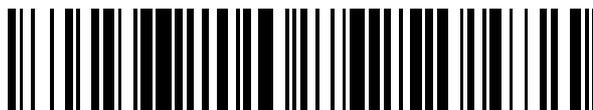


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 104**

51 Int. Cl.:

B05D 3/10 (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 10726101 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2445654**

54 Título: **Procedimiento de disociación de un complejo organoborano-amina**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 220876 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la

traducción de la patente:

02.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 104 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 disociación de un complejo organoborano-amina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento de disociación de un complejo de organoborano-amina en una composición de revestimiento. Más específicamente, se forma in- situ un zwitterión carbámico a partir de una reacción de dióxido de carbono y grupos amina libres en la composición de revestimiento, de manera que el complejo de organoborano-amina se disocie y forme un radical que se usa para polimerizar un compuesto polimerizable por radicales.

Descripción de la técnica relacionada

10 El acabado y la renovación del acabado de automóviles es una industria en crecimiento en los Estados Unidos y otros países debido al número cada vez mayor de vehículos que se producen. Típicamente, los revestimientos de acabado de automóviles usados en la fabricación de equipos originales (Original Equipment Manufacturing, OEM) y revestimientos de automóvil usados para la renovación post-venta del acabado son composiciones de dos partes que requieren el mezclado físico de dos fases condensadas. Típicamente, este mezclado limita el control del curado, aumenta los tiempos de curado y hace que la aplicación de los revestimientos a formas complejas y superficies secuestradas sea difícil.

15 Por lo tanto, ha surgido un interés en el uso de una tecnología de curado rápido, tales como una tecnología de curado con UV y haz de electrones, en los revestimientos de acabado y de renovación de acabo de automóviles. Estas tecnologías utilizan electrones libres, como radicales formados por luz UV o como electrones formados a partir de haces de electrones, para polimerizar y curar los revestimientos. Estas tecnologías minimizan los tiempos de curado de los revestimientos en comparación con los revestimientos basados en disolventes y basados en agua curados de manera diferente, pero requieren equipos costosos tales como lámparas UV, aspiradoras, filamentos, etc. De esta manera, el uso de estas tecnologías es costoso, requiere mucho tiempo y mano de obra intensiva y puede adolecer de contracción de película e inhibición de superficie por oxígeno.

20 De manera alternativa, los revestimientos de renovación de acabado pueden ser curados usando calor y grandes hornos para iniciar la reticulación. Típicamente, los revestimientos se aplican a partes de automóviles que a continuación se hacen pasar a través de los hornos para curar los revestimientos. Sin embargo, el uso de los hornos hace un uso intensivo de energía, es caro y tiene un impacto negativo en el medio ambiente. En las instalaciones de producción de automóviles OEM, los hornos ocupan grandes espacios y son difíciles de usar.

30 Se ha desarrollado también otra tecnología para mejorar la velocidad y la eficiencia de la curación de los revestimientos. Esta tecnología utiliza compuestos de boro, por ejemplo iniciadores organoborano, para formar radicales que polimerizan monómeros orgánicos y curan los revestimientos. Los iniciadores organoborano inician la polimerización de radicales libres y promueven la adhesión de los revestimientos a sustratos de baja energía superficial debido a su capacidad para generar radicales y que polimerizan los monómeros orgánicos. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que la oxidación de los iniciadores organoborano limitada por la difusión, y la producción de los radicales a partir de los mismos, son accionadas por la estabilidad termodinámica de los enlaces boro-oxígeno en el iniciador organoborano y hace que los iniciadores organoborano sean pirofóricos en oxígeno. Debido a esta reactividad, los iniciadores organoborano se estabilizan normalmente con agentes de bloqueo que hacen que los iniciadores organoborano sean menos susceptibles a la inserción de oxígeno y a la generación prematura de radicales. Los agentes de bloqueo se disocian bajo condiciones controladas (por ejemplo, con la aplicación de calor o mediante la exposición a un agente descomplejante) para liberar los iniciadores organoborano e iniciar la formación de radicales libres a través de la reacción con oxígeno.

40 Incluso con el uso de las tecnologías indicadas anteriormente, los revestimientos aplicados a formas y superficies complejas o sobre partes de múltiples componentes no pueden ser curados, típicamente, de manera eficaz, debido a que la luz UV no puede llegar a todas las partes de los revestimientos. De manera alternativa, algunos revestimientos no pueden ser expuestos a la luz UV sin sufrir daños y, de esta manera, tienen también una tendencia a curarse de manera ineficaz. Además, el curado mediante el uso de luz UV puede ser inhibido por el oxígeno. Típicamente, dicha inhibición de superficie por oxígeno resulta en un curado incompleto que conduce a revestimientos que son adherentes y carecen de resistencia al rayado.

50 Como resultado, se ha desarrollado también una tecnología para aliviar la inhibición de superficie por oxígeno. Esta tecnología incluye el uso de atmósferas gaseosas con luz UV y la irradiación de los revestimientos en atmósferas gaseosas. Las atmósferas gaseosas limitan las cantidades de oxígeno que están presentes durante el curado limitando de esta manera la inhibición de superficie por oxígeno. Sin embargo, la luz UV y fuentes de radiación usadas en este tipo de tecnología se disponen típicamente a grandes distancias de los revestimientos de manera que el curado incompleto se reduce pero no elimina. Debido a que típicamente las fuentes de radiación emiten grandes cantidades de calor, es difícil introducir las fuentes de radiación en las atmósferas gaseosas y reducir las distancias entre las fuentes de radiación y los

revestimientos. El calor desde las fuentes de radiación provoca fuertes 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 organoborano-amina y agentes iniciadores gaseosos para efectuar el curado, tal como se describe en la publicación de solicitud de patente US N° 2007/0196579. Tal como se conoce bien en la técnica, los complejos organoborano-amina reaccionan típicamente con agentes descomplejantes y oxígeno y se disocian, formando de esta manera radicales. Los radicales inician la polimerización y el curado de los revestimientos. Los agentes descomplejantes más comunes, tales como los usados en la publicación 2007/0196579, son ácidos, aldehídos, cetonas, isocianatos y anhídridos. La publicación 2007/0196579 describe el uso de estos agentes descomplejantes comunes en forma gaseosa al iniciar el curado de composiciones de revestimiento. Aunque es eficaz en composiciones de revestimiento a pequeña escala, la tecnología de la publicación 2007/0196579 no puede ser escalada con eficacia y usada en instalaciones de producción OEM a gran escala debido al coste y la toxicidad de los agentes descomplejantes. Por ejemplo, muchos de los agentes descomplejantes indicados anteriormente, tales como acetaldehído, formaldehído, isocianatos, anhídrido maleico, metil (etil) cetonas, anhídrido ftálico y propionaldehído están clasificados por la Agencia de Protección Ambiental como contaminantes peligrosos del aire (Hazardous Air Pollutants HAPs). Por consiguiente, su uso está severamente restringido en grandes instalaciones de producción y no es respetuoso con el medio ambiente.

El documento WO2008/085234 describe una composición de revestimiento de dos paquetes (un paquete de base y un paquete de agente de curado) que contiene monómero, oligómero o polímero polimerizable por radicales, un complejo organoborano-amina, un compuesto amina reactivo y oxígeno. El complejo organoborano-amina y el compuesto amina reactivo están distribuidos entre los dos paquetes. En primer lugar se aplica la base sobre el sustrato y, a continuación, se aplica el agente de curado sobre la base.

Por consiguiente, sigue existiendo una oportunidad de desarrollar un procedimiento mejorado para curar composiciones de revestimiento que no requiera calor, luz UV, peróxidos o iniciadores azonitrilo y que pueda ser usado con formas complejas y superficies secuestradas. Sigue existiendo también una oportunidad de desarrollar dicho un procedimiento respetuoso con el medio ambiente y que puede ser usado en grandes instalaciones de producción con un mínimo de emisiones y contaminación.

Sumario de la invención y ventajas

La presente invención proporciona un procedimiento para disociar un complejo de organoborano-amina en una composición de revestimiento. Más específicamente, se forma in-situ un zwitterión carbámico para formar un radical con el propósito de iniciar la polimerización de un compuesto polimerizable por radicales. El procedimiento incluye la etapa de introducir el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y, opcionalmente, una amina, sobre un sustrato para formar la composición de revestimiento. El procedimiento incluye también la etapa de introducir dióxido de carbono en la composición de revestimiento en una relación molar de al menos 1:1 del dióxido de carbono a los grupos amina libres presentes en la composición de revestimiento. El dióxido de carbono reacciona con los grupos amina libres para formar in-situ el zwitterión carbámico inestable y para disociar el complejo organoborano-amina formando de esta manera el radical. El radical se usa para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales.

El dióxido de carbono usado en el presente procedimiento es no tóxico y no está clasificado como un contaminante peligroso del aire, haciendo que este procedimiento sea respetuoso con el medio ambiente y permitiendo que este procedimiento sea utilizado en grandes instalaciones de producción con un mínimo de emisiones y contaminación. Además, el dióxido de carbono es barato y está disponible fácilmente a partir de esfuerzos de reciclaje diseñados para reducir los gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental. Además, el uso de dióxido de carbono puede minimizar la inhibición del curado de la superficie por oxígeno aumentando de esta manera la eficiencia de este procedimiento. Además, el uso de 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. Además, el dióxido de carbono usado en este procedimiento puede ser recuperado de este procedimiento a través de una reacción térmicamente reversible, reduciendo de esta manera adicionalmente las emisiones y la contaminación.

Además, el complejo organoborano-amina es químicamente estable tanto en el aire como en muchas soluciones de compuestos polimerizables por radicales. El complejo organoborano-amina resiste también la reacción con impurezas a temperatura ambiente mediante adiciones de Michael. Esta estabilidad reduce la posibilidad de que ocurra una polimerización prematura del compuesto polimerizable por radicales, aumentando de esta manera la vida útil de las composiciones de revestimiento. Esta estabilidad permite también el uso de reacciones de polimerización más eficientes, predecibles y reproducibles para curar las composiciones de revestimiento. El complejo organoborano-amina permite también la polimerización del compuesto polimerizable por radicales a temperatura ambiente sin necesidad de luz visible, luz UV, fotoiniciadores, catalizadores de haces de electrones y/u hornos de curado. Esto reduce considerablemente los costes, las complejidades y los tiempos de producción, reduce el número de etapas sintéticas requeridas y aumenta los rendimientos y las concentraciones del producto. Además, esto reduce una huella de carbono de la presente invención y ahorra energía. El complejo organoborano-amina permite también que la composición de revestimiento se cure

rápidamente a temperaturas reducidas y se una a diversos sustratos. Esto aumenta la eficiencia y la velocidad de producción y reduce adicionalmente los costes de producción y el gasto de energía asociado con el calentamiento y/o el uso de radiación para el curado.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

5 Otras ventajas de la presente invención se apreciarán fácilmente, ya que la misma se comprende mejor con referencia a la descripción detallada siguiente cuando se considera en conexión con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 ilustra un primer mecanismo de reacción teórico que incluye la reacción de dióxido de carbono con una amina libre (primaria) para formar un zwitterión carbámico, la extracción de protones desde el zwitterión carbámico mediante una reacción con la amina de bloqueo del complejo organoborano-amina, y la disociación del organoborano a partir de la amina conduciendo de esta manera a la formación de radicales en presencia de O₂;

La Figura 2 ilustra un segundo mecanismo de reacción teórico que incluye la reacción de dióxido de carbono con una amina libre (primaria) para formar un zwitterión carbámico, la extracción de protones desde el zwitterión carbámico mediante una reacción con agua, y la disociación del organoborano a partir de la amina conduciendo de esta manera a la formación de radicales;

15 La Figura 3 ilustra un tercer mecanismo de reacción teórico que incluye la reacción de dióxido de carbono con una amina libre (primaria) para formar un zwitterión carbámico, la transferencia de protones desde un átomo de nitrógeno del zwitterión carbámico a un átomo de oxígeno del zwitterión carbámico formando de esta manera un compuesto de tipo ácido carbámico, y la disociación del organoborano a partir de la amina conduciendo de esta manera a la formación de radicales; y

20 La Figura 4 ilustra esquemas de reacción teóricos de la formación y la propagación de radicales utilizando un iniciador organoborano e ilustra también las reacciones secundarias probables que pueden ocurrir entre el iniciador organoborano y oxígeno.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención proporciona un procedimiento para disociar un complejo de organoborano-amina en una composición de revestimiento mediante la formación in situ de un zwitterión carbámico para formar un radical con el propósito de iniciar la polimerización de un compuesto polimerizable por radicales. El complejo organoborano-amina, el zwitterión carbámico y el compuesto polimerizable por radicales se describen más detalladamente a continuación.

30 La composición de revestimiento, en adelante denominada "composición", puede ser usada en cualquier industria. La composición puede ser usada en una diversidad de aplicaciones, incluyendo, pero sin limitarse a, revestimientos "de acabado" para fabricación de equipos originales (OEM), revestimientos "de renovación de acabado" post-venta, revestimientos de automoción, revestimientos protectores, películas, encapsulantes, geles, selladores, revestimientos de liberación, revestimientos de conformación y sus combinaciones. Más típicamente, la composición se usa como un revestimiento de acabado OEM de automoción o como un revestimiento de renovación de acabado de automoción como una imprimación, una capa base, una capa transparente, y/o un sellador.

35 La composición puede ser de base agua o de base disolvente y puede ser usada como un sistema de un componente (1K) o dos componente (2K). Típicamente, la composición es de base disolvente y es un sistema 1K. Típicamente, la composición se aplica a un sustrato 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 introducido anteriormente, un agente de desbloqueo descrito más detalladamente a continuación y el complejo organoborano-amina. En una realización alternativa, el sistema 2K incluye un agente de reticulación en un componente y el compuesto polimerizable por radicales en el otro componente. En esta realización, el complejo de organoborano-amina puede estar presente con el agente de reticulación (por ejemplo, un acrilato multifuncional), el compuesto polimerizable por radicales o con ambos. En todavía otra realización, la composición es un sistema 1K e incluye el compuesto polimerizable por radicales. En todavía otra realización, la composición es un sistema 1K e incluye el compuesto polimerizable por radicales y el complejo organoborano-amina. En una realización adicional, el sistema 1K incluye el compuesto polimerizable por radicales, el agente de reticulación y el agente de desbloqueo. En todavía otras realizaciones, los sistemas 1K o 2K consisten esencialmente en, o consisten en, el compuesto polimerizable por radicales y el complejo organoborano-amina. La terminología "que consiste esencialmente en" se refiere a que el sistema 1 K o 2K incluye sólo los compuestos que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de los sistemas, tales como olefinas, poliolefinas, alquinos, acrilatos, resinas de ésteres acrílicos insaturados, monómeros funcionales de éster acrílico y similares. En todavía otras realizaciones, los sistemas 1K y/o 2K pueden incluir estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico (HALS), paquetes de UVA, aditivos de flujo, agentes humectantes, pigmentos, agentes de reticulación, catalizadores, y similares. Además, los sistemas 1K y/o 2K pueden incluir acrilatos y/o metacrilatos como el compuesto polimerizable por radicales.

Tal como se ha introducido por primera vez anteriormente, el compuesto polimerizable por radicales está presente en la composición de revestimiento. Típicamente, el compuesto polimerizable por radicales incluye uno o más grupos etilénicamente insaturados por molécula, es decir, 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 ser seleccionado de entre el grupo de monómeros, dímeros, oligómeros, pre-polímeros, polímeros, copolímeros, polímeros de bloque, polímeros estrella, polímeros de injerto, copolímeros aleatorios y combinaciones de los mismos, siempre que el compuesto polimerizable por radicales todavía sea capaz de ser polimerizado por radicales. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales es un monómero. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales es parcialmente polimerizado y es un oligómero o polímero, pero todavía conserva la capacidad de ser polimerizado adicionalmente. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de glicerol o fosfolípidos mono- y poli- insaturados, diésteres de fósforo, péptidos, nucleótidos, nucleósidos, y combinaciones de los mismos, que tiene al menos un grupo funcional polimerizable por radicales.

En otra realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de acrilatos, carbamatos, epóxidos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos 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 de entre el grupo de ésteres, éteres, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, amidas y ureas, acrílicos, grupos de azufre, grupos de 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 incluyendo, pero sin limitado a, funcionalidad de hidrocarburo ramificado, funcionalidad hidroxilo, funcionalidad carboxilato, funcionalidad carbamato y/o funcionalidad éster. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de compuestos alifáticos α , β - insaturados, ésteres vinílicos, estirenos sustituidos, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos alifáticos α , β - insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1-octeno, 1-hexeno, 1-deceno, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de ésteres vinílicos adecuadas y estirenos incluyen acetato de vinilo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y sus combinaciones.

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de acrilatos, acrilatos sustituidos con halógeno, alquenoatos, carbonatos, ftalatos, acetatos, itaconatos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de acrilatos adecuados 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 contienen isocianato tales como isocianatoacrilato y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de diacrilatos, triacrilatos, poliácrilatos, acrilatos de uretano, poliésteres insaturados y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de di-, tri- y poliácrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diacrilato de hexanodiol, 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 limitativos adecuados de acrilatos de uretano incluyen Ebercyl 8402 y Ebercyl 8301 disponible comercialmente de UCB Chemicals y Actilane 251, disponible comercialmente de Akcros Chemicals. Los ejemplos no limitativos adecuados de poliésteres insaturados incluyen poliésteres preparados con anhídrido maleico. En una realización adicional, el compuesto polimerizable por radicales se define además como una mezcla de una resina OH-acrílico y un penta/hexa acrilato de dipentaeritritol. En todavía otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de entre el grupo de resinas de éster acrílicas y metacrílicas insaturadas, monómeros de éster acrílico y metacrílico funcional y combinaciones de los mismos.

En todavía otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona de 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 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 de entre el grupo de dialquilacrilato de alquilen glicol, diacrilato de alquilen glicol y combinaciones de los mismos. Más

típicamente, el compuesto polimerizable por radicales es un acrilato o metacrilato.

Los ejemplos adecuados de alquenoatos incluyen, pero no se limitan a, alquil-N-alquenoatos, metil-3-butenoato y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de carbonatos incluyen, pero no se limitan a, carbonatos de alquilo, carbonatos de alil alquilo tales como carbonato de alil metilo, pirocarbonato de dialilo, carbonato de dialilo y combinaciones de los mismos. 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 limitativos de acetatos adecuados incluyen acetatos de alquilo, acetatos de alilo, acetoacetatos de alilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de ftalatos incluyen, pero no se limitan a, ftalatos de alilo, ftalatos de dialilo y combinaciones de los mismos.

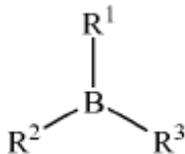
El compuesto polimerizable por radicales puede incluir también estireno y estirenos sustituidos, particularmente cuando se usan en conjunción con monómeros acrílicos. De manera alternativa, el compuesto polimerizable por radicales puede incluir prepolímeros de poliuretano con extremos acrilato preparados mediante la reacción de monómeros de acrilato isocianato reactivos, oligómeros o polímeros, tales como acrilatos hidroxí, con prepolímeros funcionales de isocianato. También son útiles una clase de monómeros conductores, agentes de dopado, oligómeros, polímeros y macromonómeros que tienen un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libre por molécula, y la capacidad de transporte de electrones, iones, huecos y/o fonones. Los ejemplos no limitativos incluyen, pero no se limitan a, 4,4'4"-tris[N-(3(2-acriloiloxietiloxi)fenil)-N-fenilamino]trifenilamina y 4,4'4"-tris[N-(3(benzoiloxifenil)-N-fenilamino]trifenilamina.

También se contempla que el compuesto polimerizable por radicales pueda incluir compuestos que incluyen grupos acriloxialquilo tales como un grupo acriloxipropilo, grupos metacriloxialquilo tales como un grupo metacriloxipropilo y/o grupos orgánicos insaturados incluyendo, pero sin limitarse a, grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono incluyendo grupos vinilo, alilo, butenilo y hexenilo, los grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono incluyendo grupos etinilo, propinilo y butinilo y combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos insaturados pueden incluir grupos polimerizables por radicales en poliéteres oligoméricos y/o poliméricos que incluyen un grupo alloxipoli (oxialqueno), análogos sustituidos con halógeno de los mismos y combinaciones de los mismos. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales incluye un compuesto formado mediante copolimerización de compuestos orgánicos que tienen cadenas principales poliméricas con el compuesto polimerizable por radicales de manera que haya una media de al menos un grupo polimerizable por radicales libre por copolímero. Los compuestos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a polímeros, basados en hidrocarburos tales como poliisobutileno, polibutadienos, poliisoprenos, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y copolímeros de polipropileno polietileno, poliestirenos, butadieno estireno y acrilonitrilo butadieno estireno, poliácridatos, poliéteres tales como óxido de polietileno y óxido de polipropileno, poliésteres tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliureas, polimetacrilatos, polímeros parcialmente fluorados o perfluorados tales como politetrafluoroetileno, cauchos fluorados, hidrocarburos terminalmente insaturados, olefinas, poliolefinas y combinaciones de los mismos. Por supuesto, debe entenderse que el compuesto polimerizable por radicales no se limita a los compuestos indicados anteriormente y puede incluir cualquier otro conocido en la técnica.

Además del compuesto polimerizable por radicales, la composición puede incluir también el segundo, un tercero, o más de tres compuestos polimerizables por radicales. El segundo, tercero y cualquier compuesto polimerizable por radicales adicional pueden ser el mismo o diferente que el compuesto polimerizable por radicales descrito anteriormente. En diversas realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales está presente típicamente en la composición en una cantidad de 20 a 99, de manera alternativa, en una cantidad de 50 a 99, de manera alternativa, en una cantidad de 60 a 99, de manera alternativa, en una cantidad de desde 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 incluyen típicamente un disolvente. Todavía en otras realizaciones, la composición incluye típicamente el segundo, el tercer y/o compuestos polimerizables por radicales adicionales con una cantidad total de compuestos polimerizables por radicales presentes en las cantidades descritas anteriormente.

Con referencia de nuevo al complejo organoborano-amina, la presente invención se refiere a la disociación del complejo organoborano-amina en la composición. Típicamente, el complejo organoborano-amina se define además como un complejo formado entre un iniciador organoborano (es decir, un organoborano (R_3B)) y una amina adecuada. La amina actúa como un agente de bloqueo y convierte el complejo organoborano-amina en estable en condiciones ambientales y en una diversidad de soluciones de compuestos polimerizables por radicales.

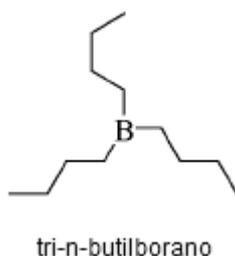
El iniciador organoborano incluye típicamente boranos tri-funcionales que tienen la estructura general:



5

en la que $R^1 - R^3$ pueden tener independientemente de 1 a 20 átomos de carbono y en la que cada uno de entre $R^1 - R^3$ incluye independientemente uno de entre un átomo de hidrógeno, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en una cadena principal, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alquileo capaz de funcionar como un puente covalente al boro, y homólogos sustituidos con halógeno del mismo, de manera que al menos uno de entre R^1, R^2 y R^3 incluya uno o más átomos de carbono, y esté unido covalentemente a boro. Hasta dos de entre $R^1 - R^3$ pueden ser también independientemente un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o etoxi de manera que al menos uno de entre $R^1 - R^3$ proporcione un enlace covalente boro-carbono. Los grupos de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos. El iniciador de organoborano puede definirse adicionalmente como, pero sin limitarse a, 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 tetrahydrofurano, 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 dicitlohexilboro (DCBT) en una solución 0,5 M en hexanos, dicitlohexilcloroborano (DCBCL) en una solución 1M en hexanos, metoxidietilborano (MDEB) como un líquido puro, una solución 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 solución 1M en hexanos, tri-n-butilborano (TNBB) como un líquido puro, tri-sec-butilborano (TSBB) como un líquido puro. Típicamente, el organoborano se define además como tri-n-butilborano. Para propósitos descriptivos solamente, la estructura de tri-n-butilborano se expone a continuación:

25



30

Además, puede usarse cualquier amina conocida en la técnica para formar el complejo de organoborano-amina y servir como una amina "unida". La amina usada para formar el complejo organoborano-amina puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria. Típicamente, la amina incluye al menos uno de un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amidina, un grupo ureido y combinaciones de los mismos. Las aminas particularmente adecuadas incluyen, pero no se limitan a, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, metoxipropilamina, piridina, isoforona diamina, compuestos funcionales amina que incluyen 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 de entre el grupo de propilamina, hexilamina, bencilamina, heptilamina, metoxipropilamina, 2-metil amino etanol, cisteamina y combinaciones de los mismos. En una realización, la amina es una diamina. En otra realización, la amina es una monoamina.

35

40

Con referencia de nuevo al propio complejo organoborano-amina, la presente invención puede utilizar cualquier complejo organoborano-amina conocido en la técnica y no se limita a las realizaciones descritas anteriormente o establecidas a continuación. En diversas realizaciones, el complejo organoborano-amina se forma a partir de dialquilboranos, trialquilboranos y similares. Por otra parte, el iniciador organoborano puede complejarse con la amina y, simultáneamente, puede ser unido a otro átomo y/o grupo de bloqueo. Estos otros átomos y/o grupos de bloqueo pueden ser cualquiera conocido en la técnica, incluyendo compuestos de carbono, compuestos halogenados, compuestos de metales de transición y similares.

45

El complejo organoborano-amina es capaz de iniciar la polimerización o reticulación del compuesto polimerizable por radicales después de la disociación del iniciador organoborano partir de la amina. Sin pretender estar limitado por ninguna

50

teoría particular, se cree que los boranos tri-sustituídos, en presencia de oxígeno triplete, pueden experimentar escisión homolítica bi-molecular en un enlace boro-carbono para producir radicales peroxilo, alcoxilo, alquilo, cetona triplete y/o tiilo (conocido también como sulfenilo). Estos radicales pueden propagarse reaccionando con el iniciador organoborano que se disocia de la amina hasta la terminación en un borato de trialquilo. Los esquemas de reacción de la teoría de la formación y propagación de radicales, además de las probables reacciones secundarias que se producen, se exponen en la Figura 4. Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que los radicales alquilo (R•) típicamente inician la polimerización del compuesto polimerizable por radicales.

Típicamente, el complejo organoborano-amina tiene la fórmula:



15 en la que B representa boro y cada uno de entre R¹ - R³ puede ser el mismo que el descrito anteriormente. De manera similar, cada uno de entre R⁴ - R⁶ puede ser cualquiera de manera que la amina sea cualquiera de las descritas anteriormente y es una amina primaria, secundaria o terciaria. En una realización alternativa, cada uno de entre R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente de entre el grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi y un grupo arilalquilo, un grupo alquileo, homólogos halogenados de los mismos y combinaciones de los mismos. De manera alternativa, cada uno de entre R⁴, R⁵ y/o R⁶ puede ser independientemente nitrógeno y/o azufre funcional. En diversas realizaciones, R⁴, R⁵ y/o R⁶ son diamina funcional. En otras realizaciones, el complejo organoborano-amina tiene la fórmula:



en la que cada uno de entre R¹ - R³ es tal como se ha descrito anteriormente y en el que la amina se define además como una amina cíclica.

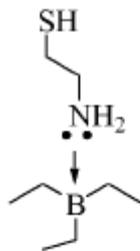
30 Los ejemplos no limitativos adecuados del complejo organoborano-amina incluyen N,N-dietil anilina borano (DEANB) como un líquido puro, piridina borano (PYB) como un líquido puro, un 50% en peso de solución de piridina borano (PYB) en piridina, tert-butilamina borano (TBAB) como un polvo, trietilamina borano (TEAB) como un líquido puro, complejo trietilborano-1,3-diaminopropano (TEB-DAP) como un líquido puro, trimetilamina borano (TMAB) como un polvo, y combinaciones de los mismos. Un ejemplo adecuado adicional del complejo organoborano-amina es trietilborano complejo con diisopropilamina.

35 En una realización, el complejo organoborano-amina se selecciona de entre el grupo de tri-n-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP), tri-sec-butilborano metoxipropilamina (TsBB-MOPA), tri-n-butilborano metoxipropilamina (TnBB-MOPA), trietilborano cisteamina (TEB-CA o TEB-cisteamina), tri-n-butilborano cisteamina (TnBB-CA), trietilborano diaminopropano (TEB-DAP), tri-sec-butilborano diaminopropano (TSBB-DAP) y combinaciones de los mismos. Para propósitos descriptivos solamente, las estructuras químicas de estos complejos organoborano-amina se exponen a continuación:

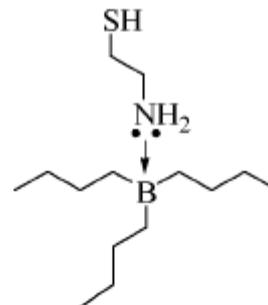
40

45

5

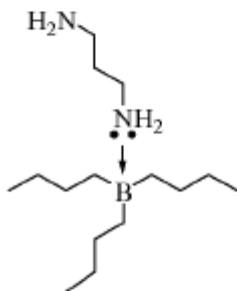


Trietilborano Cisteamina
(TEB-CA)

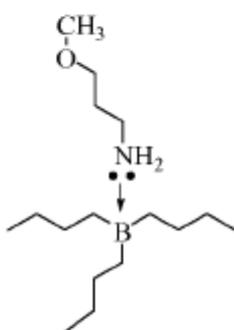


Tri-n-butylborano Cisteamina
(TnBB-CA)

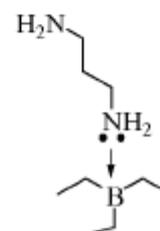
10



Tri-n-butylborano Diaminopropano
(TnBB-DAP)



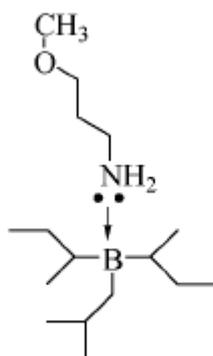
Tri-n-butylborano Metoxipropilamina
(TnBB-MOPA)



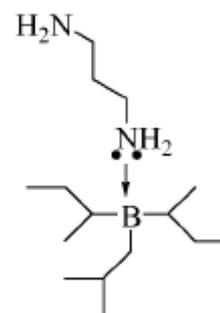
Trietilborano Diaminopropano
(TEB-DAP)

15

20



Tri-sec-butylborano Metoxipropilamina
(TsBB-MOPA)



Tri-sec-butylborano Diaminopropano
(TsBB-DAP)

25

30

35

40

Preferiblemente, el complejo organoborano-amina tiene funcionalidad diamina. Los ejemplos particularmente adecuados incluyen, pero no se limitan a, complejos organoborano-amina que incluyen fracciones diaminopropano (DAP). En una realización, el complejo organoborano-amina se selecciona de entre el grupo de TEB-DAP, TnBB-DAP, TsBB-DAP, y combinaciones de los mismos. Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que las fracciones DAP son particularmente preferidas debido a la presencia de un enlace y una amina libre (grupo), se descrito más detalladamente a continuación. Debe apreciarse que un número de las unidades (-CH₂) que separan dos aminas de un complejo organoborano-amina con funcionalidad diamina puede variar y no está particularmente limitado. En una realización, el complejo organoborano-amina tiene la fórmula siguiente: R₃BH₂NCH₂CH₂CH₂NH₂BR₃, 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 cadena principal, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alquileo capaz de funcionar como un puente covalente al boro y homólogos sustituidos con halógeno de los mismos.

Típicamente, el complejo organoborano-amina tiene una energía de enlace de 5 a 25, más típicamente de 10 a 20, y más típicamente de 10-15, kcal/mol. Tal como es bien conocido en la técnica, la energía de enlace del complejo organoborano-amina se refiere a una cantidad neta de energía requerida para descomponer el complejo organoborano-amina en sus componentes, es decir, el iniciador organoborano y la amina. Por supuesto, la presente invención no se limita a las energías de enlace indicadas anteriormente.

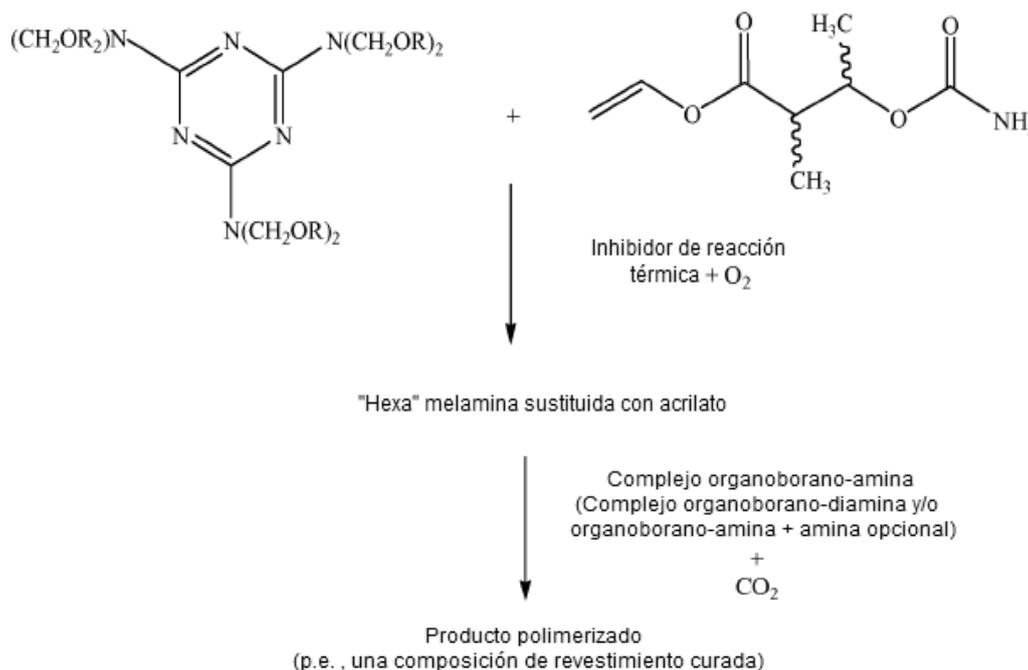
El complejo organoborano-amina puede ser fijado (unido) física y/o químicamente a una partícula sólida, tal como un soporte de fase para controlar los tiempos de trabajo, así como para estabilizar los complejos organoborano-amina de fase líquida contra la separación durante el almacenamiento. La fijación puede conseguirse mediante una serie de tratamientos sustrato conocido bien in situ o bien a priori. Si las partículas sólidas incluyen grupos funcionales, los aditivos tales como agentes de tratamiento de sustrato o impurezas que son inherentemente reactivas con amina, pueden requerir precauciones previas adecuadas para evitar una descomplejación prematura del complejo organoborano-amina que está siendo fijado. Las partículas sólidas, incluyendo sustancias reactivas con amina, pueden ser purificadas o neutralizadas antes de la fijación del complejo organoborano-amina. De manera alternativa, la fijación del complejo organoborano-amina puede llevarse a cabo en un entorno libre de oxígeno.

El complejo organoborano-amina puede ser usado en cualquier cantidad para formar la composición. Típicamente, el complejo organoborano-amina es usado en una cantidad equivalente de 0,01 a 95, más típicamente de 0,1 a 80, incluso más típicamente de 0,1 a 30, todavía más típicamente de 1 a 20, incluso más típicamente de 1 a 15, y más típicamente de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. Las cantidades del complejo organoborano-amina dependen de un peso molecular y la funcionalidad del complejo de organoborano-amina y la presencia de otros componentes en la composición, tales como cargas.

El iniciador organoborano de la presente invención puede ser sintetizado mediante técnicas de hidroborcación bien conocidas. Una de las rutas de síntesis incluye una reacción de dietilborano en THF con compuestos terminalmente alquénicos. Se sabe que este tipo de reacciones generalmente pueden producir una mezcla de productos derivados de la adición de boro a cualquiera de entre la posición α -penúltima o la posición β -terminal del carbono del doble enlace. Debe entenderse que un β -producto, o una mezcla de α - y β -productos, pueden incluirse también en el iniciador organoborano.

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

En una realización, el complejo organoborano-amina se usa para polimerizar una melamina sustituida y un acrilato. Un ejemplo de dicha una polimerización se expone a continuación:



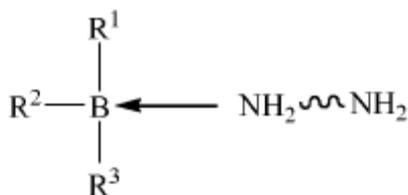
En una realización alternativa, el complejo organoborano-amina se usa para polimerizar un producto de adición de la reacción entre monómeros de acrilato hidroxilo tales como acrilato de hidroxietilo (HEA) y/o acrilato de hidroxipropilo (HPA) y un isocianurato multi-funcional, tal como un trímero IPDI, un trímero HDI, etc. En una realización adicional, el complejo organoborano-amina se usa para polimerizar un monómero de acrilato de isocianurato y un monómero multi-hidroxilo o amino funcional tal como tri-metilolpropano, pentaeritrol, dietilen-tri-amina y similares. En todavía una realización adicional, el complejo organoborano-amina se usa para polimerizar metacrilato de glicidilo. También se contempla que los monómeros de acrilato primero puedan hacerse reaccionar con una melamina sustituida, un isocianurato o una fracción multi-funcional similar para producir un intermedio multi-acrilato que a continuación puede ser curado en una composición de revestimiento reticulada sin UV u otra radiación o sin adición de calor.

Tal como se ha descrito en primer lugar anteriormente, la terminología "grupos amina libres" se refiere a cualquier grupo amina que está (1) disponible para una reacción adicional y (2) no está unido de manera coordinada (por ejemplo, a través de un enlace covalente dativo o coordinado) al iniciador organoborano. Debe entenderse que la terminología "amina libre" y "grupo amino libre" puede usarse indistintamente en la presente memoria. El grupo amina libre puede ser una amina primaria o secundaria o puede ser amoníaco, tal como se ha descrito anteriormente. Típicamente, el grupo amina libre es una amina primaria. En una realización, los grupos amina libres se encuentran en el complejo organoborano-amina cuando la amina del complejo es di-, tri- tetra- o poli- funcional. Por ejemplo, el complejo organoborano-amina puede incluir un primer grupo amina que está unido de manera coordinada al iniciador organoborano y que incluye también uno o más grupos amina que no están unidos de manera coordinada. Estos grupos amino adicionales pueden servir como los grupos amina libres descritos anteriormente.

En una realización, la composición incluye una amina opcional para proporcionar una fuente de la amina libre. Debe entenderse que la fuente de la amina libre no es necesariamente la amina opcional, ya que la fuente de la amina libre puede ser una amina "no unida" del complejo organoborano-amina, tal como se ha descrito anteriormente. La amina opcional se diferencia de cualquier amina del complejo organoborano-amina en que la amina opcional no es parte del complejo de organoborano-amina, unida o no unida. Sin embargo, la amina opcional puede ser químicamente idéntica a la amina que forma parte del complejo organoborano-amina. De manera alternativa, la amina opcional puede ser diferente de la amina que forma parte del complejo organoborano-amina.

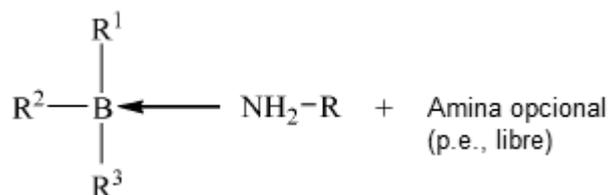
Típicamente, la amina opcional y/o libre promueve la reacción que forma el zwitterión carbámico. En otras palabras, la amina opcional y/o libre puede reaccionar con dióxido de carbono para formar el zwitterión, tal como se describe más detalladamente a continuación. Típicamente, la amina opcional no se incluye en la composición si la amina del complejo organoborano-amina tiene funcionalidad di-, tri- o poli- amina. En este caso, los grupos amina adicionales (di, tri, etc.) del complejo organoborano-amina actúan como los grupos amino libres de manera que no se requiere la amina opcional. Sin embargo, incluso si la amina del complejo organoborano-amina tiene funcionalidad di-, tri- o poli- amina, la amina opcional todavía puede ser incluida. La amina opcional y/o libre es típicamente 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 de entre el grupo de amoníaco, metilamina, etanolamina o 2-aminoetanol, propilamina, 2-propilamina, trisamina, dimetilamina, metiletanolamina o 2-(metilamino)etanol, hexilamina, heptilamina, bencilamina, metoxipropilamina, cisteamina, aziridina, azetidina, pirrolidona, piperidina, dimetiletanolamina (DMEA) o 2-(dimetilamino)etanol y combinaciones de los mismos. La amina opcional y/o libre se incluye típicamente en la composición en una relación estequiométrica de aproximadamente 1:1 con el complejo organoborano-amina (es decir, con la amina unida del complejo organoborano-amina). Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que un exceso estequiométrico de la amina opcional y/o libre promueve un mecanismo que compite con los mecanismos de las Figuras 1-3 y, por lo tanto, compite con la disociación del complejo organoborano-amina. En otras palabras, si hay un exceso estequiométrico de la amina opcional y/o libre, entonces puede producirse una transferencia de protones entre aminas libres y no con el complejo organoborano-amina y el compuesto de tipo ácido carbámico. Sin embargo, un exceso estequiométrico de la amina opcional y/o libre puede ser utilizado por una persona con conocimientos en la materia en la presente invención. En realizaciones adicionales, la amina opcional y/o libre se incluye en diversas proporciones estequiométricas con relación al dióxido de carbono, por ejemplo, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, etc. Típicamente, es preferible un exceso estequiométrico de dióxido de carbono.

En una realización, el iniciador organoborano es bloqueado con un agente de bloqueo diamino en el que un extremo del agente de bloqueo está unido al organoborano y las otras funciones de extremo como una amina libre, tal como se ilustra a continuación:

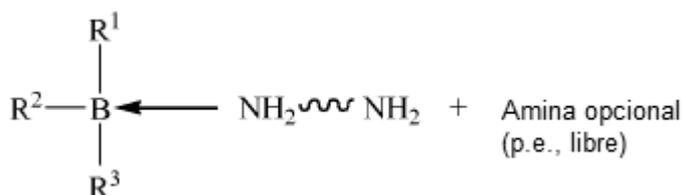


55

En otra realización, el iniciador organoborano es bloqueado con un agente de bloqueo amino monofuncional en el que un extremo amino del agente de bloqueo está unido al organoborano. En esta realización, también está presente independientemente una amina libre. Esta amina libre es una amina primaria o secundaria y preferiblemente es "dióxido de carbono - filico". Un ejemplo no limitativo se ilustra a continuación:



En todavía otra realización, el iniciador organoborano es bloqueado con un agente de bloqueo amino diamina funcional en el que un extremo del agente de bloqueo está unido al organoborano y las otras funciones de extremo como una amina libre. En esta realización, la amina opcional está presente también por separado independientemente de entre el grupo amina libre que forma parte del complejo organoborano-amina pero no unida al iniciador organoborano. Esta segunda amina libre es una amina primaria o secundaria y preferiblemente es "dióxido de carbono - filico". Esta realización se ilustra también a continuación:



Se contempla también que el iniciador organoborano pueda ser tal como se describe en la solicitud de patente provisional titulada "Method Of Forming A Cured Coating Composition On An Automobile Component", presentada el mismo día que la presente memoria, con el número de expediente de abogado IN-6484.

En una realización alternativa, el procedimiento está libre del uso simultáneo de (1) el iniciador organoborano que es bloqueado con el agente de bloqueo amino diamina funcional y (2) la amina opcional. Tal como se ha descrito en primer lugar anteriormente, en esta realización, la relación estequiométrica de la amina libre a la amina unida del complejo organoborano-amina es de aproximadamente 1:1.

En diversas realizaciones diferentes, puede utilizarse una relación (molar) sub-estequiométrica de amina opcional y/o libre del complejo organoborano-amina (es decir, a la amina (unida) del complejo organoborano-amina). En estas realizaciones, es sorprendente y no evidente para los inventores que la composición que incluye relaciones sub-estequiométricas de amina opcional y/o libre al complejo organoborano-amina (por ejemplo, usando $RNH_2 \cdot BR_3$) exhiban propiedades de curado mejoradas mientras muestran una piroforicidad reducida. En una realización, la relación sub-estequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo organoborano-amina es de 0,5:1 a 1:1. En otra realización, la relación sub-estequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo organoborano-amina es de 0,6-0,85:1. En todavía otra realización, la relación sub-estequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo organoborano-amina es de 0,7 a 0,8:1. En una realización adicional, la relación sub-estequiométrica de amina opcional y/o libre al complejo de organoborano-amina es menor de aproximadamente 1:1. Además, debe entenderse que el complejo organoborano-amina y las aminas opcionales y/o libres de estas realizaciones no están particularmente limitados y pueden ser cualquiera adecuado en la técnica.

En cada una de las tres realizaciones indicadas anteriormente se requiere al menos una relación molar 1:1 del dióxido de carbono a los grupos amina libres. De manera similar, se requiere también al menos una relación molar 1:2 del dióxido de carbono a una suma total de aminas tanto libres como unidas (es decir, aminas unidas al iniciador organoborano). Tal como se ha descrito anteriormente, es preferible una relación estequiométrica de aproximadamente 1:1 de la amina libre a la amina unida del complejo organoborano-amina.

Además de los compuestos indicados anteriormente, la composición puede incluir también uno o más aditivos. El uno o más aditivos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en agentes de nivelación, disolventes, tensioactivos, cargas, estabilizantes, disolventes, plastificantes, agentes antiespumantes, aditivos humectantes, catalizadores, agentes

de control de reología, pigmentos, fotosinérgicos, promotores de adhesión, dispersantes de pigmento, auxiliares de flujo, polímeros con funcionalidad ácida, polímeros aditivos, catalizadores y sus combinaciones. Los ejemplos de disolventes adecuados, pero no limitativos, incluyen los que tiene solubilidades altas de dióxido de carbono, tales como butil-, amil- y etil- acetatos y sus combinaciones. Por supuesto, pueden utilizarse también otros disolventes. Los ejemplos no limitativos de tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos Surfynol® disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA. Los ejemplos adecuados no limitativos de plastificantes incluyen resinas plastificantes acrílicas Coroc® disponibles comercialmente de Cook Composites and Polymers de St. Louis, MO.

El uno o más aditivos pueden incluir también un catalizador para mejorar el curado. Dichos catalizadores, que son bien conocidos en la técnica, pueden incluir, pero no se limitan a, ácido p-toluenosulfónico, ácido dinonilnaftalenodisulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, fosfato ácido de fenilo, maleato de monobutilo, fosfato de butilo, éster de fosfato hidroxilo y sus combinaciones. Típicamente, se excluye el uso de los ácidos que interfieren con el complejo organoborano-amina. Sin embargo, se contempla que pueden usarse dichos ácidos. 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 zinc y sales de estaño y combinaciones de los mismos. El catalizador puede ser bloqueado, desbloqueado o parcialmente bloqueado. El catalizador puede ser 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 preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 1,2, más preferiblemente de 0,1 a 0,9, y más preferiblemente de 0,2 a 0,7, partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

Si la composición incluye un disolvente como los uno o más aditivos, el disolvente puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica, incluyendo agua, y puede estar libre de HAPs. En una realización, el disolvente incluye un disolvente polar orgánico. En otra realización, el disolvente incluye un disolvente polar alifático. En una realización adicional, el disolvente incluye un disolvente polar aromático. En todavía otra realización, el disolvente se selecciona de 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 no limitativos de disolventes útiles incluyen metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, acetato de m-amilo, etilenglicol butil éter-acetato, acetato de éter monometílico de propilenglicol, xileno, N-metil-pirrolidona, 2-etil-hexanol, n-butanol, dipropilenglicol metil éter, disolvente SC 150 disponible comercialmente de Exxon Mobil de Irving, TX, nafta, benceno pesado, etoxipropionato de etilo, acetato de butilglicol, butil-glicol, mezclas de hidrocarburos aromáticos tales como Aromatic 100, alcohol butílico, acetato de etilo, acetato de butilo, alcohol butílico, acetato de éter monometílico de propilenglicol, dipropilenglicol propil éter, alcoholes minerales, 2-butoxi etanol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter de dibutilo, 2-etilhexanol, y combinaciones de los mismos. Si se incluye, el disolvente se incluye típicamente en una cantidad de hasta 60, más típicamente en una cantidad de 5 a 50, y más típicamente en una cantidad de 10 a 40, partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

Además, el uno o más aditivos pueden incluir un pigmento. Cuando, por ejemplo, la composición se usa como una capa base, el pigmento puede incluir compuestos orgánicos y/o inorgánicos, materiales de color, cargas, materiales en copos metálicos y/o inorgánicos tales como mica o copos de aluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de pigmentos adecuados incluyen un pigmento 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 se incluye típicamente en una cantidad de hasta 60, más típicamente en una cantidad de 5 a 50, y más típicamente en una cantidad de 10 a 40, partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

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

De manera alternativa, el uno o más aditivos pueden incluir un estabilizador. El estabilizador puede incluir estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico (HALS). Si se incluyen, los HALS pueden incluir cualquiera conocido en la técnica. Preferiblemente, si se incluyen, los HALS tienen un peso molecular de menos de 300 g/mol y más preferiblemente de menos de 260 g/mol. Los ejemplos ilustrativos de HALS disponibles en el mercado que son adecuados para uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Sanduvor® 3058 disponible comercialmente de Sandoz LTD. Corporation de Basilea, Suiza, y Tinuvin® 123, 292 y 384 disponibles comercialmente de Ciba-Geigy Corporation, de Ardsley, NY. Si se incluye, el estabilizador se incluye típicamente en una cantidad de hasta 20, más típicamente en una cantidad de 1 a 10, y más típicamente en una cantidad de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

Con referencia de nuevo al procedimiento en sí, el procedimiento incluye la etapa de introducir el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y la amina opcional sobre un sustrato para formar la composición. El complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y la amina opcional se pueden introducir 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 rodillo, revestimiento de cortina, pulverización electrostática y combinaciones de los mismos. En una realización, el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y la amina opcional se aplican al sustrato mediante pulverización electrostática para un revestimiento por extrusión.

5 En diversas realizaciones, el sustrato se define además como un reactor o un recipiente. El reactor y/o de los vasos pueden ser de tamaño de laboratorio o industrial. Típicamente, cuando el sustrato se define además como el reactor y/o recipiente, el compuesto polimerizable por radicales se polimeriza en el reactor o recipiente. Una vez formado, el compuesto polimerizado puede usado adicionalmente como según la selección de una persona con conocimientos en la materia. En una realización, el compuesto polimerizado se aplica a un componente de automóvil después de haber sido formado en el reactor.

10 De manera alternativa, el sustrato puede definirse además como el componente del automóvil en sí mismo. El componente de automóvil puede ser una puerta, capó, techo, panel, etc. En esta realización, el procedimiento incluye típicamente la formación de la composición de revestimiento y la polimerización del compuesto polimerizable por radicales, sobre el componente de automóvil y no en el recipiente o reactor. Sin embargo, tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento no se limita a dicha una realización.

15 En una realización, el sustrato es una lámina de material orgánico o inorgánico, tal como fibra de carbono, acero, aluminio y similares. El sustrato puede estar revestido o no revestido, tratado o no tratado y sus combinaciones. En diversas realizaciones, el sustrato se selecciona de entre el grupo de plásticos, metales tales como acero, hierro y aluminio y combinaciones de los mismos. De manera alternativa, el sustrato puede incluir de acero y/o piezas de automóvil extruidas. En otra realización, el sustrato se define además como un componente de automóvil. En todavía otra realización, el sustrato incluye paneles de carrocería de automóvil y preferiblemente es imprimado o aplicado mediante electrodeposición.

20 En el procedimiento de la presente invención, el complejo organoborano-amina se disocia (es decir, se rompe) para liberar el iniciador organoborano de la amina, tal como se ha descrito en detalle anteriormente. El complejo organoborano-amina se disocia en la composición de revestimiento mediante formación in situ del zwitterión carbámico. La terminología "in-situ" se refiere a la formación del zwitterión carbámico en la composición de revestimiento. El zwitterión carbámico se forma típicamente a partir de una reacción de dióxido de carbono y grupos amino libres (no unido como parte del complejo organoborano-amina o como parte de la amina opcional) que están presentes en la composición. Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención incluye también la etapa de introducir dióxido de carbono en la composición de revestimiento (sobre el sustrato) en una relación molar de al menos 1:1 del dióxido de carbono a los grupos amina libres presentes en la composición. Más típicamente, el dióxido de carbono se introduce en la composición de revestimiento (sobre el sustrato) en una relación molar de al menos 1:2 con una suma total de aminas libres y unidas presentes en la composición. Típicamente, se utilizan grandes excesos estequiométricos ($> 10:1$) de dióxido de carbono a los grupos amina libres y/o la suma total de aminas libres y unidas. En una realización, la etapa de introducir el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y, opcionalmente, la amina se produce de manera simultánea con la etapa de introducción del dióxido de carbono. En esta realización, el dióxido de carbono puede comenzar a reaccionar con los grupos amino libres para formar el zwitterión carbámico antes de que el complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y la amina opcional estén sobre el sustrato. En otra realización, la etapa de introducción del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y, opcionalmente, la amina se produce antes de la etapa de introducción del dióxido de carbono. Debe entenderse que el dióxido de carbono puede introducirse a uno o más de entre el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y la amina opcional, aparte de la composición, de manera que cuando estos compuestos se combinan, se introduce entonces el dióxido de carbono en la composición.

45 La etapa de introducción del dióxido de carbono en la composición puede definirse adicionalmente como permitir que el dióxido de carbono penetre en la composición desde la atmósfera, como inyectar el dióxido de carbono en la composición, como pulverizar el dióxido de carbono sobre la composición o como sus combinaciones. Típicamente, la composición sobre el sustrato es colocada en una atmósfera de dióxido de carbono de manera que el dióxido de carbono penetre en la composición. En una realización, la etapa de introducción del dióxido de carbono se define además como la pulverización del dióxido de carbono desde una boquilla de una pistola de pulverización, tal como una pistola de pulverización de impacto. La boquilla y la pistola de pulverización de impacto pueden ser cualquiera conocida en la técnica. En otra realización, la etapa de introducción del dióxido de carbono se define además como la exposición de la composición a una atmósfera de dióxido de carbono en un pozo de gas tal como se describe adicionalmente en la solicitud de patente "System And Method For Curing A Composition", presentada el mismo día que la presente memoria, con el N° de Serie US 61/220.929.

55 De manera alternativa, la etapa de introducción del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina se puede definir además como la pulverización del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina sobre el sustrato. En esta realización, la etapa de

introducción del dióxido de carbono se define además como la pulverización del dióxido de carbono desde una boquilla de una pistola de pulverización. También en esta realización, la etapa de pulverización del dióxido de carbono se define además como la conformación del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina con el dióxido de carbono a medida que se pulverizan el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina.

El dióxido de carbono usado en la presente invención es típicamente gaseoso pero puede ser un fluido supercrítico. Además, el dióxido de carbono puede provenir de hielo seco, del fluido supercrítico o puede ser extraído de los gases de combustión producidos en centrales eléctricas de carbón. En una 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 es proporcionado desde tanques de gas que incluyen reguladores, como un subproducto de una reacción química auxiliar, como un subproducto de un proceso biológico, como un subproducto de una operación de fabricación, desde un carbono generador de dióxido, 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 combustión, tales como corrientes de gas de combustión abatibles o a partir de combinaciones de los mismos.

Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que un único grupo amino libre reacciona con una única molécula de dióxido de carbono a través del mecanismo mostrado en la Figura 1 para formar el zwitterión carbámico, tal como se describe más detalladamente más adelante. Por consiguiente, se requiere al menos una relación molar 1:1 del dióxido de carbono a los grupos amina libres. Por supuesto, el dióxido de carbono puede estar presente en un exceso molar con relación a los grupos amina libres. En diversas realizaciones, el dióxido de carbono está presente en una relación molar de más de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 10:1 con relación a los grupos amina libres. En otras realizaciones, el dióxido de carbono está presente en una relación molar de más de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 con relación a los grupos amina libres. En todavía otras realizaciones, el dióxido de carbono está presente en una relación molar de más de 1.000:1 con relación a los grupos amina libres. Típicamente, un exceso estequiométrico de dióxido de carbono es deseable. Cualquier exceso estequiométrico de dióxido de carbono puede ser recuperado y usado de nuevo fácilmente, reduciendo de esta manera las emisiones y la contaminación.

El procedimiento de la presente invención incluye también la etapa de hacer reaccionar el dióxido de carbono y los grupos amina libres para formar in-situ el zwitterión carbámico formando de esta manera un radical. Más específicamente, una vez formado el zwitterión carbámico in-situ, el complejo organoborano-amina se disocia formando de esta manera el radical. Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que el zwitterión carbámico actúa como un agente de desbloqueo y una fuente de protones (H+) y reacciona con la amina unida del complejo organoborano-amina separando de esta manera (disociando) el complejo organoborano-amina en el iniciador organoborano y el producto de reacción de la amina y el zwitterión carbámico. Aunque se desconoce el mecanismo exacto de la disociación del complejo organoborano-amina, en la Figura 1 se expone un posible mecanismo. De manera alternativa, el protón desde el zwitterión carbámico puede ser transferido a un grupo amina libre o al agua, formando de esta manera especies ácidas que protonan la amina unida del complejo organoborano-amina causando la disociación, tal como se expone en la Figura 2. Se contempla también que el protón pueda ser transferido desde un átomo de nitrógeno del zwitterión carbámico a un átomo de oxígeno del zwitterión carbámico formando de esta manera un compuesto "de tipo ácido carbámico" inestable que protona la amina unida del complejo organoborano-amina causando la disociación, tal como se expone en la Figura 3.

Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que el zwitterión carbámico se forma mediante el mecanismo mostrado en la Figura 1, tal como se ha presentado en primer lugar anteriormente. En otras palabras, uno de los pares solitarios de electrones de la amina libre ataca el átomo de carbono del dióxido de carbono causando que un par de electrones de uno de los enlaces C=O migre a un átomo de oxígeno, formando de esta manera el zwitterión carbámico que transporta una carga neta total de 0 pero transporta cargas positivas y negativas sobre diferentes átomos. Con relación a este procedimiento, se cree que el zwitterión carbámico tiene las configuraciones siguientes:



Además de las etapas descritas anteriormente, el procedimiento puede incluir también la etapa de introducción de un segundo gas a la composición y/o el sustrato. El segundo gas puede ser dióxido de azufre. El segundo gas puede ser introducido mediante cualquier procedimiento descrito anteriormente con relación a la etapa de introducción del dióxido de carbono. Sin pretender estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que el segundo gas puede reaccionar con los grupos amina libres mediante mecanismos similares al dióxido de carbono.

El procedimiento incluye también la etapa de polimerización del compuesto polimerizable por radicales usando el radical. En una realización, la etapa de polimerización se define además como la polimerización a una temperatura de -78°C a 35°C . En otra realización, la etapa de polimerización se define además como la polimerización a una temperatura de 20°C a 30°C . En todavía otra realización, la etapa de polimerización se define además como la polimerización a aproximadamente la temperatura ambiente. De manera alternativa, el procedimiento puede incluir la etapa de aplicación de calor y/o radiación a la composición polimerizable por radicales para polimerizar el compuesto polimerizable por radicales. La etapa de polimerización del compuesto polimerizable por radicales se puede definir además como reacciones de polimerización/reticulación para formar una composición de revestimiento curada (por ejemplo, película) sobre el componente de automóvil.

La etapa de polimerización usando el radical puede ser definida además como polimerización mediante polimerización por radicales libres. El mecanismo de polimerización por radicales libres es bien conocido en la técnica e incluye típicamente tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Las etapas de iniciación y propagación se describen en general en la Figura 4. Típicamente, y tal como se ha descrito anteriormente, se produce una reacción de sustitución homolítica entre el oxígeno triplete y el iniciador de organoborano formando de esta manera un radical alquilo ($\text{R}\cdot$), que reacciona con el oxígeno y/o el compuesto polimerizable por radicales y forma un radical. Típicamente, el radical alquilo ($\text{R}\cdot$) se propaga a una cadena de polímero en desarrollo a través de reacciones homolíticas adicionales del compuesto polimerizable por radicales y cualquier segundo, tercer compuesto o compuestos polimerizables adicionales por radicales, tal como se expone en la Figura 4. La etapa de terminación puede incluir un acoplamiento en el que dos especies de radicales reaccionan entre sí formando una única molécula. De manera alternativa, puede producirse una cadena de desprotonación 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 introducido a la composición, ya que se cree que la presencia de oxígeno en la composición de revestimiento puede inhibir la formación de radicales mediante la formación de especies de radicales menos reactivos que inhiben la polimerización. De manera similar, el procedimiento puede incluir también la etapa de limitar una cantidad de oxígeno introducido en el sustrato (es decir, a una superficie del sustrato) para minimizar la inhibición de superficie por oxígeno. El oxígeno puede ser introducido en el sustrato y/o la composición en una relación molar de 1:1 a 5:1 con el iniciador organoborano. En otras realizaciones, el oxígeno está presente en la composición y/o en el sustrato en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del dióxido de carbono.

En otra realización, el procedimiento incluye además la etapa de electrodeposición catódica o cataforesis del sustrato (por ejemplo, el componente de automóvil) con una primera composición. El proceso de electrodeposición catódica y las composiciones usadas para la electrodeposición catódica de sustratos son bien conocidos en la técnica. De esta manera, la etapa de electrodeposición catódica en la presente invención puede completarse usando cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica. De manera similar, la primera composición que se usa para la electrodeposición catódica del sustrato puede ser cualquiera conocida en la técnica adecuada para la cataforesis y puede incluir, pero no se limita a, epoxis, aminas, isocianatos y combinaciones de los mismos. En una realización adicional, la etapa de aplicar la composición de revestimiento al sustrato se define además como la aplicación de la composición de revestimiento a la primera composición sobre el componente de automóvil. En esta realización, la primera composición es aplicada al sustrato mediante la etapa de electrodeposición catódica descrita anteriormente.

En otras realizaciones más, el procedimiento incluye una o más de las etapas de aplicación de la composición sobre el sustrato, calentamiento del sustrato, aplicación de radiación al sustrato, secado del sustrato y/o instalación del componente de automóvil que incluye la composición curada sobre un chasis de automóvil. De manera alternativa, la etapa de polimerización del compuesto polimerizable por radicales usando el radical puede ocurrir en ausencia de calentamiento externo de la composición de revestimiento.

En una realización alternativa, el procedimiento incluye también la etapa de recuperación de al menos parte del dióxido de carbono usado en el procedimiento. Al menos parte del dióxido de carbono puede ser recuperado a través de una reacción térmicamente reversible del zwitterión carbámico. Por consiguiente, la etapa de recuperación puede definirse además como el calentamiento del zwitterión carbámico para formar de nuevo al menos parte del dióxido de carbono usado en el procedimiento.

Ejemplos

Se forman una serie de composiciones de revestimiento (Composiciones 1-8) y se aplican a sustratos usando el

procedimiento de la presente invención, tal como se describe a continuación. Notablemente, ninguna de las Composiciones 1-8 incluye un fotoiniciador.

Formación de la Composición 1:

5 La Composición 1 se forma combinando 10,0 gramos de Laromer UA 9061 como el compuesto polimerizable por radicales y 0,48 gramos de trietilborano cisteamina (TEB-CA) como el complejo organoborano-amina. Laromer UA 9061 es un acrilato de uretano alifático que está disponible comercialmente de BASF Corporation.

Formación de la Composición 2:

La Composición 2 se forma combinando 10,04 gramos de Laromer 9061 UA como el compuesto polimerizable por radicales y 0,99 gramos de tri-n-butilborano cisteamina (TnBB-CA) como el complejo organoborano-amina.

10 Formación de la Composición 3:

La Composición 3 se forma combinando 10,03 gramos de Laromer 9061 UA como el compuesto polimerizable por radicales y 0,53 gramos de tri-sec-butilborano diaminopropano (TsBB-DAP) como el complejo organoborano-amina.

Formación de la Composición 4:

15 La Composición 4 se forma combinando 9,94 gramos de Laromer 9061 UA como un compuesto polimerizable por radicales y 0,58 gramos de trietilborano diaminopropano (TEB-DAP) como el complejo organoborano-amina.

Formación de la Composición 5:

La Composición 5 se forma combinando 9,97 gramos de Laromer UA 9061 como un compuesto polimerizable por radicales y 0,54 gramos de tri-n-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP) como el complejo organoborano-amina.

Formación de la Composición 6:

20 La Composición 6 se forma combinando 10,06 gramos de Laromer UA 9061 como un compuesto polimerizable por radicales y 0,58 gramos de tri-n-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP) como el complejo organoborano-amina. El TnBB-DAP incluye un exceso molar del 6% de la DAP.

Formación de la Composición 7:

25 La Composición 7 se forma combinando 10,06 gramos de Laromer UA 9061 como un compuesto polimerizable por radicales y 0,57 gramos de tri-n-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP) como el complejo organoborano-amina. El TnBB-DAP incluye un exceso molar del 12% de la DAP.

Formación de la Composición 8:

30 La Composición 8 se forma combinando 10,15 gramos de Laromer UA 9061 como un compuesto polimerizable por radicales y 0,50 gramos de tri-n-butilborano diaminopropano (TnBB-DAP) como el complejo organoborano-amina. El TnBB-DAP incluye 0,75 moles de DAP por cada 1 mol de TnBB de manera que hay un exceso molar de TnBB y una deficiencia molar de DAP.

Aplicación de las composiciones a los sustratos:

35 Después de la formación, cada una de las composiciones se aplica individualmente a un sustrato (es decir, un panel de metal que tiene una capa de aplicada mediante electrodeposición catódica) para revestir el sustrato. Después de la aplicación, cada una de las Composiciones se aplica con una barra #4 o #8. Posteriormente, los sustratos revestidos se colocan en una atmósfera de dióxido de carbono en la que el dióxido de carbono está presente en un gran exceso molar con respecto a los grupos amina libres presentes en las Composiciones. Una vez en la atmósfera de dióxido de carbono, las composiciones se dejaron curar durante 15-60 minutos. Después de 15-60 minutos, las composiciones se evaluaron para determinar si se produce o no un curado observable mediante una evaluación visual. Los resultados de las evaluaciones anteriores indican que cura cada una de las Composiciones 1-8 exhibe un curado observable.

Formación y curado de los ejemplos comparativos:

45 Además, las muestras de las Composiciones 1-8 se aplican también a sustratos en ausencia de dióxido de carbono como ejemplos comparativos del procedimiento de la presente invención. Más específicamente, estos sustratos se colocan en aire atmosférico que incluye dióxido de carbono en una relación molar de menos de 1:1 (~ 350 ppm en volumen) con los grupos amina libres presentes en las composiciones. Una vez colocadas en el aire atmosférico, estas composiciones se dejan curar durante varios días. Después de varios días, las Composiciones se evalúan para determinar si se produce un

curado observable mediante una evaluación visual. Los resultados de las evaluaciones anteriores indican que ninguna de las composiciones 1 -8 exhibe un curado observable cuando se coloca en aire atmosférico debido a la falta del dióxido de carbono que se requiere por la presente invención.

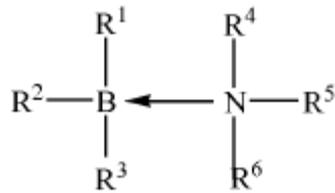
5 Por consiguiente, los datos expuestos anteriormente indican que el procedimiento de la presente invención polimeriza eficazmente los compuestos polimerizables por radicales y permite un curado observable de las composiciones de revestimiento sobre los sustratos. Además, las Composiciones 1-8 se curan usando dióxido de carbono que es no tóxico y no está clasificado como un contaminante peligroso del aire, convirtiendo este procedimiento en respetuoso con el medio ambiente y permitiendo que este procedimiento sea utilizado en grandes instalaciones de producción con un mínimo de emisiones y contaminación. Además, el dióxido de carbono es barato y está disponible fácilmente a partir de esfuerzos de reciclaje diseñados para reducir los gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental. Además, el uso del dióxido de carbono minimiza la inhibición de curado de superficie por oxígeno aumentando de esta manera la eficiencia de este procedimiento. Además, 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.

10 La invención se ha descrito de una manera ilustrativa, y debe entenderse que la terminología que se ha usado pretende ser de naturaleza descriptiva en lugar de limitativa.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de una composición de revestimiento, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 A. introducir un complejo organoborano-amina, un compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente una amina sobre un sustrato para formar una composición de revestimiento;
- B. introducir dióxido de carbono en la composición de revestimiento en una relación molar de al menos 1:1 del dióxido de carbono a los grupos amina libres presentes en la composición de revestimiento;
- C. hacer reaccionar el dióxido de carbono y los grupos amina libres para formar in-situ un zwitterión carbámico y para disociar el complejo organoborano-amina formando de esta manera un radical; y
- 10 D. polimerizar el compuesto polimerizable por radicales usando el radical, opcionalmente en ausencia de calentamiento externo, u opcionalmente a una temperatura de 20°C a 30°C.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sustrato se define además como un componente de automóvil y la etapa de polimerización se define además como la polimerización para curar la composición de revestimiento sobre el componente de automóvil y, opcionalmente, en el que el procedimiento comprende además la etapa de electrodeposición catódica de una primera composición en el componente de automóvil en la que la composición de revestimiento es aplicada a la primera composición sobre el componente de automóvil.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que una relación molar de los grupos amina libres al complejo organoborano-amina es de aproximadamente 1:1, opcionalmente de aproximadamente 0,5:1 a 1:1, u opcionalmente menos de aproximadamente 1:1.
- 20 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de reacción se define además como hacer reaccionar el zwitterión carbámico con una amina unida del complejo organoborano-amina disociando de esta manera el complejo organoborano-amina en un iniciador organoborano y el producto de reacción de la amina y el zwitterión carbámico.
- 25 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de revestimiento comprende además agua y la etapa de reacción se define además como la transferencia de un protón desde el zwitterión carbámico al agua para formar una especie ácida que protona la amina unida del complejo organoborano-amina causando la disociación del complejo organoborano-amina.
- 30 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de reacción se define además como la transferencia de un protón desde un átomo de nitrógeno del zwitterión carbámico a un átomo de oxígeno del zwitterión carbámico formando de esta manera un compuesto de tipo ácido carbámico inestable que protona la amina unida del complejo organoborano-amina causando la disociación del complejo organoborano-amina.
- 35 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además la etapa de limitar una cantidad de oxígeno introducido en la composición de revestimiento, opcionalmente en una relación molar de 1:1 a 5:1 con el organoborano del complejo organoborano-amina, u opcionalmente en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso del oxígeno por cada 100 partes en peso del dióxido de carbono presente en la composición de revestimiento.
- 40 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de introducir el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina, se define además como la pulverización del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina, sobre el sustrato.
- 45 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa de introducir el dióxido de carbono se define además como la pulverización del dióxido de carbono desde una boquilla de una pistola de pulverización y, opcionalmente, en el que la etapa de pulverización del dióxido de carbono se define además como la conformación del complejo de organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina con el dióxido de carbono a medida que se pulverizan el complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además la etapa de introducir un segundo gas a la composición de revestimiento en el que el segundo gas es dióxido de azufre.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el complejo de organoborano-amina tiene la fórmula siguiente:



5

en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es seleccionado independientemente de entre el grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilalquilo, un grupo alquileno, homólogos halogenados de los mismos y combinaciones de los mismos y al menos uno de R^4 , R^5 y R^6 es opcionalmente nitrógeno o azufre funcional.

10 12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el compuesto polimerizable por radicales es seleccionado de entre el grupo de resinas de éster acrílicas y metacrílicas insaturadas, monómeros de éster acrílico y metacrílico funcionales y combinaciones de los mismos.

15 13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que 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 de revestimiento y el complejo organoborano-amina está presente en una cantidad de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición de revestimiento.

14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa de introducción del complejo organoborano-amina, el compuesto polimerizable por radicales y opcionalmente la amina ocurre antes de, o simultáneamente con, la etapa de introducción del dióxido de carbono.

20 15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la etapa de introducción del dióxido de carbono se define además como la exposición de la composición de revestimiento a una atmósfera de dióxido de carbono en un pozo de gas.

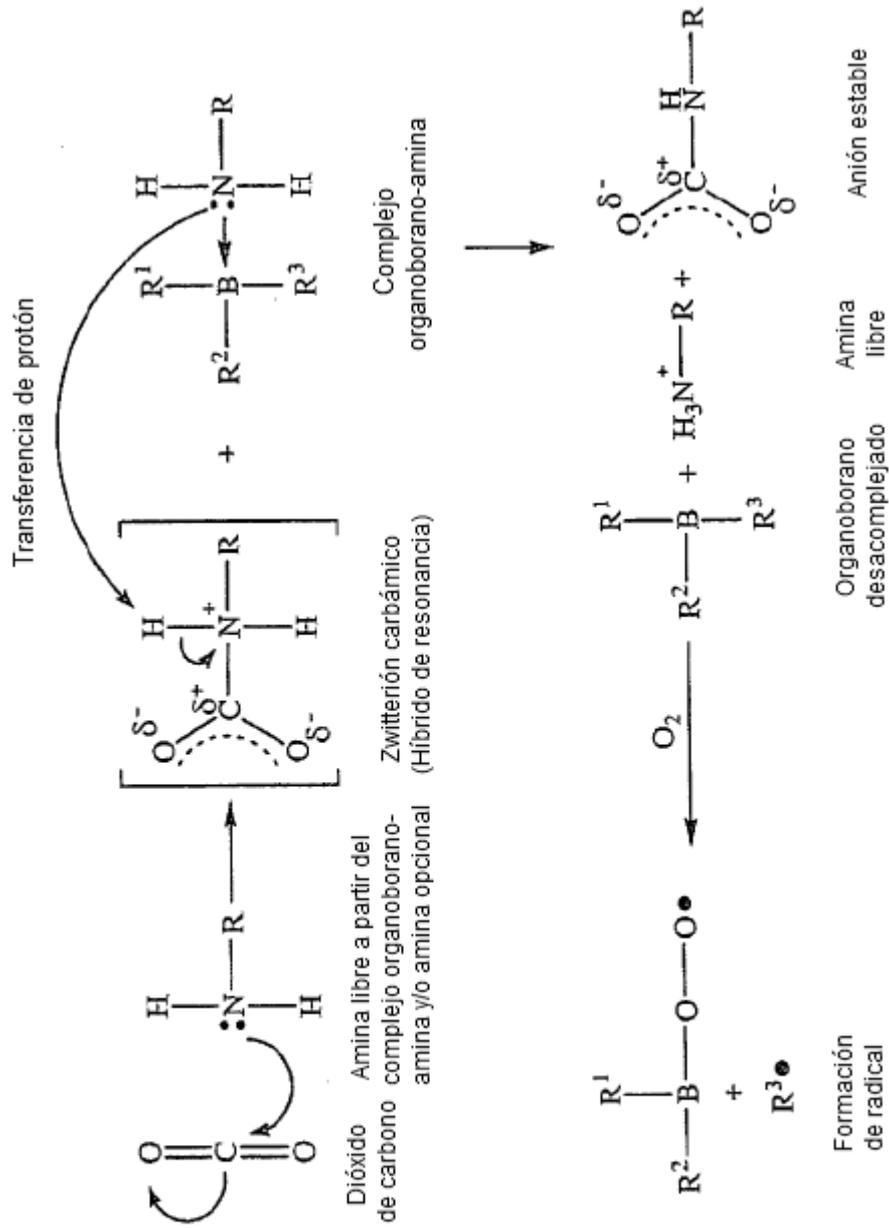


Figura 1

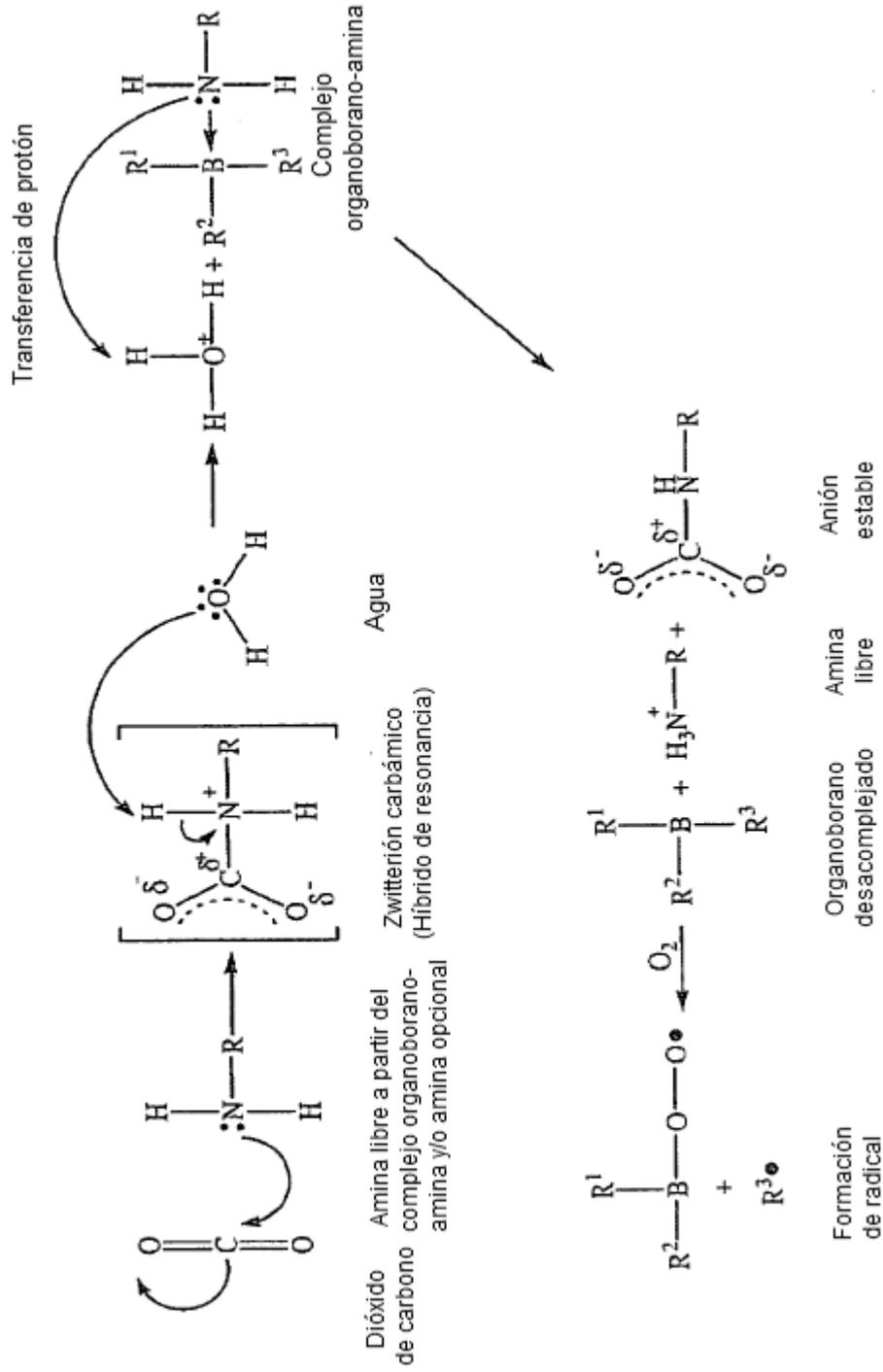


Figura 2

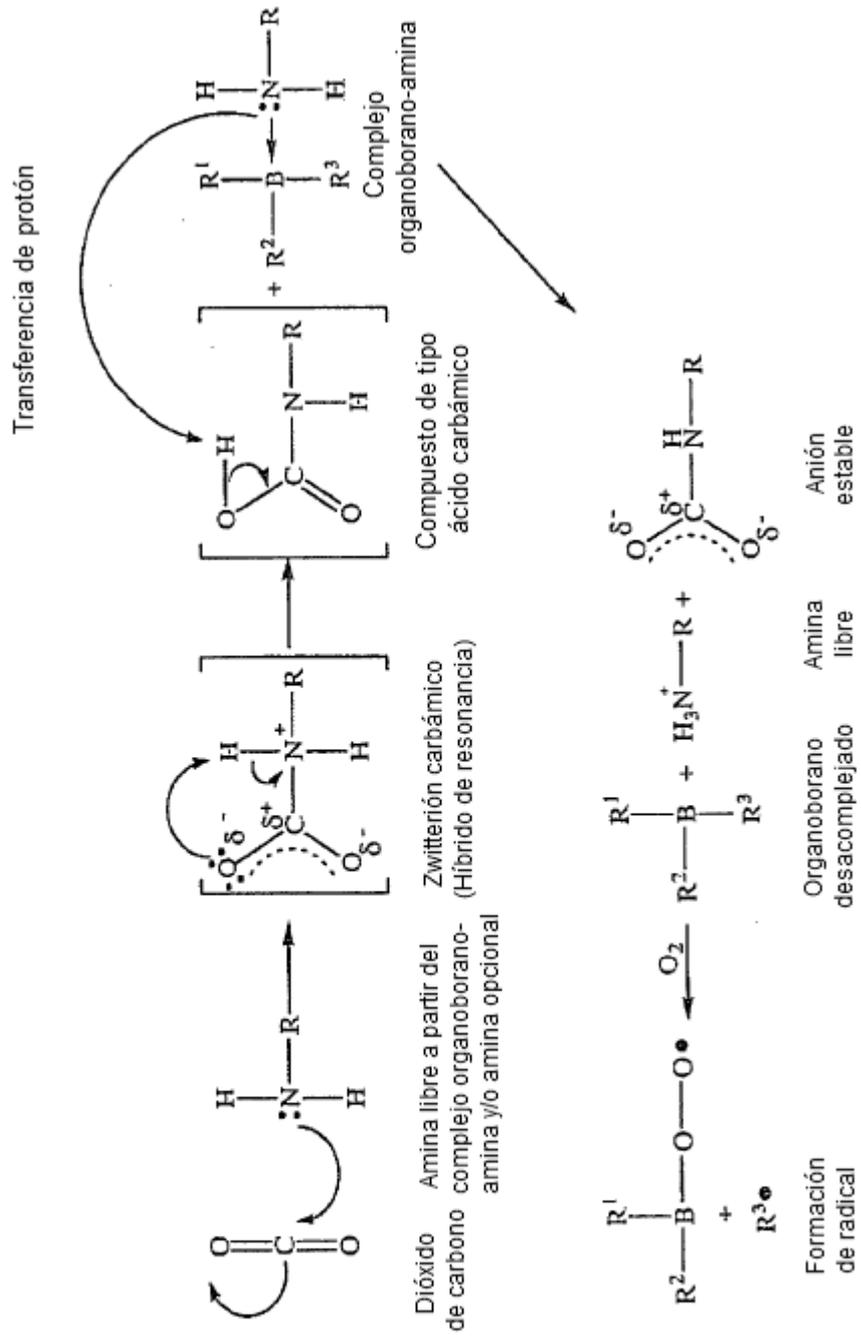
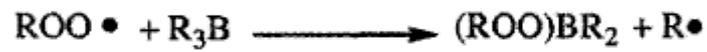
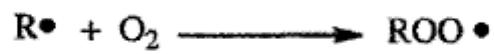


Figura 3

Figura 4

Iniciación de radical**Propagación de radical****Reacciones secundarias probables**