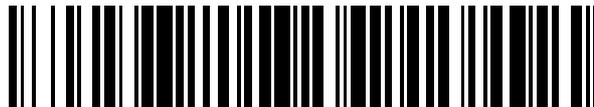


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 523**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10726103 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2445655**

54 Título: **Procedimiento de formación de una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 220912 P

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

19.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CRANFILL, DAVID y
GUTOWSKI, KEITH E.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 560 523 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 formación de una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento para formar una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil empleando un iniciador de organoborano. De modo más específico, el iniciador de organoborano está complejoado con un agente bloqueante no cíclico bifuncional específico.

Descripción de la técnica relacionada

10 El acabado y reacabado en la automoción es una industria creciente en EEUU y otros países debido a la producción cada vez mayor de vehículos. Generalmente, los revestimientos de acabado para la automoción de los fabricantes del equipo original (OEM) y los revestimientos para la automoción de reacabado del mercado secundario son composiciones en dos partes que requieren de un mezclado físico de las dos fases condensadas. Este mezclado generalmente limita el control de la curación, aumenta los tiempos de curación e impide la aplicación de los revestimientos a formas complejas y superficies secuestradas.

15 Así, ha surgido un interés por emplear tecnologías de curación rápida, tal como la tecnología de haz de electrones y curación con UV, en los revestimientos de acabado y de reacabado en la automoción. Estas tecnologías utilizan electrones libres, tanto en forma de radicales formados mediante luz UV como en forma de electrones formados a partir de haces de electrones, para polimerizar y curar los revestimientos. Estas tecnologías minimizan los tiempos de curación de los revestimientos, comparado con los revestimientos con una base de disolvente y con una base acuosa que se curan de diferente forma, pero requieren un equipo caro, tal como lámparas de UV, aspiradoras, filamentos, etc. Así, el uso de estas tecnologías resulta caro, son procesos largos y trabajosos, y se puede producir un encogimiento de la película y una inhibición de la superficie por oxígeno.

20

25 Como alternativa, los revestimientos de reacabado pueden curarse utilizando calor y hornos grandes para iniciar la reticulación. Generalmente, los revestimientos se aplican a partes de los automóviles, que entonces se hacen pasar a través de los hornos para curar los revestimientos. Sin embargo, el uso de estos hornos requiere mucha energía y son caros, y tienen un impacto negativo sobre el entorno. En las instalaciones de producción de automóviles de OEM, los hornos ocupan grandes espacios y son incómodos de usar.

30 También se ha desarrollado otra tecnología para mejorar la velocidad y la eficacia de los revestimientos de curación. Esta tecnología emplea compuestos de boro, por ejemplo, iniciadores de organoborano, para formar radicales que polimerizan monómeros orgánicos y curan los revestimientos. Los iniciadores de organoborano inician la polimerización por radicales libres y estimulan la adhesión de los revestimientos a sustratos con baja energía superficial debido a su capacidad para generar radicales que polimerizan los monómeros orgánicos. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que la oxidación limitada por la difusión de los iniciadores de organoborano, y la producción de radicales a partir de estos, está dirigida por la estabilidad termodinámica de los enlaces de boro-oxígeno en el iniciador de organoborano, y provoca que los iniciadores de organoborano sean pirofóricos en oxígeno. Debido a esta reactividad, los iniciadores de organoborano habitualmente se estabilizan con agentes bloqueantes que hacen que los iniciadores de organoborano sean menos susceptibles a la inserción del oxígeno y la prematura generación de radicales. Los agentes bloqueantes se disocian bajo condiciones controladas (por ejemplo, con la aplicación de calor o mediante la exposición a un agente descomplejante) para liberar a los iniciadores de organoborano e iniciar la formación de radicales libres a través de la reacción con el oxígeno.

35

40 El documento WO 2008/085234 divulga un procedimiento para formar un revestimiento curado sobre una superficie con un sistema que comprende (i) un monómero, oligómero o polímero polimerizable por radicales libres, (ii) un complejo de organoborano-amina, (iii) un compuesto reactivo a aminas, y (iv) oxígeno, en el que los componentes (i)-(iv) se distribuyen entre una base y un agente de curación, de modo que uno de los ingredientes (ii) o (iii) está en la base y el otro en el agente de curación, y la base y el agente de curación no se combinan en presencia de oxígeno antes de la etapa de curación.

45

50 Los agentes bloqueantes típicos conocidos en la técnica, aunque son eficaces, carecen de la suficiente versatilidad para la disociación (es decir, el desbloqueo) bajo una diversidad de condiciones de revestimiento diferentes, en especial cuando se aplican en aplicaciones de acabado y de reacabado. Por consiguiente, sigue existiendo la oportunidad de desarrollar un complejo de organoborano mejorado para ser utilizado en un procedimiento para formar revestimientos. También sigue existiendo la oportunidad de desarrollar un procedimiento mejorado para formar una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil empleando el complejo de organoborano.

Sumario de la invención y ventajas

La presente invención proporciona un procedimiento para formar una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil empleando un iniciador de organoborano. El procedimiento incluye la etapa de aplicar una composición de revestimiento al componente de automóvil. La composición de revestimiento incluye un compuesto polimerizable por radicales y un iniciador de organoborano. El iniciador de organoborano está complejoado con un agente bloqueante no cíclico bifuncional. Este agente bloqueante tiene un esqueleto de carbono y dos restos complejantes de organoborano que son diferentes entre sí. Los restos complejantes de organoborano se seleccionan del grupo de un resto amina, un resto tiol, y un resto fosfina, y están separados entre sí por dos a cuatro átomos de carbono. Esta separación aumenta la nucleofilicidad del agente bloqueante hacia el iniciador de organoborano. El procedimiento también incluye la etapa de descomplejar el iniciador de organoborano del agente bloqueante, formando con ello un radical. El procedimiento incluye también la etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales, empleando el radical para curar la composición de revestimiento sobre el componente de automóvil.

El agente bloqueante de esta invención aumenta la versatilidad del procedimiento y permite que el procedimiento pueda utilizarse en una diversidad de condiciones. De modo más específico, el agente bloqueante de esta invención puede tener una funcionalidad amina y tiol, una funcionalidad amina y fosfina, o una funcionalidad tiol y fosfina, lo cual permite adaptar el procedimiento a condiciones específicas y ajustarlo para unos tiempos y propiedades de curación específicos. Además, la diversa funcionalidad del agente bloqueante permite retirar selectivamente el agente bloqueante del iniciador de organoborano, para adaptar aún más el procedimiento a aplicaciones concretas. Aún más, la separación de los restos complejantes por dos a cuatro átomos de carbono estimula y potencia la nucleofilicidad del agente bloqueante, permitiendo con ello que el agente bloqueante interactúe más completamente con el iniciador de organoborano.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

Otras ventajas de la presente invención se apreciarán con facilidad cuando esta se entienda más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción detallada, cuando se considera en conexión con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra un primer mecanismo de reacción teórico de la descomplejación de un iniciador de organoborano con respecto a un agente bloqueante utilizando un ácido como agente de descomplejación;

la figura 2 ilustra un segundo mecanismo de reacción teórico de la descomplejación de un iniciador de organoborano con respecto a un agente bloqueante utilizando calor;

la figura 3 ilustra un tercer mecanismo de reacción teórico de la descomplejación de un iniciador de organoborano con respecto a un agente bloqueante utilizando dióxido de carbono como agente de descomplejación que interactúa con una amina libre; y

la figura 4 ilustra esquemas de reacción teóricos de formación y propagación de radicales utilizando un iniciador de organoborano, y también ilustra las probables reacciones secundarias que pueden producirse entre los organoboranos y el oxígeno.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento, que incluye un compuesto polimerizable por radicales y un iniciador de organoborano, y cada uno se describe con más detalle a continuación. La presente invención también proporciona un procedimiento para formar una composición de revestimiento curada sobre un componente de automóvil y un procedimiento para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales, que también se describe con más detalle a continuación.

La composición de revestimiento, denominada en lo sucesivo "composición", puede utilizarse en cualquier industria. La composición puede emplearse en una diversidad de aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a revestimientos de "acabado" de fabricantes de equipos originales (OEM), revestimientos de "reacabado" del mercado secundario, revestimientos de automoción, revestimientos protectores, películas, encapsulantes, geles, sellantes, revestimientos de liberación, revestimientos de conformación y sus combinaciones. De la forma más general, la composición se emplea como un revestimiento de acabado de OEM para la automoción o como un revestimiento de reacabado para la automoción, como un cebador, una capa de base, una capa transparente y/o un sellante.

La composición puede tener una base acuosa o una base de disolvente, y puede utilizarse como un sistema de un componente (1K) o de dos componentes (2K). La composición generalmente se aplica a un sustrato, tal como un

componente de automóvil, y se cura para formar una película. En una realización, la composición es un sistema 2K e incluye dos componentes que son reactivos entre sí, por ejemplo, el compuesto polimerizable por radicales presentado anteriormente, un agente descomplejante descrito con más detalle a continuación, y el iniciador de organoborano. En una realización alternativa, el sistema 2K incluye un agente reticulante en un componente y el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano en el otro componente. En esta realización, el iniciador de organoborano puede estar presente con el agente reticulante, el compuesto polimerizable por radicales o con ambos. En otra realización, la composición es un sistema 1K e incluye el compuesto polimerizable por radicales. En otra realización, la composición es un sistema 1K e incluye el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano. En otra realización, el sistema 1K incluye el compuesto polimerizable por radicales, el agente reticulante y el agente descomplejante. En otras realizaciones, los sistemas 1K o 2K consisten fundamentalmente o consisten en el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano. La expresión "consiste fundamentalmente en" se refiere a que el sistema 1K o 2K incluye solo compuestos que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de los sistemas, tales como olefinas, poliolefinas, alquinos, acrilatos, resinas de ésteres acrílicos insaturados, monómeros de ésteres acrílicos funcionales, y similares. En otras realizaciones, los sistemas 1K y/o 2K pueden incluir estabilizantes lúminicos de amina impedida (HALS), paquetes de UVA, aditivos para el flujo, agentes humectantes, pigmentos, reticulantes, catalizadores y similares. Además, los sistemas 1K y/o 2K pueden incluir acrilatos y/o metacrilatos como compuestos polimerizables de radicales.

Como se presentó anteriormente, el compuesto polimerizable por radicales está presente en la composición de revestimiento. El compuesto polimerizable por radicales generalmente incluye uno o más grupos etilénicamente insaturados por molécula, concretamente, grupos C=C. Se contempla que el compuesto polimerizable por radicales pueda incluir dos grupos etilénicamente insaturados o tres o más grupos etilénicamente insaturados. El compuesto polimerizable por radicales puede incluir también uno o más grupos alquínico, es decir, grupos C≡C. El compuesto polimerizable por radicales puede seleccionarse del grupo de monómeros, dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros en bloque, polímeros de estrella, polímeros injertados, copolímeros aleatorios, y sus combinaciones, con la condición de que el compuesto polimerizable por radicales aún sea capaz de ser polimerizado con 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, pero sigue conservando la capacidad para ser más polimerizado. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de glicerol o fosfolípidos mono- y poliinsaturados, diésteres de fósforo, péptidos, nucleósidos, nucleótidos y sus combinaciones, que tienen al menos un grupo funcional polimerizable por radicales.

En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de acrilatos, carbamatos, epóxidos y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes adecuados de carbamatos y epóxidos son los que tienen al menos un grupo funcional polimerizable por radicales y generalmente uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo de ésteres, éteres, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, amidas y ureas, acrílicos, grupos de azufre, grupos de fósforo, y sus combinaciones. Los carbamatos pueden incluir grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y pueden tener estructuras lineales o ramificadas con diversas funcionalidades que incluyen, pero no se limitan a funcionalidad hidrocarburo ramificado, funcionalidad hidroxilo, funcionalidad carboxilato, funcionalidad carbamato y/o funcionalidad éster. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de compuestos alifáticos α,β -insaturados, ésteres vinílicos, estirenos sustituidos, ésteres del ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico y sus combinaciones. Los ejemplos de compuestos alifáticos α,β -insaturados incluyen, pero no se limitan a 1-octeno, 1-hexeno, 1-deceno y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de ésteres vinílicos y estirenos adecuados incluyen acetato de vinilo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y sus combinaciones.

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de acrilatos, acrilatos sustituidos con halógenos, alquenoatos, carbonatos, ftalatos, acetatos, itaconatos y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de acrilatos incluyen, pero no se limitan a 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 contiene isocianato, tales como isocianatoacrilato y sus combinaciones. En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de diacrilatos, triacrilatos, poliácrilatos, acrilatos de uretano, poliésteres insaturados, y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de di-, tri- y poliácrilatos incluyen, pero no se limitan a diacrilato de hexanediol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes adecuados de acrilatos de uretano incluyen Ebercyl 8402 y Ebercyl 8301, disponibles en el mercado en UCB Chemicals, y Actilane 251, disponible en el mercado en Akcros Chemicals. Los ejemplos no limitantes adecuados de poliésteres insaturados incluyen los poliésteres preparados con anhídrido maleico. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales también se define como una mezcla de resina OH-acrítica y un penta/hexaacrilato de dipentaeritritol. En otra

realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de resinas de ésteres acrílicos y metacrílicos insaturados, monómeros de ésteres acrílicos y metacrílicos funcionales, y sus combinaciones.

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de diacrilato de butilenglicol, dimetilacrilato 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, dimetilacrilato 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, dimetilacrilato de bisfenol A, acrilato de bisfenol A etoxilado, metacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hexafluoro-bisfenol A, dimetilacrilato de hexafluoro-bisfenol A, diacrilato de dietilenglicol, dimetilacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetilacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetilacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, dimetilacrilato de polipropilenglicol, trimetilolpropantriacrilato, trimetilolpropantrimetacrilato, trimetilolpropantriacrilato etoxilado, trimetilolpropantrimetacrilato etoxilado, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, y sus combinaciones. Otros ejemplos de acrilatos adecuados incluyen acrilamidas y metacrilamidas, tales como N-isopropilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de dialquilacrilato de alquilenglicol, diacrilato de alquilenglicol, y sus combinaciones. De la forma más general, el compuesto polimerizable por radicales es un acrilato o un metacrilato.

Los ejemplos adecuados de alquenoatos incluyen, pero no se limitan a alquil-N-alquenoatos, metil-3-butenoato y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de carbonatos incluyen, pero no se limitan a carbonatos de alquilo, carbonatos de alilalquilo, tales como carbonato de alilmetilo, pirocarbonato de dialilo, carbonato de dialilo y sus combinaciones. Los itaconatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a itaconatos de alquilo, tales como itaconato de dimetilo. Los ejemplos no limitantes de acetatos adecuados incluyen acetatos de alquilo, acetatos de alilo, acetoacetatos de alilo y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de ftalatos incluyen, pero no se limitan a ftalatos de alilo, ftalatos de dialilo y sus combinaciones.

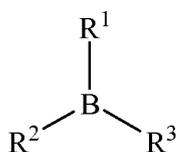
El compuesto polimerizable por radicales también puede incluir estireno y estirenos sustituidos, en particular cuando se emplean junto con monómeros acrílicos. Como alternativa, el compuesto polimerizable por radicales puede incluir prepolímeros de poliuretano cerrados con acrilato preparados haciendo reaccionar monómeros, oligómeros o polímeros de acrilato reactivos con isocianato, tales como hidroxiacrilatos, con prepolímeros con funcionalidad isocianato. También resulta útil 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 no limitantes incluyen, pero no se limitan a 4,4'-tris[N-(3(2-acriloiloxietiloxi)fenil)-N-fenilamino]trifenilamina, y 4,4'-tris[N-(3-(benzoiloxifenil)-N-fenilamino]trifenilamina.

También se contempla que el compuesto polimerizable por radicales pueda incluir compuestos que incluyan grupos acriloxialquilo, tal como un grupo acriloxipropilo, grupos metacriloxialquilo, tales como un grupo metacriloxipropilo y/o grupos orgánicos insaturados, que incluyen, pero no se limitan a grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono, que incluyen grupos vinilo, alilo, butenilo y hexenilo, grupos alquino que tienen 2-12 átomos de carbono, que incluyen grupos etinilo, propinilo y butinilo, y sus combinaciones. Los grupos orgánicos insaturados pueden incluir grupos polimerizables por radicales en poliéteres oligoméricos y/o poliméricos, que incluyen un grupo aliloxipoli(oxialqueno), sus análogos sustituidos con halógeno, y sus combinaciones. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales incluye un compuesto formado mediante la copolimerización de compuestos orgánicos que tienen esqueletos poliméricos con el compuesto polimerizable por radicales, de modo que exista un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libres por copolímero. Los compuestos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a polímeros basados en hidrocarburos, tales como polioisobutileno, polibutadienos, poliisoprenos, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y copolímeros de polietileno-polipropileno, poliestirenos, estireno-butadieno, y acrilonitrilo-estireno-butadieno, poliácrilatos, poliéteres, tales como poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), poliamidas, policarbonatos, poliimidias, poliureas, polimetacrilatos, polímeros perfluorados o parcialmente fluorados, tales como politetrafluoroetileno, gomas fluoradas, hidrocarburos con terminación insaturada, olefinas, poliolefinas y sus combinaciones. Por supuesto, debe entenderse que el compuesto polimerizable por radicales no se limita a los compuestos mencionados anteriormente y puede incluir cualquier otro conocido en la técnica.

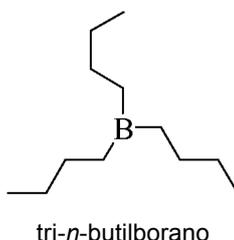
Además del compuesto polimerizable por radicales, la composición también puede incluir un segundo, un tercer o más de tres compuestos polimerizables por radicales. El segundo, tercer y cualquier compuesto polimerizable por radicales adicional puede ser igual o diferente al compuesto polimerizable por radicales descrito anteriormente. En

diversas realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales generalmente está presente en la composición en una cantidad de 20 a 99, como alternativa en una cantidad de 50 a 99, como alternativa en una cantidad de 60 a 99, y como alternativa en una cantidad de 80 a 99 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. 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 generalmente incluyen un disolvente. En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales generalmente está presente en la composición en una cantidad de 1 a 90, como alternativa en una cantidad de 1 a 60, y como alternativa en una cantidad de 1 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. En otras realizaciones, la composición generalmente incluye el segundo, el tercer y/o los compuestos polimerizables por radicales adicionales con una cantidad total de los compuestos polimerizables por radicales presentes en las cantidades descritas anteriormente.

Volviendo al iniciador de organoborano presentado por primera vez anteriormente, el iniciador de organoborano puede ser cualquiera conocido en la técnica. El iniciador de organoborano generalmente incluye boranos trifuncionales que tienen la estructura general:



en la que cada uno de R^1 - R^3 puede tener independientemente 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 un esqueleto, un grupo alifático y un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alquileo capaz de actuar como un puente covalente para el boro, y sus homólogos sustituidos con halógeno, de modo 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 también pueden ser independientemente un grupo alcoxi, tal como un grupo metoxi o etoxi, de modo 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 también puede definirse, pero no se limita a trimetilborano, trietilborano, tri-*n*-butilborano, tri-*n*-octilborano, tri-*sec*-butilborano, tridodecilborano, fenildietilborano, y sus combinaciones. Otros ejemplos adecuados incluyen 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en hexanos, 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en tetrahydrofurano, 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en tolueno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en *n*-heptano, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en cloruro de metileno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en tolueno, triflato de dicitclohexilboro (DCBT) en una disolución 0,5 M en hexanos, triflato de dicitclohexilcloroborano (DCBCL) en una disolución 1 M en hexanos, metoxidietilborano (MDEB) como un líquido puro, una disolución al 50% en peso de metoxidietilborano (MDEB) en tetrahydrofurano, trietilborano (TEB) como un líquido puro, trietilborano (TEB) como un líquido puro en tetrahydrofurano, trietilborano (TEB) en una disolución 1 M en hexanos, tri-*n*-butilborano (TNBB) como un líquido puro, tri-*sec*-butilborano (TSBB) como un líquido puro. Generalmente, el organoborano también se define como tri-*n*-butilborano. A continuación se indica la estructura del tri-*n*-butilborano, solo con un objetivo descriptivo:



El inhibidor de organoborano se compleja con un agente bloqueante para formar un complejo de organoborano. El agente bloqueante hace que el complejo de organoborano sea estable a condiciones ambientales y en una diversidad de disoluciones de compuestos polimerizables por radicales. El complejo de organoborano es capaz de iniciar la polimerización o la reticulación del compuesto polimerizable por radicales después de la disociación del iniciador de organoborano del agente bloqueante.

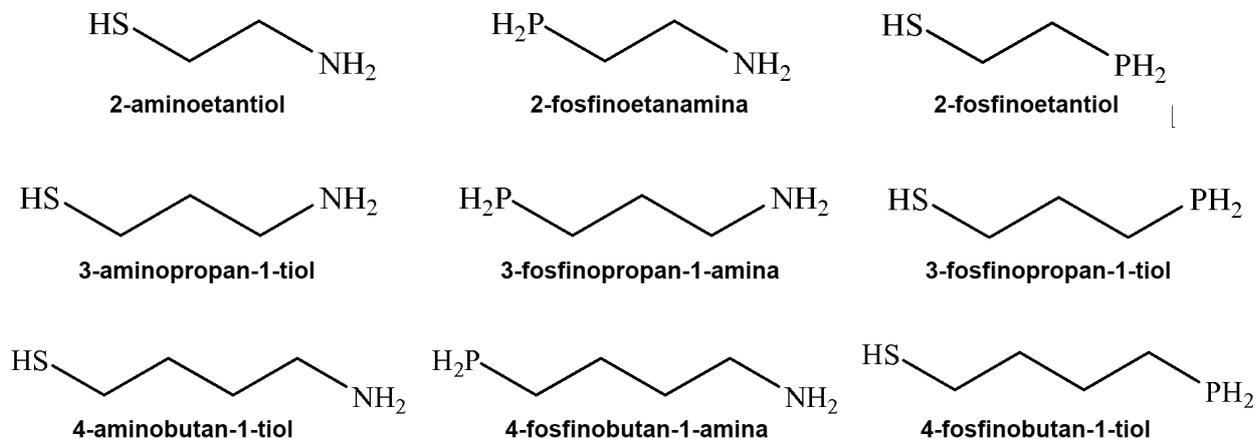
El complejo de organoborano generalmente tiene una energía de unión de 5 a 25, más generalmente de 10 a 20 y

de la forma más general de 10-15 kcal/mol. Tal como se conoce en la técnica, la energía de unión del complejo de organoborano se refiere a una cantidad neta de energía necesaria para descomponer el complejo de organoborano en sus componentes, es decir, el iniciador de organoborano y el agente bloqueante. Por supuesto, la presente invención no se limita a las energías de unión mencionadas anteriormente.

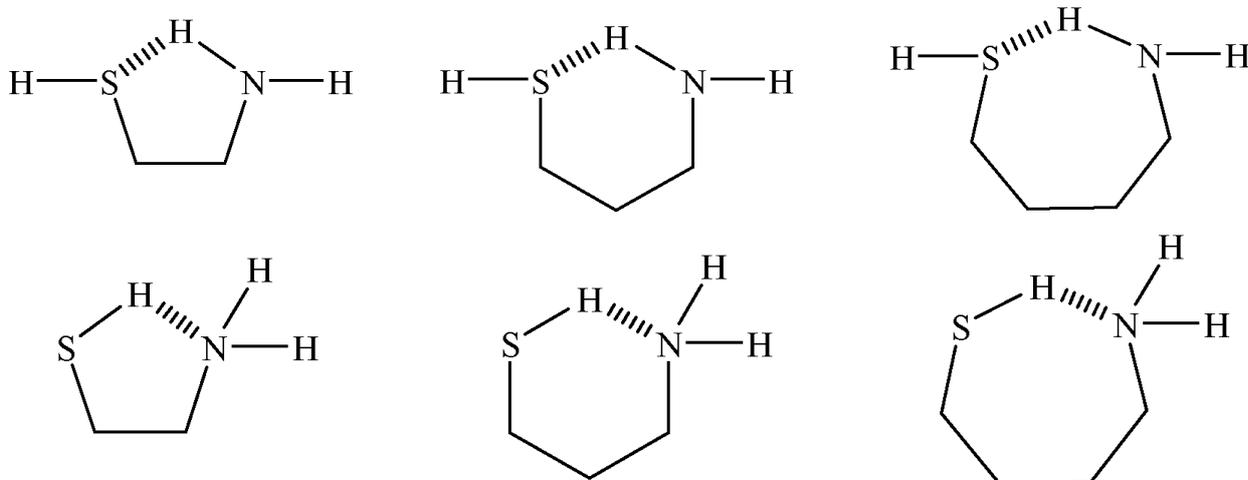
5 Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que los boranos trisustituidos, en presencia de oxígeno triplete, pueden sufrir una ruptura homolítica bimolecular en un enlace boro-carbono para producir el correspondiente radical peroxilo, alcoxilo, alquilo, triplete de cetona y/o tiilo (también denominado sulfenilo). Estos radicales pueden propagarse reaccionando con el iniciador de organoborano que está disociado del agente bloqueante hasta la terminación en un borato de trialquilo. En la figura 4 se ofrecen los esquemas de reacción teóricos de la formación y propagación de radicales, así como las probables reacciones secundarias que puedan producirse. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que los radicales alquilo (R•) generalmente inician la polimerización del compuesto polimerizable por radicales.

15 El agente bloqueante también se define como un agente bloqueante no cíclico bifuncional. El agente bloqueante puede ser lineal o ramificado, pero no puede ser cíclico. Además, el agente bloqueante es bifuncional e incluye exactamente dos grupos funcionales que son restos complejantes de organoborano. Los dos restos complejantes de organoborano son diferentes entre sí y se seleccionan del grupo de un resto amina (-NR₂), un resto tiol (-SR) y un resto fosfina (-PR₂), en los que cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Generalmente, el resto amina es una amina primaria, pero, como alternativa, puede ser una amina secundaria. Los restos complejantes de organoborano también están separados entre sí por dos a cuatro átomos de carbono. En una realización, los restos complejantes de organoborano están separados entre sí por exactamente dos átomos de carbono, de modo que uno de los restos complejantes está en posición alfa con respecto al otro. En otra realización, los restos complejantes de organoborano están separados entre sí por exactamente tres átomos de carbono. En otra realización, los restos complejantes de organoborano están separados entre sí por exactamente cuatro átomos de carbono. Esta separación aumenta la nucleofilicidad del agente bloqueante hacia el iniciador de organoborano, permitiendo con ello que el agente bloqueante interactúe más completamente con el iniciador de organoborano. La nucleofilicidad también puede mejorar si más de dos átomos de carbono separan los restos complejantes de organoborano.

25 En una realización, el agente bloqueante no cíclico bifuncional es alifático y tiene un único resto amina y un único resto tiol. En otra realización, el agente bloqueante es alifático y tiene un único resto amina y un único resto fosfina. En otra realización, el agente bloqueante es alifático y tiene un único resto tiol y un único resto fosfina. En otras realizaciones, el agente bloqueante no presenta insaturaciones carbono-carbono. Los ejemplos de agentes bloqueantes adecuados incluyen, pero no se limitan a 2-aminoetantiol, 2-fosfinoetanamina, 2-fosfinoetantiol, 3-aminopropan-1-tiol, 3-fosfinopropan-1-amina, 3-fosfinopropan-1-tiol, 4-aminobutan-1-tiol, 4-fosfinobutan-1-amina, 4-fosfinobutan-1-tiol, variantes monosustituidos de alquilo sobre P y N, y sus combinaciones. A continuación se ofrecen las estructuras químicas del 2-aminoetantiol, 2-fosfinoetanamina, 2-fosfinoetantiol, 3-aminopropan-1-tiol, 3-fosfinopropan-1-amina, 3-fosfinopropan-1-tiol, 4-aminobutan-1-tiol, 4-fosfinobutan-1-amina, y 4-fosfinobutan-1-tiol, solo con un objetivo descriptivo:



35 Generalmente, el agente bloqueante no cíclico bifuncional se selecciona del grupo de 2-aminoetantiol, 2-fosfinoetanamina, 2-fosfinoetantiol, y sus combinaciones. También se contempla que el agente bloqueante no cíclico bifuncional pueda formar una o más de las siguientes estructuras o sus variantes similares:



Como se ilustró anteriormente, un átomo de hidrógeno unido covalentemente al átomo de nitrógeno puede unirse a través del hidrógeno con el átomo de azufre, “activando” con ello el átomo de azufre para estimular la complejación con el organoborano. Como alternativa, el átomo de hidrógeno unido covalentemente al átomo de azufre puede unirse a través del hidrógeno con el átomo de nitrógeno, “activando” con ello el átomo de nitrógeno para estimular la complejación con el organoborano.

En una realización, el agente bloqueante es 2-aminoetantiol, y el organoborano está complejado con el resto amina del 2-aminoetantiol. En otra realización, el agente bloqueante también es 2-aminoetantiol, pero el organoborano está complejado con el resto tiol del 2-aminoetantiol. A continuación, solo con un objetivo descriptivo, se indica una estructura química del 2-aminoetantiol. Además, a continuación también se muestran las estructuras químicas típicas de organoboranos complejados con 2-aminoetantiol.



Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que la unión del agente bloqueante puede ser realizada y/o controlada mediante el uso de disolventes. Se cree que si el agente bloqueante incluye un resto amina y un resto tiol o fosfina, el uso de disolventes no polares estimula el enlace de hidrógeno de un átomo de hidrógeno unido covalentemente al nitrógeno, con el átomo de azufre o el átomo de fósforo, tal como se describió anteriormente, “activando” con ello el átomo de azufre o el átomo de fósforo para estimular la complejación con el organoborano. Por el contrario, se cree que el uso de disolventes polares en esta realización altera los enlaces de hidrógeno entre el átomo de nitrógeno del resto amina y un átomo de hidrógeno unido al átomo de azufre o al átomo de fósforo, estimulando con ello la complejación del átomo de nitrógeno con el organoborano. También se cree que si el agente bloqueante incluye un resto tiol y un resto fosfina, entonces el uso de disolventes no polares activa el átomo de fósforo de manera preferente frente al átomo de azufre para estimular la complejación con el organoborano. Como alternativa, se cree que el uso de disolventes polares en esta realización activa el átomo de azufre de manera preferente frente al átomo de fósforo para estimular la complejación con el organoborano.

El complejo de organoborano puede estar unido física y/o químicamente (enlazado) a una partícula sólida, tal como un soporte de fase, para controlar los tiempos de trabajo, así como para estabilizar los complejos de organoborano en fase líquida frente a la separación durante el almacenamiento. La unión puede realizarse a través de una serie de tratamientos de sustratos conocidos, *in situ* o *a priori*. Algunos procedimientos de tratamiento de sustratos incluyen el pretratamiento de partículas sólidas, tales como sílice triturada o precipitada, carbonato de calcio, negro de carbono, nanopartículas de carbono, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, nitruro de boro, plata, oro, platino, paladio y sus aleaciones, metales básicos, tales como níquel, aluminio, cobre y acero y

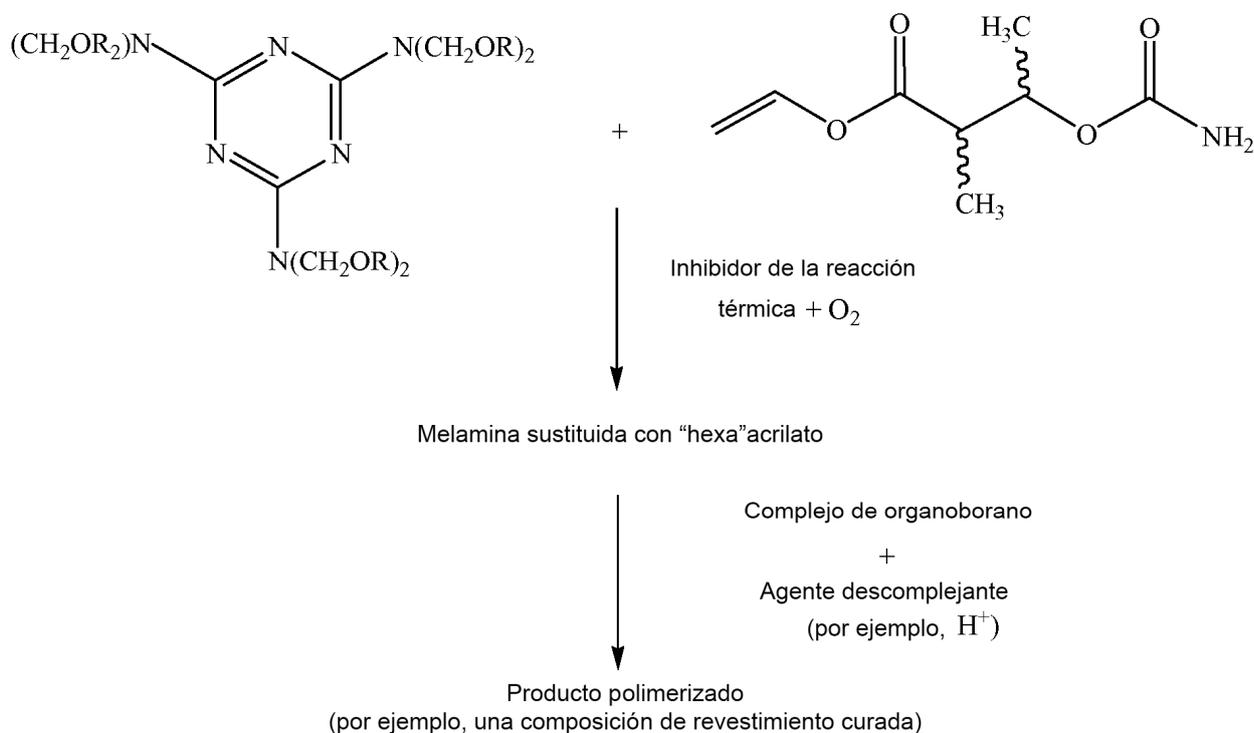
5 sus combinaciones, con un compuesto reactivo. Al pretratamiento le puede seguir la complejación con el complejo de organoborano, o el tratamiento directo de las partículas sólidas. Si las partículas sólidas incluyen grupos funcionales, los aditivos, tales como los agentes de tratamiento del sustrato o las impurezas, que son inherentemente reactivos, pueden requerir precauciones apropiadas para evitar la descomplejación prematura del complejo de organoborano que está unido. Las partículas sólidas que incluyen sustancias reactivas pueden purificarse o neutralizarse antes de la unión del complejo de organoborano. Como alternativa, la unión del complejo de organoborano puede realizarse en un entorno sin oxígeno.

10 El complejo de organoborano puede utilizarse en cualquier cantidad para formar la composición. Generalmente, el complejo de organoborano se emplea en una cantidad equivalente a de 0,01 a 95, más generalmente de 0,1 a 80, aún más generalmente 0,1 a 30, aún más generalmente de 1 a 20, aún más generalmente de 1 a 15, y de la forma más general de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. Las cantidades del complejo de organoborano dependen del peso molecular y de la funcionalidad del complejo de organoborano y la presencia de otros componentes en la composición, tales como cargas.

15 El iniciador de organoborano de la presente invención puede sintetizarse mediante técnicas de hidroboreación conocidas. Una ruta de síntesis incluye la reacción de dietilborano en THF con compuestos con alquenos terminales. Se sabe que estas reacciones generalmente pueden producir una mezcla de productos derivados de la adición de boro en la posición α -penúltima o la posición β -terminal del carbono del doble enlace. Debe entenderse que el β -producto, o una mezcla de α - y β -productos, también puede incurrirse en el iniciador de organoborano.

20 En diversas realizaciones, el complejo de organoborano se emplea para la polimerización por radicales y las transferencias de cadena. En diversas realizaciones, el compuesto de organoborano se emplea para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales para formar dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros en bloque, polímeros de estrella, polímeros injertados, copolímeros aleatorios y/o sus combinaciones, que pueden o no seguir siendo capaces de ser polimerizados por radicales posteriormente.

25 En una realización, el complejo de organoborano se emplea para polimerizar una melamina sustituida y un acrilato. A continuación se ofrece un ejemplo de dicha polimerización:



30 En una realización alternativa, el complejo de organoborano se emplea para polimerizar un producto de adición procedente de la reacción entre monómeros de hidroxacrilato, tal como hidroxietilacrilato (HEA) y/o hidroxipropilacrilato (HPA) y un isocianurato multifuncional, tal como el trímero IPDI, el trímero HDI, etc. En otra realización, el complejo de organoborano se emplea para polimerizar un monómero de acrilato isocianurato y un monómero multihidroxi- o amino-funcional, tal como trimetilolpropano, pentaeritritol, dietilentriamina, y similares. En otra realización, el complejo de organoborano se emplea para polimerizar metacrilato de glicidilo. También se contempla que los monómeros de acrilato primero puedan hacerse reaccionar con una melamina sustituida, un

isocianurato o un resto multifuncional similar, para producir un intermedio de multiacrilato que después puede curarse para producir una composición de revestimiento reticulada sin UV ni cualquier otra radiación o calor añadido.

5 En una realización, y solo si una amina del agente bloqueante no cíclico bifuncional está unida al organoborano, la composición puede incluir una amina opcional. Esta amina opcional es diferente de cualquier amina del complejo de organoborano, porque la amina opcional no es parte del complejo de organoborano. Sin embargo, la amina opcional puede ser químicamente idéntica a cualquier amina que sea parte del complejo de organoborano. Como alternativa, la amina opcional puede ser diferente de cualquier amina que sea parte del complejo de organoborano.

10 Generalmente, la amina opcional se añade cuando se emplea un agente descomplejante e incluye dióxido de carbono, tal como se describe con más detalle a continuación. La amina opcional es generalmente una amina primaria, pero puede ser una amina secundaria o una combinación de aminas primarias y secundarias. En una realización, la amina opcional es amoníaco. En otra realización, la amina opcional se selecciona del grupo de amoníaco, metilamina, etanolamina o 2-aminoetanol, propilamina, 2-propilamina, trisamina, dimetilamina, metiletanolamina o 2-(metilamino)etanol, hexilamina, heptilamina, bencilamina, metoxipropilamina, cisteamina,

15 aziridina, azetidina, pirrolidona, piperidina, dimetiletanolamina (DMEA) o 2-(dimetilamino)etanol, y sus combinaciones. La amina opcional puede incluirse en la composición en una proporción estequiométrica de aproximadamente 1:1 con el complejo de organoborano. En otras realizaciones, la amina opcional se incluye en diversas proporciones estequiométricas con el agente descomplejante, por ejemplo, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, etc. En otras realizaciones, puede utilizarse una proporción subestequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano.

20 En estas realizaciones, resulta sorprendente y no evidente para los inventores que la composición que incluye proporciones subestequiométricas de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano muestra mejores propiedades de curación y una menor piroforicidad. En una realización, la proporción subestequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano es de 0,5:1 a 1:1. En otra realización, la proporción subestequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano es de 0,6-0,85:1. En otra realización la proporción subestequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano es de 0,7 a 0,8:1. En otra realización, la proporción subestequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano es menor que aproximadamente 1:1.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, la composición también puede incluir uno o más aditivos. Dichos uno o más aditivos pueden seleccionarse del grupo que consiste en agentes nivelantes, disolventes, tensioactivos, cargas, estabilizantes, disolventes, plastificantes, agentes desespumantes, aditivos humectantes, catalizadores, agentes de control de la reología, pigmentos, fotosinérgicos, promotores de la adhesión, dispersantes de pigmentos, adyuvantes del flujo, polímeros funcionales ácidos, polímeros aditivos, catalizadores y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos adecuados incluyen los tensioactivos Surfynol®, disponibles en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA. Los ejemplos no limitantes adecuados de plastificantes incluyen las resinas plastificantes acrílicas Coroc®, disponibles en el mercado en Cook Composites and Polymers de St. Louis, MO.

30

35

Dichos uno o más aditivos también pueden incluir un catalizador para potenciar la curación. Estos catalizadores, que son muy conocidos en la técnica, incluyen, pero no se limitan a ácido p-toluensulfónico, ácido dinonilnaftalendisulfónico, ácido dodecibencensulfónico, fenilfosfato ácido, maleato de monobutilo, butilfosfato, éster hidroxifosfato, y sus combinaciones. Otros catalizadores que pueden ser útiles en la composición incluyen, pero no se limitan a ácidos de Lewis, sales de metales de transición, tales como sales de cinc y sales de estaño y sus combinaciones. El catalizador puede estar bloqueado, no bloqueado o parcialmente bloqueado. El catalizador puede estar bloqueado o parcialmente bloqueado con una amina u otro agente bloqueante adecuado, tal como un material modificador de oxirano. Si se incluye, el catalizador preferiblemente se incluye en una cantidad de 0,1 a 1,2, más preferiblemente de 0,1 a 0,9, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,7 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

40

45

Si la composición incluye un disolvente como dichos uno o más aditivos, el disolvente puede ser cualquier disolvente conocido en la técnica, que incluye el agua, y puede estar exento de HAP. En una realización, el disolvente incluye un disolvente orgánico polar. En otra realización, el disolvente incluye un disolvente alifático polar. En otra realización, el disolvente incluye un disolvente aromático polar. En otra realización, el disolvente se selecciona del grupo de una cetona, un éster, un acetato, una amida aprótica, un sulfóxido aprótico, una amina aprótica y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de disolventes útiles incluyen metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, acetato de m-amilo, acetato de etilenglicol butil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, xileno, N-metilpirrolidona, 2-etilhexanol, n-butanol, dipropilenglicol metil éter, disolvente SC 150 disponible en el mercado en Exxon Mobil de Irving, TX, nafta, benceno pesado, etoxipropionato de etilo, acetato de butilglicol, butilglicol, mezclas de hidrocarburos aromáticos tales como Aromatic 100, alcohol butílico, acetato de etilo, acetato de butilo, alcohol butílico, acetato de propilenglicol monometil éter, dipropilenglicol propil éter, esencias minerales, 2-butoxietanol, dipropilenglicol monometil éter, dibutil éter, 2-etilhexanol, y sus combinaciones.

50

55

Si se incluye, el disolvente generalmente se incluye en una cantidad de hasta 60, más generalmente en una cantidad de 5 a 50, y de la forma más general en una cantidad de 10 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

5 Además, dichos uno o más aditivos pueden incluir un pigmento. Por ejemplo, cuando la composición se emplea como una revestimiento de base, el pigmento puede incluir compuestos orgánicos y/o inorgánicos, materiales coloreados, cargas, materiales en copos metálicos y/o inorgánicos, tales como mica o copos de aluminio, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de pigmentos adecuados incluyen un pigmento de negro de carbono, 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, verdes de cromo, y similares. Si se incluye, el pigmento generalmente se incluye en una cantidad de hasta 60, más generalmente en una cantidad de 5 a 50, y de la forma más general en una cantidad de 10 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

15 Además, dichos uno o más aditivos pueden incluir un agente nivelante. El agente nivelante puede incluir, pero no se limita a copolímeros acrílicos de vinilo, y similares. Si se incluye, el agente nivelante generalmente se incluye en una cantidad de hasta 20, más generalmente en una cantidad de 1 a 10, y de la forma más general en una cantidad de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

20 Como alternativa, dichos uno o más aditivos pueden incluir un estabilizante. El estabilizante puede incluir estabilizantes lumínicos de amina impedida (HALS). Si se incluye, el HALS puede incluir cualquier HALS conocido en la técnica. Preferiblemente, si se incluye, el HALS tiene un peso molecular menor que 300 g/mol y más preferiblemente menor que 260 g/mol. Los ejemplos ilustrativos de HALS disponibles en el mercado que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a Sanduvor® 3058, disponible en el mercado en Sandoz LTD. Corporation de Basile, Suiza, y Tinuvin® 123, 292, y 384, disponibles en el mercado en Ciba-Geigy Corporation de Ardsley, NY. Si se incluye, el estabilizante generalmente se incluye en una cantidad de hasta 20, más generalmente en una cantidad de 1 a 10, y de la forma más general en una cantidad de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

25 Haciendo referencia ahora al procedimiento para formar la composición de revestimiento curada sobre el componente de automóvil, el procedimiento incluye la etapa de aplicar la composición al componente de automóvil. La etapa de aplicación puede incluir cualquier procedimiento de aplicación conocido en la técnica. Los procedimientos de aplicación adecuados incluyen, pero no se limitan a revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, revestimiento de cortina, pulverización electrostática, y sus combinaciones. En una realización, la composición se aplica al componente de automóvil mediante pulverización electrostática para el revestimiento de extrusión. En una realización del procedimiento, cuando se forma la composición, el compuesto polimerizable pro radicales y el iniciador de organoborano se introducen simultáneamente para formar la composición. En otra realización del procedimiento, el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano se introducen secuencialmente para formar la composición.

35 El procedimiento también incluye la etapa de descomplejarn el iniciador de organoborano del agente bloqueante para formar un radical. En una realización, la etapa de descomplejación incluye aplicar una energía al complejo de organoborano que sea mayor que su energía de unión, tal como se describió anteriormente. En otras realizaciones, el etapa de descomplejación se produce cuando se forma un producto más cinética o termodinámicamente estable como resultado de la descomplejación. La etapa de descomplejación puede completarse utilizando cualquier mecanismo conocido en la técnica que incluye, pero no se limita al uso de agentes de descomplejación, luz UV y/o calor. En una realización, la etapa de descomplejación del iniciador de organoborano del agente bloqueante se define también como la introducción del agente descomplejante en la composición, en la que el agente descomplejante es reactivo con al menos uno del resto amina, el resto tiol y el resto fosfina. Después de la reacción del agente descomplejante, el iniciador de organoborano se disocia (es decir, se separa) del agente bloqueante. Los mecanismos de reacción teóricos de la descomplejación del iniciador de organoborano del agente bloqueante se indican en las figuras 1-3, pero no pretenden limitar la invención de ninguna manera. En una realización, la etapa de aplicar la composición al componente de automóvil y la etapa de introducir el agente descomplejante en la composición se producen simultáneamente. En otra realización, estas etapas se producen secuencialmente. En otra realización, las etapas de aplicar la composición al componente de automóvil e introducir el agente descomplejante en la composición se definen también como la pulverización de la composición y el agente descomplejante con una o más pistolas de pulverización, por ejemplo, pistolas de pulverización de mezclado de impacto.

50 El agente descomplejante puede ser cualquiera conocido en la técnica y puede administrarse como un gas, un líquido o un sólido. En una realización, el complejo de organoborano interacciona con el agente descomplejante para iniciar la polimerización o la reticulación de la composición. Generalmente, esto sucede cuando el agente descomplejante se mezcla con el complejo de organoborano y se expone a un entorno oxigenado a unas temperaturas por debajo de la temperatura de disociación del complejo de organoborano, que incluye a

temperatura ambiente y temperaturas menores. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que el agente descomplejante secuestra al agente bloqueante y permite que el iniciador de organoborano actúe como un iniciador de radicales libres en presencia de O₂ e inicie la polimerización del compuesto polimerizable por radicales.

5 En una realización, el agente descomplejante incluye grupos polimerizables de radicales libres u otros grupos funcionales, tales como un grupo hidrolizable, y puede ser monomérico, dimérico, oligomérico o polimérico. Los ejemplos de agentes descomplejantes que incluyen grupos polimerizables por radicales libres son el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-carboxietilo, metracrilato de 2-carboxietilo y sus combinaciones. Como alternativa, el agente descomplejante puede seleccionarse del grupo de ácidos de Lewis, ácidos carboxílicos, derivados de
10 ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos, isocianatos, aldehídos, epóxidos, cloruros de ácido, cloruros de sulfonilo, sales de yodonio, anhídrido y sus combinaciones. En una realización, el agente descomplejante se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o cualquiera de los ácidos fuertes conocidos en la técnica, haluros de ácidos, tales como cloruros de ácidos, ácidos inorgánicos, tales como HCl, ácido sulfúrico, ácido alquil- o arilsulfónico, cationes de metales de transición, agentes alquilantes fuertes, tales como yoduro de metilo, y sus combinaciones. En una realización, el agente descomplejante es el ácido acético. Generalmente, el agente descomplejante incluye grupos que reaccionan con el agente bloqueantes. Se contempla que estos grupos puedan derivarse del complejo de organoborano y/o de cualquier aditivo presente. En una realización, el agente descomplejante se selecciona del grupo del dióxido de carbono, dióxido de azufre y sus combinaciones. En otra realización, el agente descomplejante es dióxido de carbono. Si se emplea el dióxido de carbono, este puede utilizarse de cualquier forma descrita en la solicitud de patente provisional titulada "System
20 And Method For Curing A Composition", que tiene el n.º de serie US 61/220.929, o en la solicitud de patente provisional titulada "Method Of Dissociating An Organoborane-Amine Complex", que tiene el n.º de serie US 61/220.876, que se presentaron el mismo día que la presente.

En todas las realizaciones, el agente descomplejante puede estar presente en la composición en una cantidad menor que 100% de la composición. Sin embargo, en diversas realizaciones, el agente descomplejante generalmente está presente en una cantidad de 0,1 a 95, más generalmente de 0,1 a 90, y de la forma más general de 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. La cantidad de agente descomplejante depende en gran medida del peso molecular y la funcionalidad del agente descomplejante y de la presencia de otros componentes, tales como cargas. Para aumentar los tiempos de polimerización o curación resulta ventajoso
25 utilizar una cantidad del agente descomplejante que proporcione al menos un equivalente estequiométrico, y preferiblemente un exceso de grupos que son reactivos con el agente bloqueante a la cantidad real de agente bloqueante presente en la composición.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que cuando se emplea dióxido de carbono como agente descomplejante, el dióxido de carbono reacciona con los grupos amina libres que están presentes en la
35 composición o como parte del agente bloqueante. La expresión "grupos amina libres" se refiere a cualquier amina que (1) está disponible para posteriores reacciones, y (2) no está unida de modo coordinado (por ejemplo, a través de un enlace covalente coordinado o dativo) con el iniciador de organoborano. El grupo amina libre puede ser una amina primaria o secundaria. Generalmente, el grupo amina libre es una amina primaria. En una realización, los grupos amina libres se encuentran en el complejo organoborano-bloqueante cuando la amina del complejo es di-, tri-, tetra- o polifuncional.

El procedimiento también incluye la etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales empleando el radical para curar la composición de revestimiento sobre el componente de automóvil. En una realización, la etapa de polimerizar también se define como una polimerización a una temperatura de -78 °C a 35 °C. En otra
45 realización, la etapa de polimerización también se define como una polimerización a una temperatura de 15 °C a 35 °C. En otra realización, la etapa de polimerización también se define como una polimerización a una temperatura de 20 °C a 30 °C. En otra realización, la etapa de polimerización también se define como una polimerización a aproximadamente la temperatura ambiente. Como alternativa, el procedimiento puede incluir la etapa de aplicar calor y/o radiación a la composición y/o al radical polimerizable para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales. La etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales también puede
50 definirse como una polimerización para curar la composición sobre el componente de automóvil.

La etapa de polimerización utilizando el radical también puede definirse como una polimerización mediante polimerización por radicales libres. El mecanismo de la polimerización por radicales libres es muy conocido en la técnica y generalmente incluye tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Las etapas de iniciación y propagación se resumen en general en la figura 4. Generalmente, y tal como se describió anteriormente, se produce una reacción de sustitución homolítica entre el oxígeno triplete y el iniciador de organoboro, formando con ello el radical que reacciona con el oxígeno y forma un radical peróxido. El radical peróxido generalmente propaga una cadena de polímero en desarrollo a través de más reacciones homolíticas del compuesto polimerizable por radicales y cualquier segundo, tercer o más compuestos polimerizables por radicales. Sin pretender quedar
55

limitado por teoría alguna, se cree que los radicales alquilo (R●) generalmente inicia la polimerización del compuesto polimerizable por radicales. La etapa de terminación puede incluir un acoplamiento, en el que dos especies de radicales reaccionan entre sí para formar una única molécula. Como alternativa, puede producirse una desproporción cuando dos radicales se encuentran e intercambian protones.

5 En una realización, el procedimiento también incluye la etapa de limitar la cantidad de oxígeno introducida en la composición, porque se cree que la presencia de oxígeno en la composición puede inhibir la formación y propagación de radicales, inhibiendo con ello la curación. De modo similar, el procedimiento también puede incluir la etapa de limitar la cantidad de oxígeno introducido en el componente de automóvil (por ejemplo, en una superficie del componente de automóvil) para minimizar la inhibición de la superficie por el oxígeno. Sin embargo,
10 es necesario algo de oxígeno para formar los radicales. El oxígeno puede introducirse en el sustrato y/o la composición en una proporción molar de 1:1 a 5:1 con el iniciador de organoborano. En otras realizaciones, el oxígeno está presente en la composición y/o el sustrato en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de dióxido de carbono.

15 El procedimiento también puede incluir la etapa de introducir la amina opcional en la composición. En una realización, el procedimiento incluye la etapa de introducir la amina opcional cuando el agente descomplejante incluye dióxido de carbono. Sin embargo, la inclusión de la amina opcional no se limita a esta realización.

20 En otra realización, el procedimiento incluye también la etapa de electrorrevestir el componente de automóvil con una primera composición. El procedimiento de electrorrevestir y las composiciones utilizadas para electrorrevestir componentes de automóviles son muy conocidos en la técnica. Así, la etapa de electrorrevestir en esta invención puede completarse utilizando cualquier técnica conocida en la técnica. De modo similar, la primera composición que se emplea para electrorrevestir el sustrato puede ser cualquier composición conocida en la técnica adecuada para el electrorrevestimiento. En otra realización, la etapa de aplicar la composición de revestimiento al componente de automóvil se define también como la aplicación de la composición de revestimiento a la primera composición sobre el componente de automóvil. En esta realización, la primera composición se aplica al sustrato a través de la etapa de electrorrevestimiento descrita anteriormente.

25 En otras realizaciones, el procedimiento incluye una o más de las etapas de depositar la composición sobre el componente de automóvil, calentar el componente de automóvil, aplicar radiación al componente de automóvil, secar el componente de automóvil y/o instalar el componente de automóvil que incluye la composición curada sobre un chasis de automóvil. Como alternativa, la etapa de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales empleando el radical puede producirse en ausencia de calentamiento externo de la composición de revestimiento.
30

35 Tal como se ha presentado por primera vez anteriormente, la presente invención también proporciona el procedimiento de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales utilizando el iniciador de organoborano. Este procedimiento incluye la etapa de introducir el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano al sustrato para formar una mezcla. El sustrato puede ser el componente de automóvil descrito anteriormente. Si es así, el componente de automóvil puede ser una puerta, campana, techo, panel, etc., y similares. El componente de automóvil puede incluir acero y/o materiales extrusionados. En una realización, el componente de automoción también se define como paneles de cuerpos de automoción que preferiblemente están cebados o electrorrevestidos.

40 En otras realizaciones, el sustrato se define también como un reactor o un recipiente. El reactor y/o el recipiente pueden ser de tamaño de laboratorio o industrial. Generalmente, cuando el sustrato se define también como un reactor y/o un recipiente, el compuesto polimerizable por radicales se polimeriza en el reactor o en el recipiente. Después de formarse, el compuesto polimerizado posteriormente puede utilizarse según seleccionen los expertos en la técnica. En una realización, el compuesto polimerizado se aplica a un componente de automóvil después de ser formado en el reactor.

45 Como alternativa, el sustrato puede estar revestido o no revestido, tratado o no tratado y sus combinaciones. En diversas realizaciones, el sustrato se selecciona del grupo de plástico, metales, tales como acero, hierro y aluminio, y sus combinaciones. En una realización, el procedimiento incluye formar la composición de revestimiento y polimerizar el compuesto polimerizable por radicales sobre el componente de automóvil y no en el recipiente o en el reactor. Sin embargo, tal como se describió anteriormente, el procedimiento no se limita a dicha realización.
50

55 El procedimiento de polimerizar el compuesto polimerizable por radicales empleando el iniciador de organoborano puede incluir cualquiera o todas las etapas mencionadas anteriormente con relación al componente de automóvil. El compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano pueden introducirse sobre el sustrato por separado, juntos o en diversas combinaciones. La etapa de introducción puede incluir cualquier procedimiento de aplicación conocido en la técnica. Los procedimientos de aplicación adecuados incluyen, pero no se limitan a

revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, revestimiento de cortina, pulverización electrostática, y sus combinaciones. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano se aplican al sustrato a través de pulverización electrostática para el revestimiento de extrusión.

- 5 Para los objetivos de este procedimiento, el término “mezcla” puede utilizarse de modo intercambiable con el término “composición” descrito anteriormente. Por consiguiente, la mezcla puede incluir cualquiera o todos los compuestos descritos anteriormente, solos o en combinación.

Ejemplos

- 10 Se forman cinco composiciones de revestimiento (composiciones 1-5). Las composiciones 1-3 y 5 se aplican a sustratos según el procedimiento de la presente invención, tal como se describe a continuación.

15 Formación y curación de la composición 1: La composición 1 se forma combinando 10,08 gramos de Laromer UA 9061 como compuesto polimerizable por radicales y 0,47 gramos de trietilboran-2-aminoetantiol (también conocido como cisteamina (TEB-CA)) como complejo de organoborano en un vial. Laromer UA 9061 es un acrilato de uretano alifático que está disponible en el mercado en BASF Corporation. Después de la formación, la composición 1 se aplica a un panel metálico que incluye una capa electrorrevestida y que incluye ácido acético frotado sobre él para su uso como agente descomplejante. La composición 1 se cura después de aproximadamente 3 minutos en el vial. Después de 5-10 minutos se puede ver una curación observable sobre el panel.

20 Formación y curación de la composición 2: La composición 2 se forma combinando 10,0 gramos de Laromer UA 9061 y 0,48 gramos de trietilboran-2-aminoetantiol (TEB-CA) como complejo de organoborano en un vial. Después de la formación, la composición 2 se aplica a un panel metálico que incluye una capa electrorrevestida. El panel revestido con la composición 2 después se expone a dióxido de carbono como agente descomplejante. La composición 2 se cura después de aproximadamente 2 minutos en el vial. Después de 30 minutos se puede ver una curación observable sobre el panel.

25 Formación y curación de la composición 3: La composición 3 se forma combinando 10,04 gramos de Laromer UA 9061 y 0,99 gramos de tri-n-butilboran-2-aminoetantiol (TnBB-CA) como complejo de organoborano en un vial. Después de la formación, la composición 3 se aplica a un panel metálico que incluye una capa electrorrevestida. El panel revestido con la composición 3 después se expone a dióxido de carbono como agente descomplejante. La composición 3 se cura después de aproximadamente 3-5 minutos en el vial. Después de 20 minutos se puede ver una curación observable sobre el panel.

30 Formación y curación de la composición 4: La composición 4 se forma combinando 10,58 gramos de Laromer UA 9061 y 0,95 gramos de tri-n-butilboran-2-aminoetantiol (TnBB-CA) como complejo de organoborano en un vial. Después el vial se deja en reposo durante 5-6 minutos con calor latente para descomplejar el complejo de organoborano. La composición 4 se cura después de aproximadamente 6 minutos en el vial.

35 Formación y curación de la composición 5: La composición 5 se forma combinando 9,94 gramos de una resina que incluye Laromer UA 9043, Ebecryl 9198, Sartomer® CN9008, un monómero de acrilato de uretano y un éster de acrilato, y 0,51 gramos de tri-n-butilboran-2-aminoetantiol (TnBB-CA) como complejo de organoborano en un vial. Después de la formación, la composición 5 se aplica a un panel metálico al que se le ha aplicado una capa electrorrevestida. El panel revestido con la composición 5 después se expone a dióxido de carbono como agente descomplejante. Después de 45 minutos se puede ver una curación observable sobre el panel.

40 Por consiguiente, los datos ofrecidos anteriormente indican que el procedimiento de la presente invención polimeriza con eficacia los compuestos polimerizables por radicales y permite una curación observable de las composiciones de revestimiento. Además, las composiciones 1-5 muestran una curación observable en una diversidad de condiciones.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para polimerizar un compuesto polimerizable por radicales empleando un iniciador de organoborano, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

5 A. introducir el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano sobre un sustrato para formar una mezcla, en el que el iniciador de organoborano está complejado con un agente bloqueante no cíclico bifuncional que tiene un esqueleto de carbono y dos restos complejantes de organoborano diferentes entre sí y seleccionados del grupo de un resto amina, un resto tiol y un resto fosfina, y en el que los dos restos diferentes están separados entre sí por dos a cuatro átomos de carbono para aumentar la nucleofilicidad del agente bloqueante hacia el iniciador de organoborano;

10 B. descomplejar el iniciador de organoborano del agente bloqueante, formando con ello un radical; y

C. polimerizar el compuesto polimerizable por radicales utilizando el radical, opcionalmente en ausencia de calentamiento externo, u opcionalmente a una temperatura de 20 °C a 30 °C.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sustrato se define además como un componente de automóvil, la mezcla se define además como una composición de revestimiento, la etapa de polimerización cura la composición de revestimiento sobre el componente de automóvil, y el procedimiento opcionalmente comprende además la etapa de electrorrevestir el componente de automóvil con una primera composición, en el que la composición de revestimiento se aplica a la primera composición sobre el componente de automóvil.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los dos restos diferentes están separados entre sí por dos átomos de carbono.

20 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente bloqueante es alifático y tiene un único resto amina terminal y un único resto tiol terminal.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente bloqueante no presenta ninguna insaturación carbono-carbono, y opcionalmente en el que el agente bloqueante es 2-aminoetantiol y el organoborano opcionalmente está complejado con el resto amina o el resto tiol del 2-aminoetantiol.

25 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de descomplejar el iniciador de organoborano del agente bloqueante se define además como introducir un agente descomplejante en la mezcla que es reactivo con al menos uno de entre el resto amina, el resto tiol y el resto fosfina, para descomplejar el iniciador de organoborano del agente bloqueante, y en el que el agente descomplejante es dióxido de carbono o se selecciona opcionalmente de entre grupo de dióxido de carbono, dióxido de azufre y sus combinaciones.

30 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa de introducir el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano sobre el sustrato para formar la mezcla y la etapa de introducir el agente descomplejante se producen simultáneamente o se producen secuencialmente.

35 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que las etapas de introducir el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano sobre el sustrato y la etapa de introducir el agente descomplejante se definen además cada una como una pulverización con una o más pistolas de pulverización.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto polimerizable por radicales y el iniciador de organoborano se introducen simultánea o secuencialmente.

40 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de resinas de ésteres acrílicos insaturados, monómeros de ésteres acrílicos funcionales, metacrilatos y sus combinaciones.

11.- Una composición de revestimiento de automoción polimerizable por radicales, que comprende:

A. un compuesto polimerizable por radicales; y

45 B. un iniciador de organoborano complejado con un agente bloqueante no cíclico bifuncional que tiene un esqueleto de carbono y dos restos complejantes de organoborano diferentes entre sí y seleccionados de dicho grupo de un resto amina, un resto tiol y un resto fosfina, y en la que dichos dos restos diferentes están separados entre sí por dos a cuatro átomos de carbono para aumentar la nucleofilicidad de dicho agente bloqueante hacia dicho iniciador de organoborano.

- 12.- Una composición de revestimiento según la reivindicación 11, en la que dichos dos restos diferentes están separados entre sí por dos átomos de carbono.
- 13.- Una composición de revestimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que dicho agente bloqueante es alifático y tiene un único resto amina terminal y un único resto tiol terminal.
- 5 14.- Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que dicho agente bloqueante no presenta ninguna insaturación carbono-carbono, y opcionalmente en la que el agente bloqueante es 2-aminoetantíol y dicho organoborano opcionalmente está complejado con dicho resto amina o dicho resto tiol del 2-aminoetantíol.
- 10 15.- Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, que comprende además un agente descomplejante que es dióxido de carbono o se selecciona opcionalmente de entre dicho grupo de dióxido de carbono, dióxido de azufre y sus combinaciones.

Figura 1

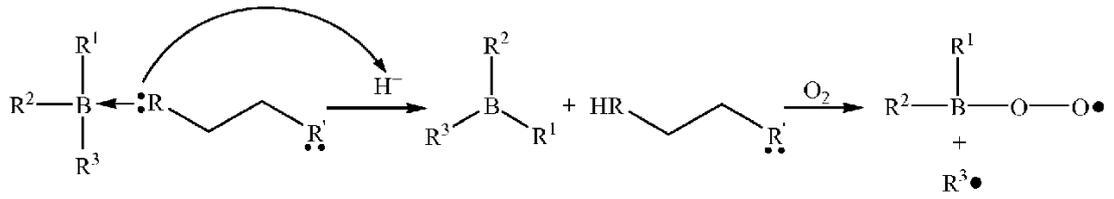


Figura 2

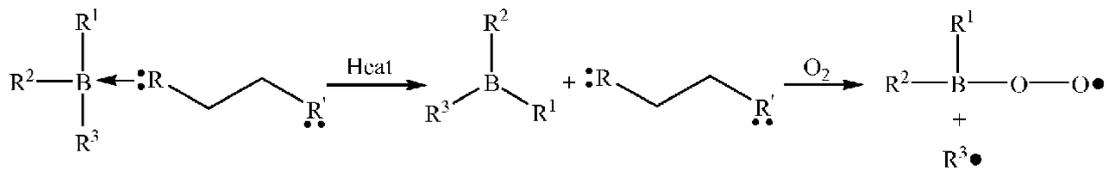


Figura 3

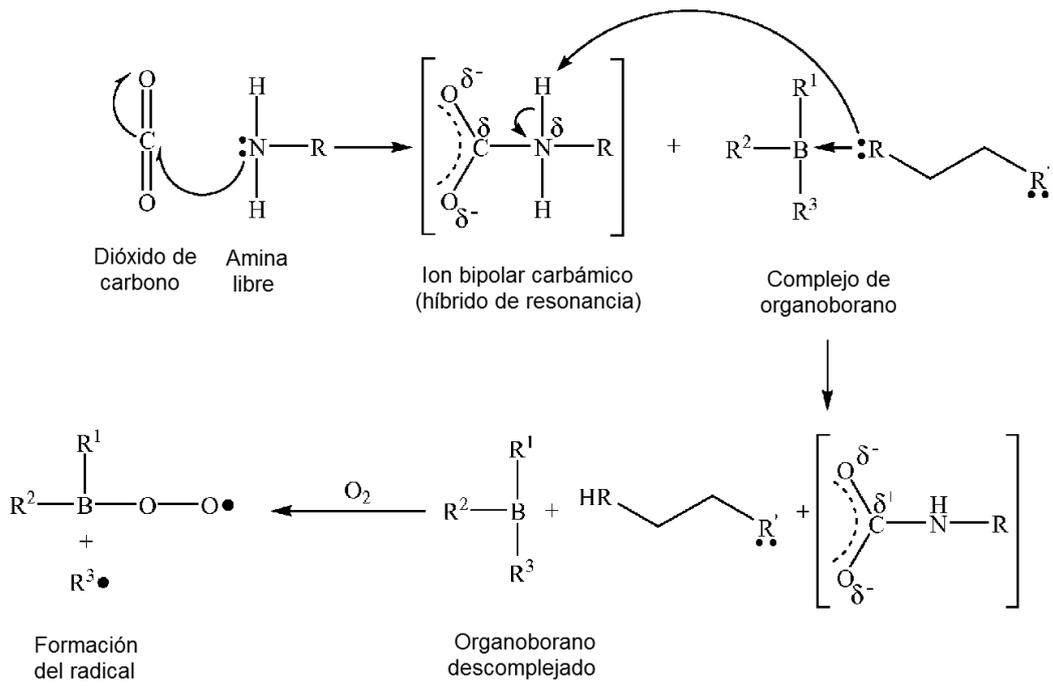
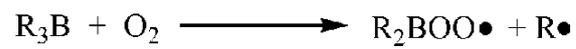


Figura 4

Iniciación de radicales



Propagación de radicales



Probables reacciones secundarias

