo de organoborano-amina y el compuesto polimerizable por radicales puede aplicarse sobre el sustrato, seguido de aplicación de otra composición que contiene el agua sobre la capa que contiene el complejo de organoborano-amina y el compuesto polimerizable por radicales. Los procedimientos de aplicación adecuados son revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento mediante rodillo, revestimiento mediante cortina, pulverización electrostática y combinaciones de los mismos. En una realización, el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua se combinan en primer lugar juntos y se aplican al sustrato. Como alternativa, el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua pueden combinarse en una boquilla de una pistola de pulverización por impacto.

En una realización, el sustrato puede definirse, adicionalmente como un reactor y/o un recipiente. El reactor y/o recipiente puede tener un tamaño de laboratorio o industrial. Típicamente, cuando el sustrato se define adicionalmente como un reactor y/o recipiente, el compuesto polimerizable por radicales se polimeriza en el reactor o recipiente. Una vez formado, el compuesto polimerizado puede usarse después adicionalmente como uno seleccionado por un experto en la materia. En una realización, el compuesto polimerizado se aplica a un componente de automóvil después de formarlo en el reactor.

Como alternativa, como se ha expuesto anteriormente, el sustrato puede definirse adicionalmente como el propio componente de automóvil. El componente de automóvil puede ser, por ejemplo, una puerta, capó, techo o panel. En esta realización, el procedimiento incluye típicamente formar la composición de revestimiento y polimerizar el compuesto polimerizable por radicales sobre el componente de automóvil y no en el recipiente o reactor. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, el procedimiento no se limita a tal realización.

Respecto a los materiales a partir de los cuales puede formarse el sustrato, en una realización, el sustrato es una lámina de material orgánico o inorgánico tal como fibra de carbono, acero o aluminio. El sustrato puede estar revestido o no revestido, tratado o no tratado y combinaciones de estos. En diversas realizaciones, el sustrato se selecciona entre el grupo de plástico, metales tales como acero, hierro y aluminio y combinaciones de los mismos. Como alternativa, el sustrato puede incluir acero y/o componentes de automóvil extruidos. En diversas realizaciones, el sustrato puede revestirse previamente con otras capas tales como un imprimador o una capa de electro-revestimiento.

En el procedimiento de la presente invención, se introduce dióxido de carbono en la composición de revestimiento o en una composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento. El dióxido de carbono reacciona con el agua para formar ácido carbónico *in situ* en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento. La terminología "*in situ*" se refiere a formar el ácido carbónico en la composición de revestimiento o en una composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento.

El dióxido de carbono puede introducirse en la composición de revestimiento después de que el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua ya se hayan combinado. Como alternativa, la etapa de combinar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua ocurre simultáneamente con la etapa de introducir el dióxido de carbono. Como otra alternativa, el dióxido de carbono puede introducirse en al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento de manera que, cuando se combinan estos compuestos, el

dióxido de carbono se introduce después en la composición de revestimiento.

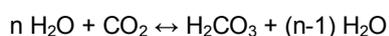
En una realización, la etapa de introducir el dióxido de carbono comprende exponer la composición de revestimiento a una atmósfera gaseosa controlada que contiene dióxido de carbono presente en una concentración mayor que la concentración de dióxido de carbono en el aire atmosférico ambiente, con la condición de que la atmósfera gaseosa controlada tenga oxígeno presente en su interior en una cantidad mayor del 0 por ciento en peso, típicamente del 0,1 al 5,0 por ciento en peso en base al peso total de la atmósfera gaseosa controlada a una temperatura de aproximadamente 25 °C. En esta realización, el dióxido de carbono se deja permear en el interior de la composición de revestimiento desde la atmósfera gaseosa controlada. Típicamente, el dióxido de carbono está presente en la atmósfera gaseosa controlada en una cantidad de al menos el 50 por ciento en peso, como alternativa del 50 al 99 por ciento en peso, como alternativa del 90 al 99 por ciento en peso en base al peso total de la atmósfera gaseosa controlada a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Debe apreciarse que las cantidades de dióxido de carbono presentes en la atmósfera gaseosa controlada pueden variar dependiendo de la cantidad total de dióxido de carbono que se va a introducir en la composición de revestimiento y basándose en otros factores tales como la temperatura y presión de la atmósfera gaseosa controlada y la composición de revestimiento. La atmósfera gaseosa controlada que incluye el dióxido de carbono puede acomodarse en un sumidero de gas. Sin embargo, debe apreciarse que puede usarse cualquier manera de formación y acomodo de la atmósfera gaseosa controlada.

En otra realización, la etapa de introducir el dióxido de carbono comprende inyectar el dióxido de carbono en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento, pulverizar el dióxido de carbono sobre la composición de revestimiento sobre el sustrato o combinaciones de los mismos. En una realización, la etapa de introducir el dióxido de carbono comprende pulverizar el dióxido de carbono desde una boquilla de una pistola pulverizadora, tal como una pistola de pulverización por impacto. La boquilla y la pistola de pulverización por impacto pueden ser cualquiera conocidas en la técnica.

El dióxido de carbono usado en la presente invención es típicamente gaseoso aunque puede ser un fluido supercrítico. Por ejemplo, en una realización, la etapa de introducir dióxido de carbono comprende introducir dióxido de carbono supercrítico en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento. Además, el dióxido de carbono puede originarse a partir de hielo seco, a partir del fluido supercrítico o puede extraerse del gas de escape producido en las centrales eléctricas de combustión de carbón. Por ejemplo, en una realización, la etapa de introducir el dióxido de carbono comprende introducir dióxido de carbono sólido en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y agua antes de formar la composición de revestimiento. En otra realización, un gas a baja presión (~1 bar) producido a partir de la combustión de carbón puede servir como una fuente de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el dióxido de carbono se proporciona a partir de tanques de gas que incluyen reguladores, como un subproducto de una reacción química auxiliar, como un subproducto de un procedimiento biológico, como un subproducto de una operación de fabricación, a partir de un generador de dióxido de carbono, como un subproducto de la combustión de gas natural, como un subproducto de la gasificación de carbón, como un subproducto de diversas fuentes de combustible que contienen carbono, a partir de corrientes de gas de escape, tales como corrientes de gas de escape reducible o a partir de combinaciones de los mismos.

Como alternativa, la etapa de introducir el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua puede definirse adicionalmente como pulverizar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua sobre el sustrato. En esta realización, la etapa de introducir el dióxido de carbono se define adicionalmente como pulverizar el dióxido de carbono desde de una boquilla de una pistola pulverizadora. También en esta realización, la etapa de pulverizar el dióxido de carbono se define adicionalmente como conformar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua con el dióxido de carbono a medida que se está pulverizando el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua. Debe apreciarse que, dentro del contexto de la presente invención, el complejo de organoborano-amina y el compuesto polimerizable por radicales puede pulverizarse por separado del agua, que puede originarse de fuentes distintas de la pistola pulverizadora.

El dióxido de carbono está presente en la composición de revestimiento en una proporción molar de al menos 500:1, como alternativa, al menos 588:1, como alternativa de 500:1 a 1765:1, como alternativa de 1176:1 a 1765:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina. Como se sabe en la técnica, el ácido carbónico se forma en equilibrio con agua y dióxido de carbono con el tiempo, y una constante de equilibrio de hidratación del dióxido de carbono en agua es de $1,7 \times 10^{-3}$ a 25 °C. El equilibrio entre ácido carbónico con agua y dióxido de carbono puede representarse mediante la siguiente ecuación:



En tal caso, se forma ácido carbónico *in situ* dentro de la composición de revestimiento. Por "*in situ*", se entiende que el propio ácido carbónico no se añade directamente a la composición de revestimiento, sino que en lugar de ello se forma dentro de la composición de revestimiento como resultado de la introducción del dióxido de carbono en la

composición de revestimiento con agua, estando también presente la composición de revestimiento. La formación *in situ* del ácido carbónico posibilita un excelente control de la reacción de descomplejación de organoborano y proporciona muchos otros beneficios (incluyendo manipulación y seguridad del trabajador) respecto a los sistemas que requieren que se introduzca un ácido directamente en la composición de revestimiento. El ácido carbónico está presente en la composición de revestimiento en una proporción molar de de 0,85:1 a grupos de bloqueo de amina en el complejo de organoborano-amina cuando el dióxido de carbono está presente en una proporción molar de 500:1 a grupos de bloqueo de amina en el complejo de organoborano-amina a 25 °C (suponiendo que la cantidad molar del agua presente en la composición de revestimiento es suficiente para estabilizar el ácido carbónico). Sin embargo, debe apreciarse que la temperatura y/o presión pueden ajustarse para desplazar el equilibrio del ácido carbónico con el agua y el dióxido de carbono. En tal caso, de acuerdo con la presente invención, el ácido carbónico se forma en una cantidad basada en la temperatura de la composición de revestimiento y/o la presión de una atmósfera que rodea la composición de revestimiento. Las cantidades relativas de agua y dióxido de carbono, así como la temperatura mencionada anteriormente y las variables de presión deben ajustarse basándose en el rendimiento pretendido del ácido carbónico en una composición de revestimiento. Típicamente, la cantidad de ácido carbónico presente en la composición de revestimiento está a una proporción molar de al menos 1:1, como alternativa al menos 2:1, como alternativa al menos 3:1 de ácido carbónico a agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina, que es una cantidad suficiente para descomplejar el complejo de organoborano-amina como se describe adicionalmente en detalle a continuación. El ácido carbónico típicamente se forma en la composición de revestimiento a una presión atmosférica de aproximadamente 1013,25 hPa (1 atm) y a una temperatura de -78 °C a 30 °C. Sin embargo, debe apreciarse que las temperaturas y presiones a las que se forma el ácido carbónico pueden variar sin desviarse del alcance de la presente invención.

El equilibrio de ácido carbónico con agua y dióxido de carbono típicamente se alcanza durante un periodo relativamente largo de tiempo. En tal caso, pueden realizarse etapas para reducir el tiempo que se tarda en conseguir el equilibrio del ácido carbónico con agua y dióxido de carbono en la composición de revestimiento con el fin de acelerar la polimerización del compuesto curable por radicales en la composición de revestimiento. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede someterse a un aumento de presión para aumentar la solubilidad del dióxido de carbono en la composición de revestimiento, para aumentar de esta manera la formación de ácido carbónico debido a la presencia de mayores cantidades de dióxido de carbono en la composición de revestimiento. Típicamente, el ácido carbónico *in situ* se forma dentro de un periodo de menos de o igual a 60 minutos, más típicamente de 5 a 30 minutos, lo más típicamente de 5 a 15 minutos.

El complejo de organoborano-amina se descompleja o disocia (es decir, se degrada) para separar el iniciador de organoborano y el agente de bloqueo de amina como se ha descrito anteriormente. El complejo de organoborano-amina se descompleja en la composición de revestimiento por reacción del ácido carbónico en la composición de revestimiento con el agente de bloqueo de amina. El ácido carbónico dona un único protón para reaccionar con un solo agente de bloqueo de amina, aunque es posible (aunque improbable) que pequeñas cantidades de ácido carbónico puedan donar dos protones para reaccionar con los dos agentes de bloqueo de amina. En particular, se cree que el ácido carbónico dona ya sea uno o dos protones a moléculas de agua formando de esta manera especies ácidas, que a su vez reaccionan con el agente de bloqueo de amina para descomplejar el complejo de organoborano-amina. Por consiguiente, como se ha expuesto anteriormente, el ácido carbónico está presente típicamente en una proporción molar de al menos 1:1 respecto al agente de bloqueo de amina en el complejo de organoborano-amina y, más típicamente, está presente en las cantidades o intervalos expuestos anteriormente.

El procedimiento puede incluir también la etapa de introducir un segundo gas en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento. El segundo gas puede ser anhídrido sulfúrico. El segundo gas puede introducirse por cualquier procedimiento descrito anteriormente respecto a la etapa de introducir el dióxido de carbono. En particular, el segundo gas puede incluirse en la atmósfera gaseosa controlada junto con el dióxido de carbono. Como alternativa, el segundo gas puede incluirse en una atmósfera gaseosa controlada adicional y separarse de la atmósfera gaseosa controlada que contiene el dióxido de carbono como se ha descrito anteriormente. El segundo gas puede reaccionar con el agua por mecanismos similares a los del dióxido de carbono.

El procedimiento incluye también la etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno. En una realización, la etapa de polimerización se define adicionalmente como la polimerización a una temperatura de -78 °C a 35 °C. En otra realización, la etapa de polimerización se define adicionalmente como polimerización a una temperatura de 15 °C a 30 °C. En otra realización más, la etapa de polimerización se define adicionalmente como polimerización a aproximadamente temperatura ambiente. Como alternativa, el procedimiento puede incluir la etapa de aplicar calor y/o radiación a la composición de revestimiento y/o al compuesto polimerizable por radicales para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales. La etapa de polimerización del compuesto polimerizable por radicales puede definirse adicionalmente como polimerización para curar la composición de revestimiento sobre el componente de automóvil.

La etapa de polimerización usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno puede definirse adicionalmente como polimerización mediante polimerización por radicales libres. El mecanismo de polimerización por radicales libres se conocen bien en la técnica e incluye típicamente tres fases: iniciación, propagación y

terminación. Típicamente, y como se ha descrito anteriormente, ocurre una reacción de escisión homolítica entre el oxígeno triplete y el iniciador de organoborano formando de esta manera un radical (R•) que es responsable de iniciar la polimerización. El radical (R•) típicamente propaga una cadena de polímero en desarrollo mediante reacciones homolíticas adicionales del compuesto polimerizable por radicales y cualquier segundo, tercer o
 5 compuesto polimerizable por radicales adicional. La fase de terminación puede incluir el acoplamiento en el que dos radicales reaccionan entre sí, formando una sola molécula. Como alternativa, puede ocurrir la desproporción de cadena en la que dos radicales se encuentran e intercambian protones.

En una realización, el procedimiento incluye también la etapa de limitar una cantidad de oxígeno presente en la composición de revestimiento porque se cree que una presencia de oxígeno en la composición de revestimiento
 10 puede inhibir la formación de radicales formando especies radicales menos reactivas que inhibiendo la polimerización. Análogamente, el procedimiento puede incluir también la etapa de limitar una cantidad del oxígeno introducido en el sustrato por las mismas razones que las descritas inmediatamente antes. El oxígeno está presente típicamente en la composición de revestimiento en una proporción molar de 1:1 a 5:1 con el iniciador de organoborano. Una manera en la que la cantidad de oxígeno presente en la composición de revestimiento puede limitarse es limitando la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera que rodea a la composición de revestimiento.
 15 Para ello, el oxígeno puede estar presente en la atmósfera que rodea a la composición de revestimiento en una cantidad de 0,1 al 5,0 por ciento en peso en base al peso total de la atmósfera que rodea a la composición de revestimiento.

El tiempo de curado total para la composición de revestimiento típicamente varía dependiendo de la naturaleza particular de la composición de revestimiento y del uso pretendido de la misma. Sin embargo, el tiempo de curado total para la composición de revestimiento típicamente es menor de o igual a 60 minutos, como alternativa menor de
 20 30 minutos, más típicamente de 5 a 30 minutos.

En una realización del procedimiento de la presente invención, la etapa de descomplejar los complejos de organoborano ocurre en ausencia de calentamiento externo, tal como desde un horno. Se explica que el ácido carbónico se forma de manera natural en la composición de revestimiento en presencia de agua y dióxido de carbono. Una vez que se forma el ácido carbónico, el ácido carbónico dona uno o dos protones que reaccionan con el agente de bloqueo de amina en ausencia de calentamiento externo para descomplejar el complejo de organoborano-amina. Adicionalmente, el iniciador de organoborano, después de la separación del agente de bloqueo de amina, reacciona también con el compuesto polimerizable por radicales en presencia de oxígeno y en
 25 ausencia de calentamiento externo. Adicionalmente, la etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno puede ocurrir en ausencia de calentamiento externo de la composición de revestimiento. Sin embargo, debe apreciarse que el calentamiento externo puede emplearse para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales.

En una realización alternativa, el procedimiento incluye también la etapa de recuperar al menos parte del dióxido de carbono usado en el procedimiento. Al menos parte del dióxido de carbono puede recuperarse mediante una reacción térmicamente reversible del ácido carbónico. Como se ha expuesto anteriormente, el dióxido de carbono tiene una constante de equilibrio de hidratación muy baja, dependiendo la cantidad de ácido carbónico presente en la composición de revestimiento de la cantidad de agua y dióxido de carbono presentes en su interior. Las reducciones en la cantidad de agua y/o dióxido de carbono de la composición de revestimiento dan como resultado reducciones en la cantidad de ácido carbónico presente en su interior, proporcionando de esta manera numerosas opciones para reducir la cantidad de ácido carbónico presente en la composición de revestimiento y/o en el revestimiento curado. En tal caso, es posible reducir o eliminar la presencia de ácido carbónico en el revestimiento curado una vez que el complejo de organoborano-amina se ha descomplejado. De esta manera, pueden evitarse o minimizarse los efectos dañinos asociados con los ácidos conocidos que se usan como agentes de descomplejación.
 35 40 45

Otra realización de la presente invención es un procedimiento de curado de una composición como se ha descrito anteriormente, en la que la etapa A) comprende adicionalmente aplicar la composición de revestimiento sobre un componente de automóvil.

Otra realización más de la presente invención es un componente de automóvil que comprende un revestimiento curado sobre el mismo preparado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.
 50

Los siguientes Ejemplos pretenden ilustrar la presente invención.

Ejemplos

Las composiciones de revestimiento se forman y aplican a un sustrato de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

55 Las Composiciones de Revestimiento 1 y 2 se forman de la siguiente manera:

La Composición 1 se forma combinando 10,03 gramos de Laromer® UA9061, 0,51 gramos del complejo de tri-*n*-butilborano diamino-propano (TnBB-DAP) como el complejo de organoborano-amina, y 0,13 gramos de agua. Laromer® UA9061 es una resina de acrilato de poliuretano alifático y está disponible en el mercado en BASF

Corporation. El Laromer[®] UA9061 se incluye en la Composición 1 como el compuesto polimerizable por radicales. En concreto, no se incluyen fotoiniciadores en la Composición 1.

5 La Composición 2 se forma combinando 9,93 gramos de un sistema de refinado 1K con capa transparente curable por UV, 0,52 gramos del complejo de trietilborano-1,3-diaminopropano (TEB-DAP) como el complejo de organoborano-amina y 0,54 gramos de agua. El sistema de refinado 1k con capa transparente curable por UV incluye Laromer[®] UA9061 como el compuesto polimerizable por radicales. En concreto, como con la Composición 1, no se incluyen fotoiniciadores en la Composición 2.

10 Después de la formación, las Composiciones de Revestimiento se aplican después individualmente a un panel metálico que tiene una capa de electro-revestimiento formada sobre el mismo. Después de la aplicación de las Composiciones de Revestimiento, cada una de las Composiciones de Revestimiento se extiende con una barra del N° 8. Posteriormente, el sustrato revestido que incluye la Composición de Revestimiento 1 dispuesta en su interior se coloca en un cubo que comprende hielo seco durante un periodo de aproximadamente 20 minutos, que es una cantidad de tiempo suficiente para que el dióxido de carbono en el cubo se difunda dentro de la Composición de Revestimiento 1 en una proporción molar de al menos 500:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina para formar de esta manera ácido carbónico *in situ* en la Composición de Revestimiento 1 y que es también una cantidad de tiempo suficiente para que la Composición de Revestimiento 1 se cure. Después de 20 minutos, la Composición de Revestimiento 1 se evalúa para determinar si ocurre curado observable por evaluación visual. Los resultados de las evaluaciones anteriores indican que la Composición de Revestimiento 1 presenta un curado observable.

20 El sustrato revestido que incluye la Composición de Revestimiento 2 dispuesta en su interior se coloca en un cubo que comprende hielo seco durante un periodo de aproximadamente 45 minutos, que es una cantidad de tiempo suficiente para que el dióxido de carbono en el cubo se difunda dentro de la Composición de Revestimiento 2 en una proporción molar de al menos 500:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina para formar de esta manera ácido carbónico *in situ* y en la Composición de Revestimiento 2 y que también es una cantidad de tiempo suficiente para que la Composición de Revestimiento 2 se cure. Después de 45 minutos, la Composición de Revestimiento 2 se evalúa para determinar si ocurre curado observable por evaluación visual. Los resultados de las evaluaciones anteriores indican que la Composición de Revestimiento 2 presenta un curado observable.

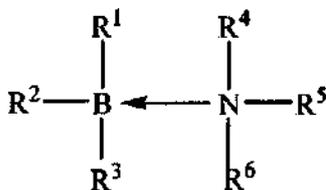
Ejemplos comparativos

30 La Composición de Revestimiento 2 se aplica también a sustratos en ausencia de dióxido de carbono. Más específicamente, estos sustratos se colocan en aire atmosférico que incluye dióxido de carbono presente en cantidades ambiente. Una vez colocada en aire atmosférico, se permite que la Composición de Revestimiento 2 se cure durante varios días. Después de varios días, la Composición de Revestimiento 2 se evalúa para determinar si ocurre un curado observable por evaluación visual. Los resultados de las evaluaciones anteriores indican que la Composición de Revestimiento 2 no presenta un curado observable cuando se coloca en aire atmosférico debido a una difusión insuficiente del dióxido de carbono en la Composición de Revestimiento 2.

40 Por consiguiente, los datos expuestos anteriormente indican que el procedimiento de la presente invención polimeriza eficazmente los compuestos polimerizables por radicales y permite un curado eficaz y efectivo de las composiciones de revestimiento. Además, las Composiciones de Revestimiento 1 y 2 se curan usando dióxido de carbono que no es tóxico y no se clasifica como contaminante peligroso del aire, haciendo de esta manera que este procedimiento sea medioambientalmente respetuoso y permitiendo que este procedimiento se utilice en grandes instalaciones de producción con emisiones y contaminación mínimas. Además, el dióxido de carbono no es caro y está fácilmente disponible a partir de los esfuerzos de reciclado diseñados para reducir los gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental. Además, el uso del dióxido de carbono minimiza la inhibición del curado de la superficie expuesta al oxígeno, aumentando de esta manera la eficacia de este procedimiento. Adicionalmente, el uso del dióxido de carbono mejora el control de la velocidad de curado y permite el uso de sistemas de un componente (1K) que reducen los tiempos de curado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de curado de una composición de revestimiento que comprende un compuesto polimerizable por radicales y un complejo de organoborano-amina que tiene un iniciador de organoborano como un agente de bloqueo de amina, y agua, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 A. combinar el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua para formar la composición de revestimiento;
 B. introducir dióxido de carbono en la composición de revestimiento o en una composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la
 10 composición de revestimiento, en el que el dióxido de carbono está presente en la composición de revestimiento en una proporción molar de al menos 500:1 con el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina para formar de esta manera ácido carbónico *in situ* en una proporción molar de al menos 1:1 del ácido carbónico y el agente de bloqueo de amina del complejo de organoborano-amina;
 C. descomplejar el complejo de organoborano-amina con el ácido carbónico separando de esta manera el iniciador de organoborano y el agente de bloqueo de amina; y
 15 D. polimerizar el compuesto polimerizable por radicales usando el iniciador de organoborano en presencia de oxígeno.
2. Un procedimiento según en la reivindicación 1 en el que el ácido carbónico se forma a una presión atmosférica de aproximadamente 1013,25 hPa (1 atm) y una temperatura de -78 °C a 30 °C.
3. Un procedimiento según en la reivindicación 1 en el que el ácido carbónico *in situ* se forma en un periodo menor o
 20 igual a 60 minutos.
4. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de introducir dióxido de carbono comprende exponer la composición de revestimiento a una atmósfera gaseosa controlada que contiene dióxido de carbono presente en una concentración mayor que la concentración de dióxido de carbono en el aire atmosférico ambiente.
5. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la etapa de introducir dióxido de
 25 carbono comprende introducir dióxido de carbono supercrítico en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento.
6. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la etapa de introducir dióxido de
 30 carbono comprende introducir dióxido de carbono sólido en la composición de revestimiento o en la composición que incluye al menos uno del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y el agua antes de formar la composición de revestimiento.
7. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la etapa de introducir dióxido de carbono comprende pulverizar el dióxido de carbono desde una boquilla de una pistola de pulverización por impacto.
8. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el complejo de organoborano-
 35 amina tiene la siguiente fórmula:



- en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un
 40 átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilaquilo, un grupo alquileno, homólogos halogenados de los mismos y combinaciones de los mismos.
9. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto polimerizable por radicales se selecciona entre el grupo de resinas de éster acrílico insaturado, monómeros de éster acrílico funcionales y combinaciones de los mismos.
10. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que compuesto polimerizable por
 45 radicales está presente en una cantidad del 90 al 97 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento y el complejo de organoborano-amina está presente en una cantidad del 2 al 5 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.
11. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de descomplejar el

complejo de organoborano ocurre en ausencia de calentamiento externo de la composición reactiva.

12. Un procedimiento según en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa A) comprende adicionalmente aplicar la composición de revestimiento sobre un componente de automóvil.

5 13. Un componente de automóvil que comprende un revestimiento curado sobre el mismo formado de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 12.