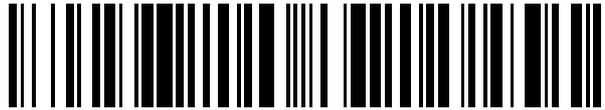


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 632**

51 Int. Cl.:

**B05D 1/36** (2006.01)

**B05D 7/00** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10727730 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2445653**

54 Título: **Sistema de revestimiento de pintura y procedimiento de producción de un revestimiento de pintura multicapa**

30 Prioridad:

**26.06.2009 US 220932 P**

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

**07.03.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OHRBOM, WALTER H.;  
MENOVCIK, GREGORY G.;  
MORMILE, PATRICK J.;  
CAMPBELL, DONALD H. y  
CRANFILL, DAVID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 562 632 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

Sistema de revestimiento de pintura y procedimiento de producción de un revestimiento de pintura multicapa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere, en general, a un sistema de revestimiento de pintura y, más concretamente, a un sistema de revestimiento de pintura que incluye un complejo de organoborano y un procedimiento para formar un revestimiento de pintura multicapa.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Los revestimientos de pinturas son muy conocidos en la técnica y generalmente se forman a partir de composiciones de revestimiento que se aplican y se curan sobre sustratos en muchas industrias diferentes. Los revestimientos de pintura se utilizan para impartir a los sustratos unas propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia frente al ultravioleta, resistencia frente a la corrosión y resistencia frente a la climatología, y para impartir al sustrato un color o un brillo con fines estéticos. Una industria que emplea los revestimientos de pintura por todas las razones mencionadas anteriormente es la industria del revestimiento en la automoción.

15 Se han utilizando muchos procedimientos diferentes para curar las composiciones de revestimiento para formar los revestimientos de pintura. Por ejemplo, ha surgido un interés por emplear tecnologías de curación rápida, tales como la tecnología de haz de electrones y curación con UV, en la industria del revestimiento en la automoción. Estas tecnologías utilizan electrones libres, tanto en forma de radicales formados mediante luz UV como en forma de electrones formados a partir de haces de electrones, para polimerizar y curar las composiciones de revestimiento. Estas tecnologías minimizan los tiempos de curación de las composiciones de revestimiento, comparado con los revestimientos con una base de disolvente y con una base acuosa que se curan de diferente forma, pero requieren un equipo caro, tal como lámparas de UV, aspiradoras, filamentos, etc. Así, el uso de estas tecnologías resulta caro, y son procesos largos y trabajosos.

25 Un intento para mejorar las composiciones de revestimiento ha sido utilizar complejos de organoborano en las composiciones de revestimiento. Se sabe que los organoboranos reaccionan con rapidez con el oxígeno del aire ambiental para formar radicales libres, que después polimerizan los monómeros orgánicos para formar los revestimientos de pintura. Para evitar que los organoboranos reaccionen rápidamente con el oxígeno, generalmente los organoboranos se complejan con una amina, formando con ello los complejos de organoborano, que en general son estables en presencia de oxígeno y del aire ambiental. Así, para formar los revestimientos de pintura, las composiciones de revestimientos, que incluyen los complejos de organoborano, se aplican sobre los sustratos. Después se aplica un agente descomplejante sobre la composición de revestimiento para descomplejar los complejos de organoborano. Tras haber sido descomplejado, el organoborano forma radicales libres y polimeriza los monómeros orgánicos para formar los revestimientos de pintura. Para evitar que el agente descomplejante descompleje prematuramente el complejo de organoborano es necesario un sistema de dos componentes, en el que el complejo de organoborano y el agente descomplejante estén separados. El sistema de dos componentes introduce más costes debido a las etapas adicionales y trabajo necesario para formar los revestimientos de pintura y, por tanto, no resulta deseable. Además, debe utilizarse calor para iniciar y/o acelerar la descomplejación de los complejos de organoborano. Cuando se emplea calor, el calor es proporcionado por hornos, que son caros, grandes y requieren mucha energía, lo cual contribuye a aumentar el coste de formar los revestimientos de pintura.

40 A la vista de lo anterior, sigue existiendo la oportunidad de proporcionar un sistema de revestimiento de pintura mejorado. También resultaría ventajoso proporcionar un procedimiento mejorado para formar un revestimiento de pintura multicapa que no requiera un horno para formar el revestimiento de pintura multicapa y que minimice las etapas necesarias para formar el revestimiento de pintura multicapa.

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

**Sumario de la invención**

50 La presente invención proporciona un sistema de revestimiento de pintura. El sistema de revestimiento de pintura comprende un sustrato y una primera capa de pintura dispuesta sobre el sustrato. La primera capa de pintura se forma a partir de una primera composición que comprende un primer agente descomplejante o un primer complejo de organoborano. El sistema de revestimiento de pintura comprende también una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura. La segunda capa de pintura se forma a partir de una segunda composición que

comprende el otro del primer agente descomplejante y el primer complejo de organoborano. Al menos una de entre la primera y la segunda composición comprende también un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo de monómeros polimerizables por radicales libres, oligómeros polimerizables por radicales libres, polímeros polimerizables por radicales libres, y sus combinaciones. El primer agente descomplejante descompleja el primer complejo de organoborano en la interfase de la primera y la segunda capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales.

La presente invención también proporciona un procedimiento para producir un revestimiento de pintura multicapa. El procedimiento comprende la etapa de proporcionar el sustrato. El procedimiento comprende también la etapa de aplicar la primera capa de pintura sobre el sustrato. El procedimiento comprende también la etapa de aplicar la segunda capa de pintura sobre la primera capa de pintura. El procedimiento comprende también la etapa de curar al menos una de entre la primera y la segunda capa de pintura, produciendo con ello el revestimiento de pintura multicapa.

El procedimiento de la presente invención produce un revestimiento de pintura multicapa que tiene excelentes propiedades físicas. Además, la etapa de curación de al menos una de entre la primera y la segunda capa de pintura puede realizarse en condiciones ambientales, es decir, en ausencia de una fuente de calentamiento externa. Debido a que la etapa de curación de al menos una de entre la primera y la segunda capa de pintura puede realizarse sin una fuente de calentamiento externa, no son necesarios hornos en el procedimiento de la presente invención, lo cual reduce drásticamente los costes asociados con los procedimientos para producir revestimientos de pinturas multicapa. Además, la primera composición y la segunda composición del sistema de revestimiento de pintura pueden ser cada una composición de un único componente. Dicho de otra forma, el sistema de revestimiento de pintura no requiere agentes de curación separados y discretos además de la primera y la segunda capa de pintura, lo cual reduce aún más los costes y los tiempos de producción asociados con los sistemas de revestimiento de pintura. Esto es atribuible al hecho de que el primer agente descomplejante y el primer complejo de organoborano generalmente están en capas separadas, y el primer agente descomplejante descompleja el primer complejo de organoborano en la interfase de la primera y la segunda capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales.

#### **Breve descripción de los dibujos**

Otras ventajas de la presente invención serán evidentes a medida que esta se entienda mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada, cuando se considera en conexión con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1a es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, y una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, en el que un primer agente descomplejante en la primera capa de pintura y un primer complejo de organoborano en la segunda capa de pintura están localizados en la interfase de la primera y la segunda capa de pintura; y

la figura 1b es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, y una segunda capa de pintura dispuesta sobre la capa de pintura de recubrimiento de base, en el que el primer complejo de organoborano en la primera capa de pintura y el primer agente descomplejante en la segunda capa de pintura están localizados en la interfase de la primera y la segunda capa de pintura;

la figura 2a es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, y una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, en el que la primera capa de pintura es una capa de pintura de recubrimiento de base, y la segunda capa de pintura es una capa de pintura de recubrimiento transparente;

la figura 2b es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, y una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, en el que la primera capa de pintura es una capa de recubrimiento electroforético, y la segunda capa de pintura es una capa de de imprimación;

la figura 3a es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, y una tercera capa de pintura dispuesta sobre la segunda capa de pintura, en el que la primera capa de pintura es la capa de recubrimiento electroforético, la segunda capa de pintura es la capa de de imprimación, y la tercera capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento de base;

la figura 3b es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, y una tercera capa de pintura dispuesta sobre la segunda capa de pintura, en el que la primera capa de pintura es la capa de de imprimación, la segunda capa de pintura es la capa de recubrimiento de base, y la tercera capa de pintura es la capa

de pintura de recubrimiento transparente; y

la figura 4 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato que tiene una primera capa de pintura dispuesta sobre él, una segunda capa de pintura dispuesta sobre la primera capa de pintura, una tercera capa de pintura dispuesta sobre la segunda capa de pintura, y una cuarta capa de pintura dispuesta sobre la tercera capa de pintura, en el que la primera capa de pintura es la capa de recubrimiento electroforético, la segunda capa de pintura es la capa de imprimación, la tercera capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento de base, y la cuarta capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento transparente.

### **Descripción detallada de la invención**

Haciendo referencia a las figuras, en las que los números indican las correspondientes partes en distintas vistas, un sistema de revestimiento de pintura se muestra en general en 10. La presente invención proporciona el sistema de revestimiento de pintura 10 y un procedimiento para producir un revestimiento de pintura multicapa, cada uno de los cuales se describe con más detalle a continuación. El sistema de revestimiento de pintura 10 y el procedimiento de la presente invención son particularmente adecuados para la industria de revestimiento para la automoción; sin embargo, debe apreciarse que el sistema de revestimiento de pintura 10 y el procedimiento no se limita a la industria de revestimiento para la automoción. Por ejemplo, el sistema de revestimiento de pintura 10 y el procedimiento pueden utilizarse en la industria de revestimiento de cables.

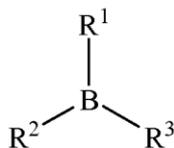
El sistema de revestimiento de pintura 10 incluye un sustrato 12. El sustrato 12 puede comprender cualquier tipo de material, tal como un metal, una aleación, un material polimérico, etc. Además, el sustrato 12 puede tener un revestimiento dispuesto sobre él. Generalmente, el sustrato 12 es una carrocería de automóvil. Se apreciará que la carrocería de automóvil puede ser cualquier tipo de carrocería de automóvil; por ejemplo, la carrocería de automóvil puede ser un coche, un camión, un vehículo utilitario deportivo (SUV), un trailer, un autobús, etc. Además, debe apreciarse que la expresión "carrocería de automóvil" incluye componentes de automóvil, tales como parachoques, espejos y/o paneles de la carrocería. Tal como se indicó anteriormente, la carrocería de automóvil puede tener un revestimiento dispuesto sobre él. Por ejemplo, el sustrato 12 puede ser una carrocería de automóvil que tenga un revestimiento de fosfato, una capa de recubrimiento electroforético 14, una capa de imprimación 16 o cualquiera de sus combinaciones, dispuesta sobre la carrocería de automóvil.

El sistema de revestimiento de pintura 10 incluye también una primera capa de pintura 18 dispuesta sobre el sustrato 12. En realizaciones en las que el sustrato 12 es la carrocería de automóvil, la primera capa de pintura 18 puede ser, por ejemplo, una capa de recubrimiento electroforético 14, una capa de imprimación 16, o una capa de pintura de recubrimiento de base 20. La primera capa de pintura 18 se forma a partir de una primera composición que comprende un primer agente descomplejante 22 o un primer complejo de organoborano 24 para los fines que se describen con más detalle a continuación. Debe apreciarse que aunque la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 o el primer complejo de organoborano 24, el otro del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24 también puede estar presente en la primera composición, con la condición de que esté presente en una cantidad que sea insuficiente para formar radicales libres que puedan iniciar la polimerización por radicales libres. Por ejemplo, en realizaciones en las que la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22, la primera composición puede comprender también el primer complejo de organoborano 24, con la condición de que el primer agente descomplejante 22 esté presente en un exceso molar con relación al primer complejo de organoborano 24 para evitar la formación de radicales libres.

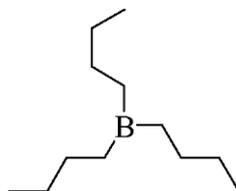
La primera composición puede tener una base acuosa o una base de disolvente. En ciertas realizaciones, la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22. El primer agente descomplejante 22 generalmente se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; ácidos de Lewis de metales de transición; dióxido de carbono; y sus combinaciones. En realizaciones en las que la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22, el primer agente descomplejante 22 puede utilizarse en cualquier cantidad para formar la primera composición.

Como alternativa, en ciertas realizaciones, la primera composición comprende el primer complejo de organoborano 24. Aunque no se requiere, el primer complejo de organoborano 24 generalmente se selecciona de complejos de organoborano-amina y complejos de organoborano-tiol. Un complejo de organoborano, que también se conoce en la técnica como organoborano bloqueado, es un complejo formado entre un iniciador de organoborano (es decir, un organoborano ( $R_3B$ )) y un agente bloqueante, que también se denomina en la técnica un agente complejante. El agente bloqueante hace que el iniciador de organoborano sea estable en condiciones ambientales y en una diversidad de disoluciones de compuestos polimerizables por radicales. Cuando el primer complejo de organoborano 24 comprende un complejo de organoborano-amina, el agente bloqueante comprende una amina. Cuando el primer complejo de organoborano 24 comprende un complejo de organoborano-tiol, el agente bloqueante comprende un tiol.

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



en la que cada uno de  $R^1$ - $R^3$  independientemente tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en la que cada uno de  $R^1$ - $R^3$  independientemente incluye uno de un átomo de hidrógeno, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en el esqueleto, un grupo alifático, y un grupo aromático, un grupo alquilarilo, un grupo alquileo capaz de actuar como un enlace covalente con el boro, y sus homólogos sustituidos con halógenos, de modo que al menos uno de  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  incluye uno o más átomos de carbono, y está unido covalentemente al boro. Hasta dos de  $R^1$ - $R^3$  también pueden ser independientemente un grupo alcoxi, tal como un grupo metoxi o etoxi, de modo que al menos uno de  $R^1$ - $R^3$  proporciona un enlace covalente boro-carbono. Los grupos hidrocarburo alifáticos y/o aromáticos pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos. El iniciador de organoborano puede definirse también, pero no se limita a trimetilborano, trietilborano, tri-*n*-butilborano, tri-*n*-octilborano, tri-*sec*-butilborano, tridodecilborano, fenildietilborano y sus combinaciones. Otros ejemplos adecuados incluyen 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en hexanos, 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en tetrahydrofurano, 9-BBN en una disolución 0,5 M como el monómero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano en tolueno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en *n*-heptano, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en cloruro de metileno, triflato de dibutilboro (DBBT) en una disolución 0,5 M en tolueno, triflato de dicitclohexilboro (DCBT) en una disolución 0,5 M en hexanos, dicitclohexilcloroborano (DCBCL) en una disolución 1 M en hexanos, metoxidietilborano (MDEB) como un líquido puro, una disolución al 50% en peso de metoxidietilborano (MDEB) en tetrahydrofurano, trietilborano (TEB) como un líquido puro, trietilborano (TEB) como un líquido puro en tetrahydrofurano, trietilborano (TEB) en una disolución 1 M en hexanos, tri-*n*-butilborano (TNBB) como un líquido puro, tri-*sec*-butilborano (TSBB) como un líquido puro. Generalmente, el organoborano también se define como tri-*n*-butilborano. A continuación se indica la estructura del tri-*n*-butilborano, solo con un objetivo descriptivo:



tri-*n*-butilborano

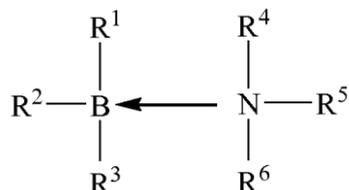
Cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-amina, puede utilizarse cualquier amina conocida en la técnica para formar el complejo de organoborano-amina. Generalmente, la amina incluye al menos un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amidina, un grupo ureido, y sus combinaciones. Las aminas particularmente adecuadas incluyen, pero no se limitan a 1,3-propandiamina, 1,6-hexandiamina, metoxipropilamina, piridina, isoforona diamina, compuestos amina-funcionales que incluyen al menos un grupo funcional amina, tales 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 sus combinaciones.

Cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-tiol, puede utilizarse cualquier tiol conocido para formar el complejo de organoborano-tiol. Generalmente, el tiol incluye al menos un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amidina, un grupo ureido, y sus combinaciones. Los tioles particularmente adecuados incluyen, pero no se limitan a alquiltioles que tienen la fórmula general  $C_nH_{2n-1}SH$ , en la que *n* es un número entero de uno a doce, mercapto-alcoholes que tienen la fórmula general  $HS(CH_2)_nOH$ , en la que *n* es un número entero de dos a doce, y sus combinaciones.

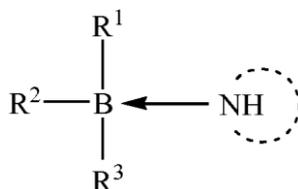
Volviendo al propio primer complejo de organoborano 24, la presente invención puede utilizar cualquier complejo de organoborano-amina o complejo de organoborano-tiol conocido en la técnica. Cada iniciador de organoborano de cada complejo de organoborano respectivo es capaz de iniciar la polimerización o reticulación de compuestos polimerizables por radicales después de la disociación del iniciador de organoborano del agente bloqueante, es decir, la amina o tiol, según se describe con más detalle a continuación. Sin pretender quedar limitado por teoría concreta alguna, se cree que los boranos trisustituidos, en presencia de oxígeno triplete, pueden sufrir una ruptura homolítica bimolecular en un enlace boro-carbono para producir el correspondiente radical peroxilo, alcoxilo, triplete de cetona y/o tiilo (también denominado sulfenilo). Estos radicales pueden propagarse reaccionando con el iniciador de

organoborano que está disociado de la amina o el tiol hasta la terminación en un borato de trialquilo. En una realización, el primer complejo de organoborano 24 se desestabiliza a temperatura ambiente por medio de la exposición a agentes descomplejantes adecuados (por ejemplo, compuestos reactivos con amina o tiol), que también se describe con más detalle a continuación.

- 5 Cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-amina, el primer complejo de organoborano 24 generalmente tiene la fórmula:



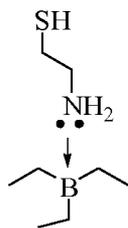
- 10 en la que B representa boro, y cada uno de  $\text{R}^1\text{-R}^3$  puede ser el mismo que el descrito anteriormente. De modo similar, cada uno de  $\text{R}^4\text{-R}^6$  puede ser tal que la amina es cualquiera de las descritas anteriormente, y es una amina primaria, secundaria o terciaria. Además,  $\text{R}^4\text{-R}^6$  también pueden contener más funcionalidades amina y/o tiol, tal como cuando al menos uno de  $\text{R}^4\text{-R}^6$  es un grupo diaminopropano. En una realización alternativa, cada uno de  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilaquilo, un grupo alquilenos, sus homólogos halogenados y sus combinaciones. En otra realización alternativa, el primer complejo de organoborano 24 tiene la fórmula:



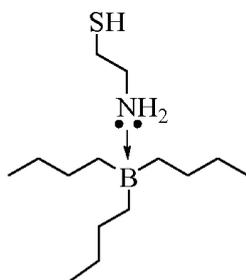
- 15 en la que cada uno de  $\text{R}^1\text{-R}^3$  es como se describió anteriormente, y en la que la amina se define también como una amina cíclica.

- 20 Los ejemplos no limitantes adecuados del primer complejo de organoborano 24, cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-amina, incluyen N,N-dietilanilina-borano (DEANB) como un líquido puro, piridina-borano (PYB) como un líquido puro, una disolución al 50% en peso de piridina-borano (PYB) en piridina, terc-butilamina-borano (TBAB) como un polvo, trietilamina-borano (TEAB) como un líquido puro, complejo de trietilborano-1,3-diaminopropano (TEB-DAP) como un líquido puro, trimetilamina-borano (TMAB) como un polvo y sus combinaciones. Otro ejemplo adecuado del complejo de organoborano-amina es trietilborano complejado con diisopropilamina.

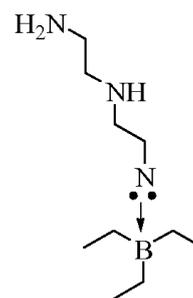
- 25 En una realización, el complejo de organoborano-amina se selecciona del grupo de tri-*n*-butilborano-diaminopropano (T*n*BB-DAP), tri-*sec*-butilborano-metoxipropilamina (TsBB-MOPA), tri-*n*-butilborano-metoxipropilamina (T*n*BB-MOPA), trietilborano-cisteamina (TEB-CA o TEB-cisteamina), tri-*n*-butilborano-cisteamina (T*n*BBCA), trietilborano-dietilentriamina (TEB-DETA), trietilborano-diaminopropano (TEB-DAP), tri-*sec*-butilborano-diaminopropano (TsBB-DAP), y sus combinaciones. A continuación se muestran las estructuras químicas de estos complejos de organoborano-amina, solo con fines descriptivos:
- 30



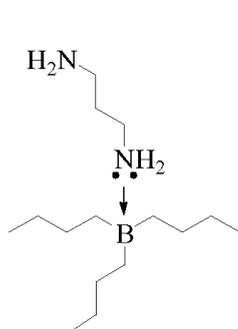
Trietilborano-cisteamina  
(TEB-CA)



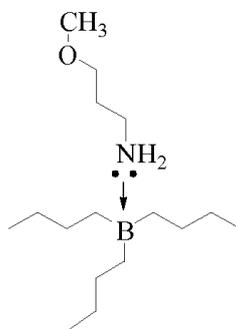
Tri-*n*-butilborano-cisteamina  
(TnBB-CA)



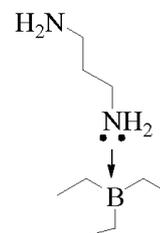
Trietilborano-dietilentriamina  
(TEB-DETA)



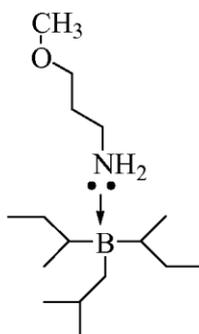
Tri-*n*-butilborano-diaminopropano  
(TnBB-DAP)



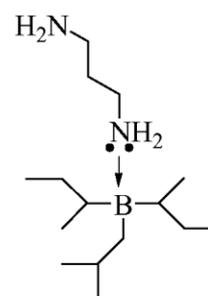
Tri-*n*-butilborano-metoxipropilamina  
(TnBB-MOPA)



Trietilborano-diaminopropano  
(TEB-DAP)

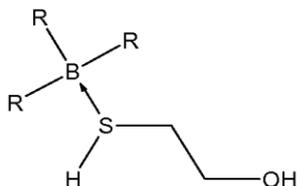


Tri-*sec*-butilborano-metoxipropilamina  
(TsBB-MOPA)

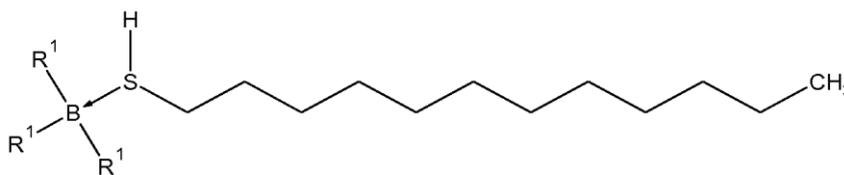


Tri-*sec*-butilborano-diaminopropano  
(TsBB-DAP)

5 Los ejemplos del primer complejo de organoborano 24, cuando el primer complejo de organoborano es el complejo de organoborano-tiol incluyen, pero no se limitan a trialquilborano-mercaptoetanol y trialquilborano-dodecantiol. A continuación se muestran las estructuras químicas de estos complejos de organoborano-tiol, solo con fines descriptivos:



Trialkilborano-mercaptoetanol



Trialkilborano-dodecantiol

en las que cada grupo R y R<sup>1</sup> es un grupo alquilo seleccionado independientemente.

El primer complejo de organoborano 24 puede estar unido física y/o químicamente (enlazado) a una partícula sólida, tal como un soporte de fase, para controlar los tiempos de trabajo, así como para estabilizar los complejos de organoborano en fase líquida frente a la separación durante el almacenamiento. La unión puede realizarse a través de una serie de tratamientos de superficies conocidos, *in situ* o *a priori*. Algunos procedimientos de tratamiento de superficies incluyen el pretratamiento de partículas sólidas, tales como sílice triturada o precipitada, carbonato de calcio, negro de carbono, nanopartículas de carbono, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, nitruro de boro, plata, oro, platino, paladio y sus aleaciones, metales básicos, tales como níquel, aluminio, cobre y acero y sus combinaciones, con un compuesto reactivo. Al pretratamiento le puede seguir la complejación con el primer complejo de organoborano 24, o el tratamiento directo de las partículas sólidas. Si las partículas sólidas incluyen grupos funcionales, los aditivos, tales como los agentes de tratamiento del sustrato o las impurezas, que son inherentemente reactivos con amina o reactivos con tiol, pueden requerir precauciones apropiadas para evitar la descomplejación prematura del primer complejo de organoborano 24 que está unido. Las partículas sólidas que incluyen sustancias reactivas a amina o reactivas a tiol pueden purificarse o neutralizarse antes de la unión del primer complejo de organoborano 24. Como alternativa, la unión del primer complejo de organoborano 24 puede realizarse en un entorno sin oxígeno.

En diversas realizaciones, el primer complejo de organoborano 24 se emplea para formar radicales libres en presencia de oxígeno, que polimerizan los compuestos polimerizables por radicales para formar dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros en bloque, polímeros de estrella, polímeros injertados, copolímeros aleatorios y/o sus combinaciones, que pueden o no seguir siendo capaces de ser polimerizados por radicales posteriormente, según se describe con más detalle a continuación.

Cuando la primera composición comprende el primer complejo de organoborano 24, el primer complejo de organoborano 24 puede utilizarse en cualquier cantidad para formar la primera composición. Generalmente, el primer complejo de organoborano 24 se emplea en una cantidad de 0,01 a 95, más generalmente de 0,1 a 80, aún más generalmente 0,1 a 30, aún más generalmente de 1 a 20, aún más generalmente de 1 a 15, y de la forma más general de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la primera composición. Las cantidades del primer complejo de organoborano 24 dependen del peso molecular y de la funcionalidad del primer complejo de organoborano 24 y la presencia de otros componentes en la primera composición, tales como cargas.

El sistema de revestimiento de pintura 10 incluye también una segunda capa de pintura 26 dispuesta sobre la primera capa de pintura 18. La segunda capa de pintura 26 se forma a partir de una segunda composición. Cuando el sustrato 12 es una carrocería de automóvil, la segunda capa de pintura 26 puede ser, por ejemplo, la capa de imprimación 16, la capa de pintura de recubrimiento de base 20, o una capa de pintura de recubrimiento transparente 28. Por ejemplo, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de recubrimiento electroforético 14, la segunda capa de pintura 26 generalmente es la capa de imprimación 16. Cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de imprimación 16, la segunda capa de pintura 26 generalmente es la capa de pintura de recubrimiento de base 20. Así, se apreciará que la segunda capa de pintura 26 puede ser, pero no necesariamente, la capa de pintura más externa en el sistema de revestimiento de pintura 10. Además, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, la segunda capa de pintura 26 generalmente es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28. En ciertas realizaciones, tal como se muestra en la figura 2b, la primera capa de pintura 18 es la capa de revestimiento electroforético 14, y la segunda capa de pintura 26 es la capa de imprimación 16. En otras realizaciones, tal como se muestra en la figura 2a, la primera capa de pintura 18 es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, y la segunda capa de pintura 26 es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28. De forma notable, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, y la segunda capa de pintura 26 es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28, la primera composición generalmente se denomina una composición de recubrimiento de base, y la segunda composición generalmente se denomina una composición de recubrimiento transparente. Como alternativa, se apreciará que la

primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26 juntas forman la capa de de imprimación 16, la capa de pintura de recubrimiento de base 20, la capa de pintura de recubrimiento transparente 28, etc. Por ejemplo, la capa de de imprimación 16 puede aplicarse en más de una pasada, y una primera pasada puede ser la primera capa de pintura 18, y la segunda pasada puede ser la segunda capa de pintura 26, que juntas forman la capa de de imprimación 16.

La segunda composición puede ser una composición con una base disolvente o una composición con una base acuosa. La segunda composición comprende el otro del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24. Debe apreciarse que aunque la segunda composición comprende el primer agente descomplejante 22 o el primer complejo de organoborano 24, dependiendo de cuál esté presente en la primera composición, el otro del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24 también puede estar presente en la segunda composición, con la condición de que esté presente en una cantidad que sea insuficiente para formar radicales libres que puedan iniciar la polimerización por radicales libres. Por ejemplo, en realizaciones en las que la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 24, la segunda composición también puede comprender el primer agente descomplejante 22, con la condición de que el primer complejo de organoborano 24 esté presentes en un exceso con relación al primer agente descomplejante 22 para evitar la formación de radicales libres. Generalmente, el primer agente descomplejante 22 o el primer complejo de organoborano 24 están presentes en la segunda composición en una proporción molar 1:1 con respecto al otro del primer agente descomplejante 22 o el primer complejo de organoborano 24 presente en la primera composición. El primer complejo de organoborano 24 es reactivo con el primer agente descomplejante 22. En particular, el primer agente descomplejante 22 descompleja el primer complejo de organoborano 24 en la interfase de la primera y la segunda capa de pintura, según se describe con más detalle a continuación con respecto al procedimiento de la presente invención.

En ciertas realizaciones, la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 24, que se describió anteriormente. Esta realización se muestra en la figura 1b, que ilustra la primera capa de pintura 18, por ejemplo, la capa de pintura de recubrimiento de base 20, que incluye el primer agente descomplejante 22, y la segunda capa de pintura 26, por ejemplo, la capa de pintura de recubrimiento transparente 28, que incluye el primer complejo de organoborano 24. Se apreciará que la figura 1b es una vista esquemática y que de ningún modo representa tamaños, configuraciones, concentraciones o desembolsos representativos del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24. Una realización alternativa, en la que la segunda composición comprende el primer agente descomplejante 22, se muestra en la figura 1a, que ilustra la primera capa de pintura 18, por ejemplo, la capa de pintura de recubrimiento de base 20, que incluye el primer complejo de organoborano 24, y la segunda capa de pintura 26, por ejemplo, la capa de pintura de recubrimiento transparente 28, que incluye el primer agente descomplejante 22. Debe apreciarse que las figuras 1a y 1b son vistas esquemáticas y que de ningún modo representan tamaños, configuraciones, concentraciones o desembolsos representativos del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24. De forma notable, en las figuras 2a, 2b, 3a, 3b y 4, la representación esquemática del primer agente descomplejante 22 y el primer complejo de organoborano 24 se ha eliminado a propósito para que sea más claro. Las cantidades del primer complejo de organoborano 24 o el primer agente descomplejante 22 presentes en la segunda composición generalmente están dentro de los intervalos proporcionados anteriormente con respecto a la primera composición.

Generalmente, cuando el primer complejo de organoborano 24 comprende un complejo de organoborano-amina, el primer agente descomplejante 22 de la primera composición se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones. Como alternativa, cuando el primer complejo de organoborano 24 comprende un complejo de organoborano-tiol, el primer agente descomplejante 22 de la primera composición comprende un ácido de Lewis de metal de transición.

Al menos uno de la primera composición y la segunda composición comprende además un compuesto polimerizable por radicales. En ciertas realizaciones, la primera composición comprende el compuesto polimerizable por radicales. En estas realizaciones, la segunda composición generalmente es una composición de dos componentes. Las composiciones de dos componentes son conocidas en la técnica, y en general comprenden dos tipos de compuestos diferentes que tienen grupos funcionales que son reactivos entre sí. La composición de dos componentes puede curarse por medio de técnicas físicas o químicas. Por ejemplo, un tipo de composición de dos componentes es una composición de poliuretano, que comprende un isocianato, generalmente un isocianato no bloqueado, y un poliol. El isocianato y el poliol se envasan por separado y generalmente se mezclan durante la aplicación para formar una capa de pintura, tal como mediante mezclado por impacto externo. Como alternativa, la segunda composición puede comprender el compuesto polimerizable por radicales. En estas realizaciones, la primera composición en general es una composición de dos componentes. También debe apreciarse que cada una de entre la primera y la segunda composición puede comprender un compuesto polimerizable por radicales, que puede ser el mismo o diferente en cada respectiva composición.

El compuesto polimerizable por radicales generalmente incluye uno o más grupos etilénicamente insaturados por molécula. Se contempla que el compuesto polimerizable por radicales puede incluir dos grupos etilénicamente insaturados o tres o más grupos etilénicamente insaturados. Tal como se conoce en la técnica, los grupos etilénicamente insaturados son electrófilos y donan electrones durante la polimerización. El compuesto polimerizable por radicales también pueden incluir uno o más grupos alquínico. El compuesto polimerizable por radicales puede seleccionarse del grupo de dímeros, oligómeros, prepolímeros, polímeros, copolímeros, polímeros en bloque, polímeros de estrella, polímeros injertados, copolímeros aleatorios y sus combinaciones, con la condición de que el compuesto polimerizable por radicales aún sea capaz de ser polimerizado por radicales. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales es un monómero. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales está parcialmente polimerizado y es un polímero, pero sigue conservando la capacidad para ser más polimerizado. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de gliceroles o fosfolípidos mono- y poliinsaturados, diésteres de fósforo, péptidos, nucleósidos, nucleótidos y sus combinaciones, que tienen al menos un grupo funcional polimerizable por radicales.

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

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de acrilatos, acrilatos sustituidos con halógenos, alquenoatos, carbonatos, ftalatos, acetatos, itaconatos y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de acrilatos incluyen, pero no se limitan a acrilato de butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de octilo, acrilatos que contienen isocianato, tales como isocianatoacrilato y sus combinaciones. En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de diacrilatos, triacrilatos, poliácrilatos, acrilatos de uretano, poliésteres insaturados, y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de di-, tri- y poliácrilatos incluyen, pero no se limitan a diacrilato de hexanediol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes adecuados de acrilatos de uretano incluyen Ebercyl 8402 y Ebercyl 8301, disponibles en el mercado en UCB Chemicals, y Actilane 251, disponible en el mercado en Akcros Chemicals. Los ejemplos no limitantes adecuados de poliésteres insaturados incluyen los poliésteres preparados con anhídrido maleico. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales también se define como una mezcla de resina OH-acrítica y un penta/hexaacrilato de dipentaeritritol. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de resinas de ésteres acrílicos insaturados, monómeros de ésteres acrílicos funcionales, y sus combinaciones.

En otras realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de diacrilato de butilenglicol, dimetilacrilato de butilenglicol, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de caprolactona, acrilato de perfluorobutilo, metacrilato de perfluorobutilo, acrilato de 1H-,1H-,2H-,2H-heptadecafluorodecilo, metacrilato de 1H-,1H-,2H-,2H-heptadecafluorodecilo, tetrahidroperfluoroacrilato, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, acrilato de bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A, acrilato de bisfenol A etoxilado, metacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hexafluoro-bisfenol A, dimetacrilato de hexafluoro-bisfenol A, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato etoxilado, trimetilolpropanotriacrilato etoxilado, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, y sus combinaciones. Otros ejemplos de acrilatos adecuados incluyen acrilamidas y metacrilamidas, tales como N-isopropilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida. En una realización, el compuesto polimerizable por radicales se selecciona del grupo de dialquilacrilato de alquilenglicol, diacrilato de alquilenglicol, y sus combinaciones.

Los ejemplos adecuados de alquenoatos incluyen, pero no se limitan a alquil-N-alquenoatos, metil-3-butenato y sus combinaciones. Los ejemplos adecuados de carbonatos incluyen, pero no se limitan a carbonatos de alquilo,

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

El compuesto polimerizable por radicales también puede incluir estireno y estirenos sustituidos, en particular cuando se emplean junto con monómeros acrílicos. Como alternativa, el compuesto polimerizable por radicales puede incluir prepolímeros de poliuretano cerrados con acrilato preparados haciendo reaccionar monómeros, oligómeros o polímeros de acrilato reactivos con isocianato, tales como hidroxiacrilatos, con prepolímeros con funcionalidad isocianato. También resulta útil una clase de monómeros conductores, dopantes, oligómeros, polímeros y macromonómeros que tienen un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libres por molécula, y la capacidad de transportar electrones, iones, huecos y/o fonones. Los ejemplos no limitantes incluyen, pero no se limitan a 4,4'4"-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 incluyan grupos acriloxialquilo, tal como un grupo acriloxipropilo, grupos metacriloxialquilo, tales como un grupo metacriloxipropilo y/o grupos orgánicos insaturados, que incluyen, pero no se limitan a grupos alqueno que tienen 2-12 átomos de carbono, que incluyen grupos vinilo, alilo, butenilo y hexenilo, grupos alquino que tienen 2-12 átomos de carbono, que incluyen grupos etinilo, propinilo y butinilo, y sus combinaciones. Los grupos orgánicos insaturados pueden incluir grupos polimerizables por radicales en poliéteres oligoméricos y/o poliméricos, que incluyen un grupo aliloxipoli(oxialquilenilo), sus análogos sustituidos con halógeno, y sus combinaciones. En otra realización, el compuesto polimerizable por radicales incluye un compuesto formado mediante la copolimerización de compuestos orgánicos que tienen esqueletos poliméricos con el compuesto polimerizable por radicales, de modo que exista un promedio de al menos un grupo polimerizable por radicales libres por copolímero. Los compuestos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a polímeros basados en hidrocarburos, tales como poliisobutileno, polibutadienos, poliisoprenos, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y copolímeros de polietileno-polipropileno, poliestirenos, estireno-butadieno, y acrilonitrilo-estireno-butadieno, poliácridatos, poliéteres, tales como poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), poliamidas, policarbonatos, poliimididas, poliureas, polimetacrilatos, polímeros perfluorados o parcialmente fluorados, tales como politetrafluoroetileno, gomas fluoradas, hidrocarburos con terminación insaturada, olefinas, poliolefinas y sus combinaciones. Por supuesto, debe entenderse que el compuesto polimerizable por radicales no se limita a los compuestos mencionados anteriormente y puede incluir cualquier otro conocido en la técnica. Además, el compuesto polimerizable por radicales puede utilizarse junto con cualquier otro tipo de química, que incluyen las químicas que requieren una curación en horno.

Se apreciará que la primera o segunda composición puede incluir también un segundo, un tercer o más de tres compuestos polimerizables por radicales. El segundo, tercer y cualquier compuesto polimerizable por radicales adicional puede ser igual o diferente al compuesto polimerizable por radicales descrito anteriormente. Se apreciará que el compuesto polimerizable por radicales puede utilizarse junto con cualquier otro tipo de química, que incluyen las químicas que requieren una curación en horno. En diversas realizaciones, el compuesto polimerizable por radicales generalmente está presente en la primera y/o segunda composición en una cantidad de 20 a 99, más generalmente en una cantidad de 50 a 99, aún más generalmente en una cantidad de 60 a 99 partes en peso por 100 partes en peso de la composición.

En ciertas realizaciones, el sistema de revestimiento de pintura 10 de la presente invención incluye también una tercera capa de pintura dispuesta sobre la segunda capa de pintura 26. La tercera capa de pintura generalmente es la capa de pintura de recubrimiento de base 20 o la capa de pintura de recubrimiento transparente 28. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 3a, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de recubrimiento electroforético 14, y la segunda capa de pintura 26 es la capa de imprimación 16, la tercera capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento de base 20. Como alternativa, tal como se muestra en la figura 3b, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de imprimación 16, y la segunda capa de pintura 26 es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, la tercera capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28.

La tercera capa de pintura se forma a partir de una tercera composición. La tercera composición puede ser una composición con una base de disolvente o una composición con una base acuosa. Cuando la primera composición comprende el primer complejo de organoborano 24 y la segunda composición comprende el primer agente descomplejante 22, la tercera composición generalmente comprende un complejo de organoborano de la tercera capa que puede ser igual o diferente del primer complejo de organoborano 24. Generalmente, en esta realización, el primer complejo de organoborano 24 y el complejo de organoborano de la tercera capa se seleccionan independientemente del grupo de complejos de organoborano-amina. El complejo de organoborano de la tercera capa puede ser cualquiera de los complejos de organoborano-amina indicados anteriormente con respecto al primer

complejo de organoborano 24.

5 Cuando el primer complejo de organoborano 24 y el complejo de organoborano de la tercera capa se seleccionan independientemente del grupo de complejos de organoborano-amina, el primer agente descomplejante 22 de la segunda composición generalmente se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones. El primer agente descomplejante 22 descompleja el primer complejo de organoborano 24 y el complejo de organoborano de la tercera capa en la interfase entre la primera y la segunda capa de pintura 18, 26 y la segunda y tercera capa de pintura, respectivamente. Debe apreciarse que cuando el primer agente descomplejante 22 es un ácido de Lewis de metal de transición, el primer complejo de organoborano 24 y el complejo de organoborano de la tercera capa pueden seleccionarse independientemente del grupo de complejos de organoborano-tiol indicado anteriormente. En estas realizaciones, el primer agente descomplejante 22 de la segunda composición también descompleja el primer complejo de organoborano 24 y el complejo de organoborano de la tercera capa en las interfases entre la primera y la segunda capa de pintura 18, 26 y la segunda y tercera capa de pintura, respectivamente.

20 Se apreciará que cuando la primera composición comprende el primer complejo de organoborano 24, la segunda composición comprende el primer agente descomplejante 22, y la tercera composición comprende el complejo de organoborano de la tercera capa, la primera capa de pintura 18 generalmente es la capa de de imprimación 16, la segunda capa de pintura 26 generalmente es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, y la tercera capa de pintura generalmente es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28, tal como se ilustra en la figura 3b. Así, la capa de de imprimación 16 comprende el primer complejo de organoborano 24, la capa de pintura de recubrimiento de base 20 comprende el primer agente descomplejante 22, y la capa de pintura de recubrimiento transparente 28 comprende el complejo de organoborano de la tercera capa. Generalmente, en estas realizaciones, el sustrato 12 presenta una capa de recubrimiento electroforético 14 dispuesta sobre él. Además, en estas realizaciones, la primera y la tercera composición comprenden el compuesto polimerizable por radicales, mientras que la segunda composición es la composición de dos componentes.

30 Como alternativa, cuando la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 y la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 24, la segunda composición comprende además un segundo agente descomplejante diferente del primer agente descomplejante 22 y sustancialmente no reactivo con el primer complejo de organoborano 24. El segundo agente descomplejante es sustancialmente no reactivo con el primer complejo de organoborano 24 a condiciones ambientales para evitar que el segundo agente descomplejante descompleje el primer complejo de organoborano 24 en la segunda composición. Por ejemplo, cuando el primer agente descomplejante 22 se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones, el segundo agente descomplejante es el ácido de Lewis de metal de transición, es decir, el segundo agente descomplejante es diferente del primer agente descomplejante 22. Además, cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-amina, el segundo agente descomplejante es el ácido de Lewis de metal de transición debido al hecho de que los ácidos de Lewis de metales de transición generalmente no descomplejan los complejos de organoborano-amina en condiciones ambientales. Como alternativa, cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-tiol, el segundo agente descomplejante se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones, debido al hecho de que estos agentes descomplejantes en general no descomplejan los complejos de organoborano-tiol en condiciones ambientales.

50 Además, cuando la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 y la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 24, la tercera composición comprende además el complejo de organoborano de la tercera capa. En esta realización, el complejo de organoborano de la tercera capa generalmente es diferente del primer complejo de organoborano 24 por razones que se explican con más detalle a continuación con respecto al procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-amina, el complejo de organoborano de la tercera capa puede ser un complejo de organoborano-tiol. Como alternativa, cuando el primer complejo de organoborano 24 es un complejo de organoborano-tiol, el complejo de organoborano de la tercera capa puede ser un complejo de organoborano-amina. Los ejemplos adecuados del complejo de organoborano de la tercera capa, tanto si el complejo de organoborano de la tercera capa es un complejo de organoborano-amino como si es un complejo de organoborano-tiol, se describieron

anteriormente. El segundo agente descomplejante descompleja el complejo de organoborano de la tercera capa a la interfase de la segunda y tercera capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres de al menos una de la segunda y tercera capa de pintura, según se describe con más detalle a continuación. Cualquier cantidad de complejo de organoborano y/o agente descomplejante presente en la tercera composición se encuentra en general dentro de los intervalos proporcionados anteriormente con respecto a la primera composición.

La tercera composición generalmente comprende un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo de monómeros polimerizables por radicales libres, oligómeros polimerizables por radicales libres, polímeros polimerizables por radicales libres, y sus combinaciones. El compuesto polimerizable por radicales de la tercera composición puede ser el mismo o diferente del compuesto polimerizable por radicales de la primera composición y/o la segunda composición. Generalmente, el compuesto polimerizable por radicales de la tercera composición se selecciona independientemente de los compuestos que se indicaron anteriormente con respecto al compuesto polimerizable por radicales de la primera y/o composición. Se apreciará que el compuesto polimerizable por radicales libres puede utilizarse junto con cualquier otro tipo de química, que incluyen las químicas que requieren una curación en horno.

Cuando la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 y la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 24, el sistema de revestimiento de pintura 10 de la presente invención puede incluir también una cuarta capa de pintura dispuesta sobre la tercera capa de pintura. Cuando está presente, la cuarta capa de pintura generalmente es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 4, cuando la primera capa de pintura 18 es la capa de recubrimiento electroforético 14, la segunda capa de pintura 26 es la capa de imprimación 16, y la tercera capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento de base 20, la cuarta capa de pintura es la capa de pintura de recubrimiento transparente 28.

Cuando el sistema de revestimiento de pintura 10 incluye también la cuarta capa de pintura, la tercera composición comprende además un tercer agente descomplejante diferente del segundo agente descomplejante y sustancialmente no reactivo con el complejo de organoborano de la tercera capa. El tercer agente descomplejante es sustancialmente no reactivo con el complejo de organoborano de la tercera capa en condiciones ambientales para evitar que el tercer agente descomplejante descompleje el complejo de organoborano de la tercera capa en la tercera composición. Por ejemplo, cuando el segundo agente descomplejante se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones, el tercer agente descomplejante es un ácido de Lewis de metal de transición, es decir, el tercer agente descomplejante es diferente del segundo agente descomplejante. Además, cuando el complejo de organoborano de la tercera capa es el complejo de organoborano-amina, el tercer agente descomplejante es un ácido de Lewis de metal de transición debido al hecho de que los ácidos de Lewis de metales de transición en general no descomplejan los complejos de organoborano-amina en condiciones ambientales. Como alternativa, cuando el complejo de organoborano de la tercera capa es el complejo de organoborano-tiol, el tercer agente descomplejante se selecciona del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones, debido al hecho de que estos agentes descomplejantes en general no descomplejan los complejos de organoborano-tiol en condiciones ambientales. De forma notable, el tercer agente descomplejante puede ser igual o diferente del primer agente descomplejante 22. Generalmente, el tercer agente descomplejante y el primer agente descomplejante 22 se seleccionan cada uno independientemente del mismo grupo de agentes descomplejantes, es decir, cada uno se selecciona independientemente de ácidos de Lewis de metales de transición, o cada uno se selecciona independientemente del grupo de los ácidos, tales como ácido carboxílico, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), anhídrido metacrílico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, y ácido láurico; derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos y/o succinatos; isocianatos; aldehídos; epóxidos; cloruros de ácido; carbonatos cíclicos; cloruros de sulfonilo; dióxido de carbono; y sus combinaciones.

La cuarta capa de pintura se forma a partir de una cuarta composición. La cuarta composición puede ser una composición con una base de disolvente o una composición con una base acuosa. La cuarta composición comprende un complejo de organoborano de la cuarta capa diferente del complejo de organoborano de la tercera capa por las razones descritas con más detalle a continuación con respecto al procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, cuando el complejo de organoborano de la tercera capa es un complejo de organoborano-amina, el complejo de organoborano de la cuarta capa es un complejo de organoborano-tiol. Como alternativa,

cuando el complejo de organoborano de la tercera capa es un complejo de organoborano-tiol, el complejo de organoborano de la cuarta capa es un complejo de organoborano-amina. Los ejemplos adecuados del complejo de organoborano de la cuarta capa, tanto si el complejo de organoborano de la cuarta capa es un complejo de organoborano-amina como un complejo de organoborano-tiol, se describieron anteriormente. El tercer agente descomplejante descompleja el complejo de organoborano de la cuarta capa en la interfase de la tercera y la cuarta capa de pintura, según se describe con más detalle a continuación. Cualquier cantidad de complejo de organoborano y/o agente descomplejante presente en la cuarta composición generalmente está dentro de los intervalos proporcionados anteriormente con respecto a la primera composición.

La cuarta composición puede comprender además un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo de monómeros polimerizables por radicales libres, oligómeros polimerizables por radicales libres, polímeros polimerizables por radicales libres, y sus combinaciones. El compuesto polimerizable por radicales de la cuarta composición puede ser igual o diferente del compuesto polimerizable por radicales de la primera, segunda y/o tercera composición. Aunque no es necesario, el compuesto polimerizable por radicales de la cuarta composición generalmente se selecciona independientemente de los indicados anteriormente con respecto al compuesto polimerizable por radicales de la primera composición. Se apreciará que el compuesto polimerizable por radicales libres puede utilizarse junto con cualquier otro tipo de químicas, que incluyen las químicas que requieren una curación en horno.

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

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

Si cualquiera de la primera, segunda, tercera y/o cuarta composición incluye un disolvente, el disolvente puede ser cualquier disolvente conocido en la técnica, que incluye el agua, y puede estar exento de HAP. En una realización, el disolvente incluye un disolvente orgánico polar. En otra realización, el disolvente incluye un disolvente alifático polar. En otra realización, el disolvente incluye un disolvente aromático polar. En otra realización, el disolvente se selecciona del grupo de una cetona, un éster, un acetato, una amida aprótica, un sulfóxido aprótico, una amina aprótica y sus combinaciones. Si se incluye, el disolvente generalmente se incluye en una cantidad de hasta 60, más generalmente en una cantidad de 5 a 50, y de la forma más general en una cantidad de 10 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de la respectiva composición.

Tal como se indicó anteriormente, dichos uno o más aditivos pueden incluir un pigmento. Por ejemplo, cuando la primera, segunda, tercera y/o cuarta composición se emplea para formar la capa de pintura de recubrimiento de base 20, el pigmento puede incluir compuestos orgánicos y/o inorgánicos, materiales coloreados, cargas, materiales en copos metálicos y/o inorgánicos, tales como copos de mica o aluminio, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de pigmentos adecuados incluyen un pigmento de negro de carbono, dióxido de titanio y otros pigmentos coloreados inorgánicos, tales como óxido de hierro, amarillo de cromo, naranja de molibdeno, amarillo de titanio, amarillo de titanato de níquel, verdes de cromo, y similares.

Tal como se indicó anteriormente, la presente invención también proporciona un procedimiento para producir el revestimiento de pintura multicapa. El procedimiento comprende la etapa de proporcionar el sustrato 12. El procedimiento comprende también la etapa de aplicar la primera capa de pintura 18 sobre el sustrato 12. El procedimiento también comprende la etapa de aplicar la segunda capa de pintura 26 sobre la primera capa de pintura 18. Además, el procedimiento comprende la etapa de curar al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26, produciendo con ello el revestimiento de pintura multicapa. Se apreciará que en las realizaciones en las que el sistema de revestimiento de pintura 10 comprende la tercera capa de pintura, el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa de aplicar la tercera capa de pintura sobre la

segunda capa de pintura 26. De modo similar, cuando el sistema de revestimiento de pintura 10 comprende la cuarta capa de pintura, el procedimiento comprende también la etapa de aplicar la cuarta capa de pintura sobre la tercera capa de pintura.

5 La etapa de aplicar cada una de entre la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura puede incluir cualquier proceso de aplicación conocido en la técnica. Por ejemplo, la etapa de aplicar cada una de las capas de pintura puede comprender aplicar cada respectiva composición para formar cada una de las capas de pintura. Los procedimientos de aplicación adecuados incluyen, pero no se limitan a revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, revestimiento de cortina, pulverización electrostática, y sus combinaciones. Se apreciará que cada una de las capas de pintura puede aplicarse de una manera “húmedo sobre húmedo”, es decir, cada respectiva composición puede aplicarse consecutivamente antes de la curación de cada una de las respectivas capas de pintura. Además, cualquiera de las capas de pintura puede “precurarse”, por ejemplo, evaporando el disolvente, con la condición de que pueda producirse otra polimerización después del precurado. Además, se apreciará que cada capa de pintura respectiva puede aplicarse en múltiples pasadas, es decir, no es necesario aplicar cada capa de pintura respectiva en una sola pasada cuando se aplica cada capa de pintura respectiva para lograr la construcción de la película o el espesor deseado, que en general depende del tipo de capa de pintura que se está aplicando, entre otras cosas.

20 Como alternativa, cada una de entre la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura pueden ser películas preformadas. Por ejemplo, la primera composición puede formarse en una película preformada, que puede disponerse sobre el sustrato 12 para formar la primera capa de pintura 18. Cada película preformada puede formarse mediante la polimerización al menos parcial de la primera, segunda, tercera y/o cuarta composición. En esta realización, la etapa de aplicar la primera capa de pintura 18 sobre el sustrato 12 comprende disponer la película preformada que se ha formado a partir de la primera composición, sobre el sustrato 12. Además, la etapa de aplicar la segunda capa de pintura 26 sobre la primera capa de pintura 18 comprende disponer la película preformada que se ha formado a partir de la segunda composición, sobre la primera capa de pintura 18. Cuando se están manipulando las películas preformadas, la etapa de aplicar la tercera capa de pintura, si está presente, comprende disponer una película preformada que se ha formado a partir de la tercera composición, sobre la segunda capa de pintura 26. Además, la etapa de aplicar la cuarta capa de pintura, si está presente, comprende disponer una película preformada que se ha formado a partir de la cuarta composición, sobre la tercera capa de pintura.

30 Se apreciará que puede utilizarse cualquier combinación de procedimientos para aplicar la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura. Por ejemplo, la primera capa de pintura 18 puede aplicarse sobre el sustrato 12 disponiendo la película preformada que se ha formado a partir de la primera composición, sobre el sustrato 12. La segunda capa de pintura 26 puede aplicarse sobre la primera capa de pintura 18 mediante revestimiento de pulverización de la segunda composición sobre la primera capa de pintura 18 para formar la segunda capa de pintura 26. Dicho de otro modo, cada capa de pintura respectiva puede aplicarse en un procedimiento independiente que puede ser igual o diferente al procedimiento de aplicar cualquier otra capa de pintura.

40 Tal como se indicó anteriormente, el procedimiento de la presente invención incluye la etapa de curar al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26. La etapa de curación de al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26 generalmente se realiza a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20 °C a 30 °C, y a presión ambiental, es decir, aproximadamente 1 atm. Dicho de otro modo, la etapa de curación de al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26 se realiza generalmente en ausencia de calor externo. Debido a que la etapa de curación de al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26 se realiza generalmente en ausencia de calor, el procedimiento de la presente invención no requiere los hornos que tradicionalmente se emplean para curar capas de pintura. Sin embargo, se apreciará que puede utilizarse calor, radiación UV y otros procedimientos para curar la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura.

50 Se apreciará que la expresión “curar al menos una de entre la primera y la segunda capa de pintura” hace referencia a la capa de pintura formada a partir de la composición que comprende el compuesto polimerizable por radicales. Por ejemplo, cuando la primera composición comprende el compuesto polimerizable por radicales, la etapa de curación hace referencia a la primera capa de pintura 18, y cuando la segunda composición comprende el compuesto polimerizable por radicales, la etapa de curación hace referencia a la segunda capa de pintura 26. Además, cuando la primera composición comprende el compuesto polimerizable por radicales y la segunda composición es la composición de dos componentes, el procedimiento de la presente invención en general comprende también la etapa de curación de la segunda capa de pintura 26. Cuando la segunda composición es la composición de dos componentes, la segunda capa de pintura 26 puede curarse por cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como mediante calor, radiación UV, etc. De modo similar, cuando la segunda composición comprende el compuesto polimerizable por radicales y la primera composición es la composición de dos componentes, el procedimiento de la presente invención en general comprende también la etapa de curar la primera capa de pintura 18. Cuando la primera composición es la composición de dos componentes, la primera capa de pintura 18 puede curarse mediante

cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como mediante calor, radiación UV, etc.

5 Cuando el procedimiento incluye la etapa de aplicar la tercera capa de pintura sobre la segunda capa de pintura 26, el procedimiento generalmente incluye también la etapa de curar la tercera capa de pintura. Además, cuando el procedimiento incluye la etapa de aplicar la cuarta capa de pintura sobre la tercera capa de pintura, el procedimiento  
 10 generalmente incluye también la etapa de curar la cuarta capa de pintura. Se apreciará que cuando el procedimiento incluye las etapas de aplicar y curar la tercera y cuarta capa de pintura, el tiempo para la curación de todas las capas de pintura será mayor que el tiempo indicado anteriormente. Además, se apreciará que cada una de la tercera y cuarta composición utilizadas para formar la tercera y cuarta capa de pintura puede comprender el compuesto polimerizable por radicales y puede curarse mediante polimerización por faciales libres. Como alternativa, cada una de la tercera y cuarta composición utilizadas para formar la tercera y cuarta capa de pintura puede curarse mediante  
 15 otras técnicas descritas anteriormente, y puede ser una composición de dos componentes. Además, una de la tercera y cuarta composición puede ser una composición de dos componentes, mientras que la otra comprende el compuesto polimerizable por radicales. Cuando el procedimiento incluye las etapas de curar la tercera y/o cuarta capa de pintura, múltiples capas de pintura pueden curarse simultáneamente, es decir, la etapa de curación puede comprender una única etapa de curación para múltiples capas de pintura.

20 La etapa de curación de al menos una de entre la primera capa de pintura 18 y la segunda capa de pintura 26 generalmente comprende polimerizar el compuesto polimerizable por radicales mediante una polimerización por radicales libres. El mecanismo de la polimerización de radicales libres se conoce en la técnica y generalmente incluye tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Generalmente, se produce una reacción de sustitución homolítica entre el oxígeno triplete y el iniciador de organoboro, formando con ello el radical que reacciona con el oxígeno y forma un radical alquilo. El radical alquilo generalmente propaga una cadena de polímero en desarrollo a través de más reacciones homolíticas del compuesto polimerizable por radicales y cualquier segundo, tercer o más compuestos polimerizables por radicales. La etapa de terminación puede incluir un acoplamiento, en el que dos especies de radicales reaccionan entre sí para formar una única molécula. Como alternativa, puede producirse una  
 25 desproporción de cadena cuando dos radicales se encuentran e intercambian protones.

30 Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que cuando la segunda capa de pintura 26 se aplica sobre la primera capa de pintura 18, el primer agente descomplejante 22 y/o el primer complejo de organoborano 24 migran dentro de la respectiva capa hasta la interfase entre la primera y la segunda capa de pintura. El primer agente descomplejante 22 descompleja el primer complejo de organoborano 24, formando con ello radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la segunda capa de pintura 26 y/o la primera capa de pintura 18. Además, debido a que la curación de la primera y/o segunda capa de pintura se inicia en la interfase entre la primera y la segunda capa de pintura, la primera y la segunda capa de pintura, cuando se curan, tienen excelentes propiedades físicas. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que debido a que las primera y/o segunda capa de pintura se cura “de dentro a afuera”, es decir, en la interfase de la primera y la  
 35 segunda capa de pintura, la primera y la segunda capa de pintura tienen una adhesión y aspecto excelentes.

40 De modo similar, en realizaciones en las que la primera composición comprende el primer compuesto de organoborano 24, la segunda composición comprende el primer agente descomplejante 22, y la tercera composición comprende el complejo de organoborano de la tercera capa, el primer complejo de organoborano 24, el primer agente descomplejante 22 y/o el complejo de organoborano de la tercera capa migran dentro de cada capa de pintura respectiva, de modo que el primer agente descomplejante 22 descompleja el primer complejo de organoborano en la interfase de la primera y segunda capa de pintura, y también descompleja el complejo de organoborano de la tercera capa en la interfase de la segunda y tercer capa de pintura. Cuando el primer agente descomplejante 22 descompleja cada respectivo complejo de organoborano, se forman radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la primera, segunda y/o tercera capa de pintura. Generalmente, en esta realización, la primera y la tercera composición comprenden el compuesto polimerizable por radicales, y la segunda composición es la composición de dos componentes. Así, cada una de entre la primera y tercera composición de pintura se cura mediante una polimerización por radicales libres, mientras que la segunda capa de pintura 26 se cura mediante una técnica alternativa, tal como mediante calor, radiación UV, etc. Dicho de otro modo, en esta realización, la capa de imprimación 16 y la capa de pintura de recubrimiento transparente 28 generalmente se curan mediante una polimerización por radicales libres, tal como se describe en la presente, y la capa de pintura de recubrimiento de base 20 se cura de otras formas que no se basan en la polimerización por radicales libres, que incluyen otras técnicas químicas (por ejemplo, composiciones de dos componentes) y/o físicas (por ejemplo, radiación UV, calor, etc.).

55 Como alternativa, en realizaciones en las que la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 y la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano, y cuando el procedimiento de la presente invención incluye aplicar la tercera capa de pintura sobre la segunda capa de pintura 26, el segundo agente descomplejante en la segunda capa de pintura 26 y/o el complejo de organoborano de la tercera capa en la tercer capa de pintura migra dentro de la respectiva capa hacia la interfase entre la segunda y la tercera capa de pintura. El

segundo agente descomplejante de la segunda capa de pintura 26 después descompleja el complejo de organoborano de la tercera capa de la tercera capa de pintura, formando con ello radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la segunda y/o tercera capa de pintura. De modo notable, en estas realizaciones, la segunda composición comprende el segundo agente descomplejante y el primer complejo de organoborano 24. La segunda composición permanece estable en condiciones ambientales debido al hecho de que el segundo agente descomplejante y el primer complejo de organoborano 24 son sustancialmente no reactivos entre sí. Esto también es verdad para la tercera composición, que incluye el tercer agente descomplejante y el complejo de organoborano de la cuarta capa cuando el procedimiento comprende también la etapa de aplicar la cuarta capa de pintura sobre la tercera capa de pintura. "Sustancialmente no reactivo", tal como se emplea en la presente en referencia al segundo agente descomplejante y el primer complejo de organoborano 24 y/o el tercer agente descomplejante y el complejo de organoborano de la cuarta capa, se define como estable de tal forma que la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales se inhibe cuando se encuentra en presencia del segundo agente descomplejante y el primer complejo de organoborano 24 o el tercer agente descomplejante y el complejo de organoborano de la cuarta capa.

Cuando el procedimiento de la presente invención comprende además aplicar la cuarta capa de pintura sobre la tercera capa de pintura, el tercer agente descomplejante en la tercera capa de pintura y/o el complejo de organoborano de la cuarta capa en la cuarta capa de pintura migran dentro de la respectiva capa hacia la interfase entre la tercera y cuarta capa de pintura. El tercer agente descomplejante de la tercera capa de pintura entonces descompleja el complejo de organoborano de la cuarta capa de la cuarta capa de pintura, formando con ello radicales libres que inician la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la tercera y/o cuarta capa de pintura.

Cuando cada una de entre la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura son una película preformada puede utilizarse calor para aumentar la interacción de la superficie entre cada respectiva capa y para permitir la migración de cada agente descomplejante y/o complejo de organoborano. Como alternativa, pueden utilizarse otras formas de energía, tales como radiación UV. De forma notable, cuando la primera, segunda, tercera y/o cuarta capa de pintura se aplican "húmedo sobre húmedo", la curación puede realizarse en ausencia de calor, tal como se describió anteriormente.

Además, en realizaciones en las que la primera composición comprende el primer agente descomplejante 22 y la segunda composición comprende el primer complejo de organoborano 25, y cuando el procedimiento incluye la etapa de aplicar la tercera y/o la cuarta capa de pintura, la etapa de curación de las capas de pintura se denomina "curación en cascada". En la curación en cascada, el primer agente descomplejante 22 migra dentro de la primera capa de pintura 18 para descomplejar el primer complejo de organoborano 24 de la segunda capa de pintura 26 en la interfase entre la primera y la segunda capa de pintura, formando con ello radicales libres e iniciando la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la primera y/o la segunda capa de pintura. Además, el segundo agente descomplejante migra a través de la segunda capa de pintura 26 para descomplejar el complejo de organoborano de la tercera capa de la tercera capa de pintura en la interfase entre la segunda y la tercera capa de pintura, formando con ello radicales libres e iniciando la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la segunda y/o tercera capa de pintura. Por último, el tercer agente descomplejante migra dentro de la tercera capa de pintura para descomplejar el complejo de organoborano de la cuarta capa de la cuarta capa de pintura en la interfase entre la tercera y la cuarta capa de pintura, formando con ello radicales libres e iniciando la polimerización por radicales libres del compuesto polimerizable por radicales de la tercera y/o la cuarta capa de pintura. Generalmente, las capas de pintura que comprenden un complejo de organoborano son las capas que se curan mediante la polimerización por radicales libres. Así, las capas de pintura que comprenden un complejo de organoborano también comprenden generalmente el compuesto polimerizable por radicales. Por tanto, en esta realización, la segunda, tercera y cuarta capa de pintura se curan mediante polimerización por radicales libres, tal como se describe en la presente, y la primera capa de pintura 18 se cura mediante otras formas que no se basan en la polimerización por radicales libres, que incluyen otras técnicas químicas (por ejemplo, composiciones de dos componentes) y/o físicas (por ejemplo, radiación UV, calor, etc.). Dicho de otro modo, en esta realización, la capa de imprimación 16, la capa de pintura de recubrimiento de base 20, y la capa de pintura de recubrimiento transparente 28 generalmente se curan mediante una polimerización por radicales libres, y la capa de recubrimiento electroforético 14 se cura mediante otras formas que no se basan en la polimerización por radicales libres.

## REIVINDICACIONES

1.- Un sistema de revestimiento de pintura que comprende:

un sustrato;

una primera capa de pintura dispuesta sobre dicho sustrato y formada a partir de una primera composición que comprende un primer agente descomplejante o un primer complejo de organoborano; y

una segunda capa de pintura dispuesta sobre dicha primera capa de pintura y formada a partir de una segunda composición que comprende el otro de dicho primer agente descomplejante y dicho primer complejo de organoborano;

en el que al menos uno de dicha primera composición y dicha segunda composición comprende además un compuesto polimerizable por radicales seleccionado del grupo de monómeros polimerizables por radicales libres, oligómeros polimerizables por radicales libres, polímeros polimerizables por radicales libres, y sus combinaciones; y

en el que dicho primer agente descomplejante descompleja dicho primer complejo de organoborano en una interfase de dicha primera y segunda capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres de dicho compuesto polimerizable.

2.- Un sistema de revestimiento de pintura según la reivindicación 1, en el que dicha primera composición comprende dicho primer complejo de organoborano, y dicha segunda composición comprende dicho primer agente descomplejante.

3.- Un sistema de revestimiento de pintura según la reivindicación 1, en el que dicha primera composición comprende dicho primer agente descomplejante, y dicha segunda composición comprende dicho primer complejo de organoborano.

4.- Un sistema de revestimiento de pintura según la reivindicación 3, que comprende además una tercera capa de pintura dispuesta sobre dicha segunda capa de pintura y formada a partir de una tercera composición que comprende un complejo de organoborano de la tercera capa, en el que dicha segunda composición comprende además un segundo agente descomplejante diferente de dicho primer agente descomplejante y que es sustancialmente no reactivo con dicho primer complejo de organoborano, y en el que dicho segundo agente descomplejante descompleja dicho complejo de organoborano de la tercera capa en la interfase de dicha segunda y tercera capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres de al menos una de dicha segunda y tercera capa de pintura.

5.- Un sistema de revestimiento de pintura según la reivindicación 4, en el que dicho segundo agente descomplejante se define además como un ácido de Lewis de metal de transición, y dicho complejo de organoborano de la tercera capa se define además como un complejo de organoborano-tiol.

6.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una tercera capa de pintura dispuesta sobre dicha segunda capa de pintura y formada a partir de una tercera composición que comprende un complejo de organoborano de la tercera capa.

7.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que dicha primera capa de pintura se define además como una capa de pintura de imprimación, dicha segunda capa de pintura se define además como una capa de pintura de recubrimiento de base, y dicha tercera capa de pintura se define además como una capa de pintura de recubrimiento transparente.

8.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende además una cuarta capa de pintura dispuesta sobre dicha tercera capa de pintura y que está formada a partir de una cuarta composición que comprende un complejo de organoborano de la cuarta capa, en el que dicha tercera composición comprende además un tercer agente descomplejante diferente de dicho segundo agente descomplejante y que es sustancialmente no reactivo con dicho complejo de organoborano de la tercera capa, y en el que dicho tercer agente descomplejante descompleja dicho complejo de organoborano de la cuarta capa en la interfase de dicha tercera y cuarta capa de pintura para formar radicales libres que inician la polimerización por radicales libres de al menos una de dicha tercera y cuarta capa de pintura.

9.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende además una cuarta capa de pintura dispuesta sobre dicha tercera capa de pintura y que está formada a partir de una cuarta composición que comprende un complejo de organoborano de la cuarta capa.

10.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que dicha primera capa de pintura se define además como una capa de pintura de recubrimiento electroforético, dicha segunda capa de

pintura se define además como una capa de pintura de imprimación, dicha tercera capa de pintura se define además como una capa de pintura de recubrimiento de base, y dicha cuarta capa de pintura se define además como una capa de pintura de recubrimiento transparente.

- 5 11.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho sustrato se define además como una carrocería de automóvil.
- 12.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho primer complejo de organoborano se define además como un complejo de organoborano-amina.
- 10 13.- Un sistema de revestimiento de pintura según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho primer agente descomplejante se selecciona del grupo de ácidos, derivados de ácidos, isocianatos, aldehídos, epóxidos, cloruros de ácido, carbonatos cíclicos, cloruros de sulfonilo, dióxido de carbono, y sus combinaciones.
- 14.- Un procedimiento de producción de un revestimiento de pintura multicapa a partir del sistema de revestimiento de pintura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de curar al menos una de entre la primera y segunda capa de pintura, produciendo con ello el revestimiento de pintura multicapa.
- 15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que la etapa de curación de al menos una de entre la primera y segunda capa de pintura se define además como una polimerización del compuesto polimerizable por radicales a una temperatura de 20 °C a 30 °C.

Figura 1a

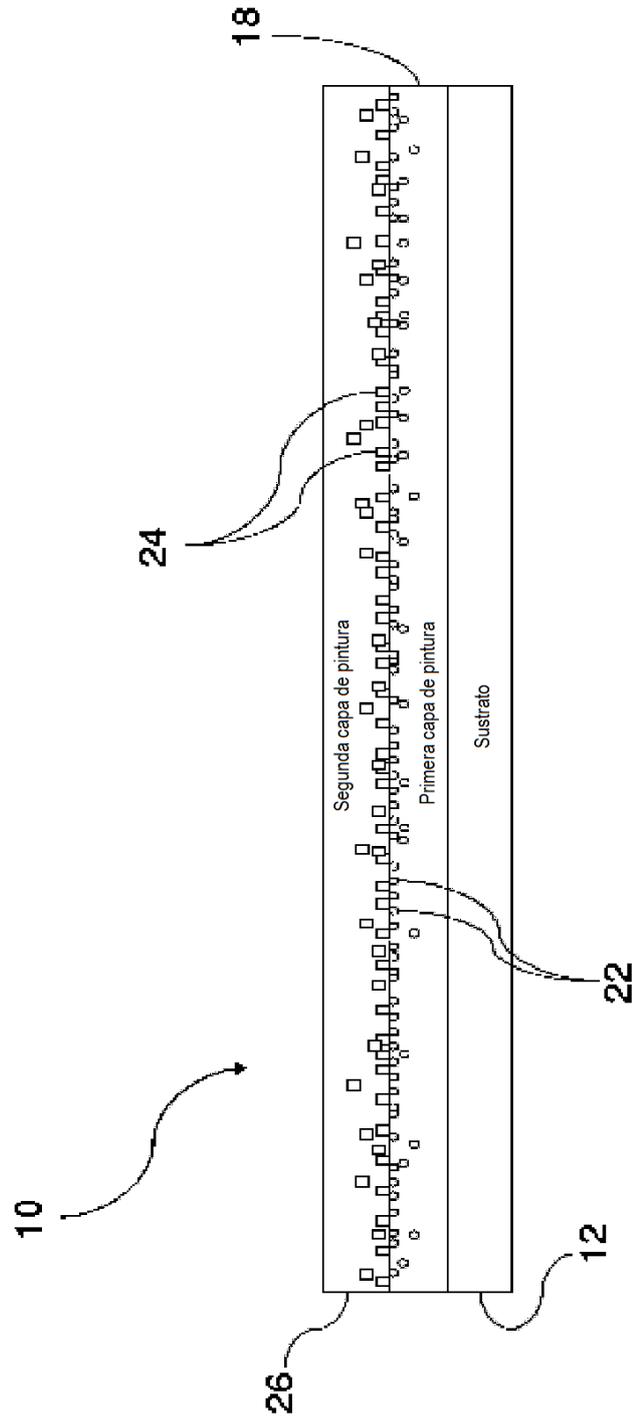


Figura 1b

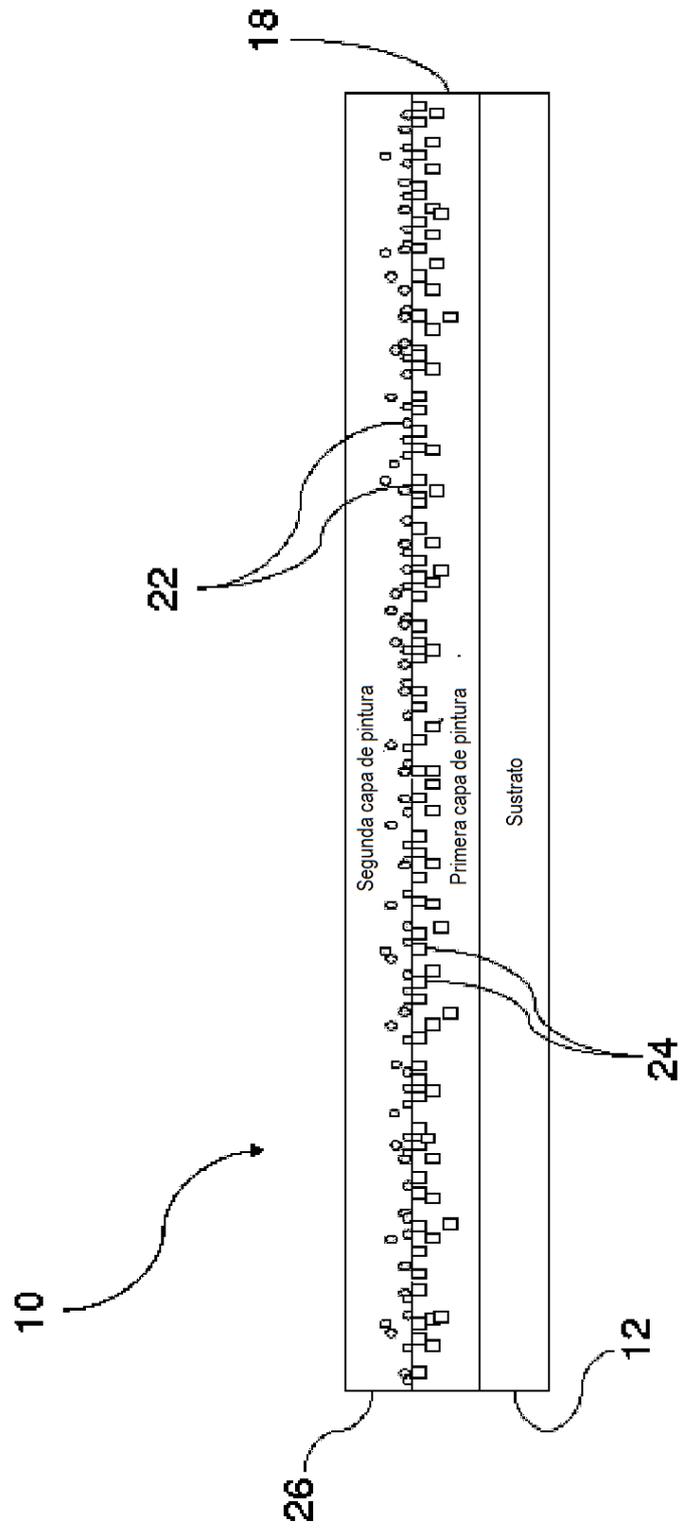


Figura 2a

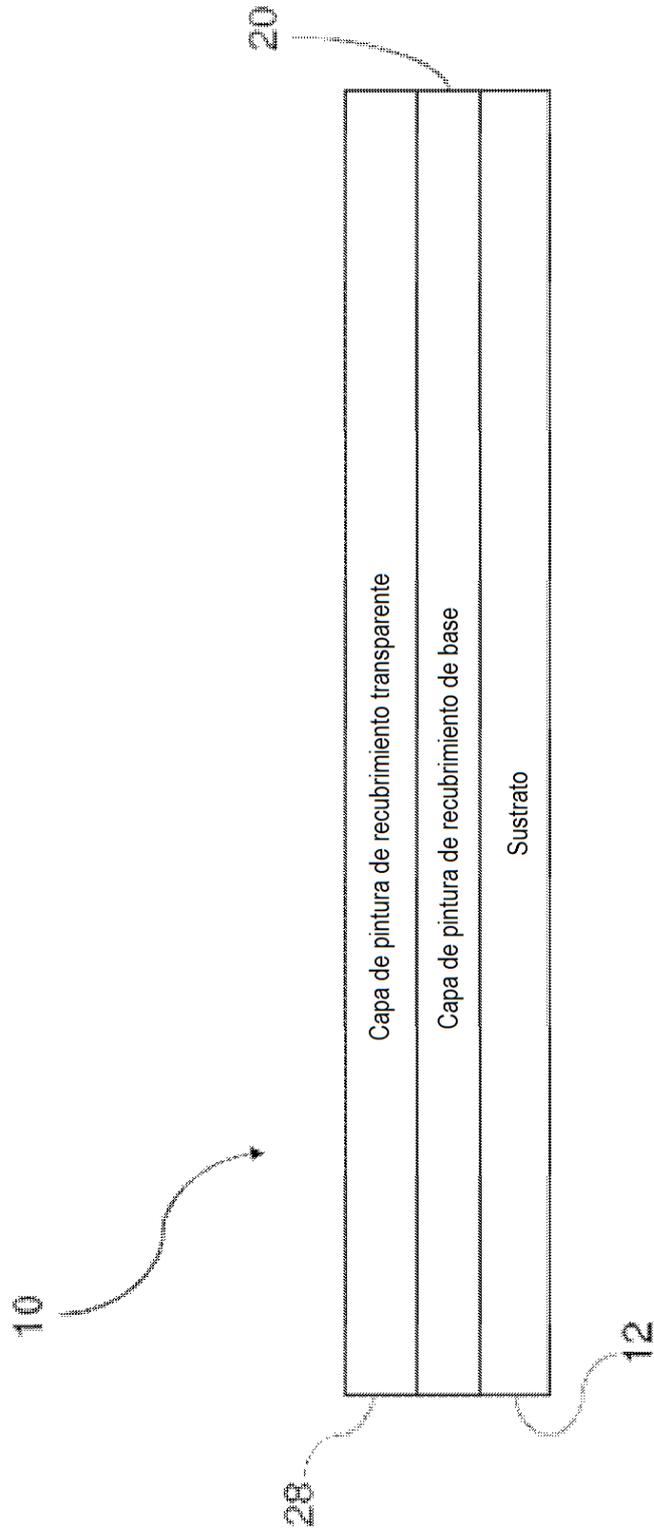


Figura 2b

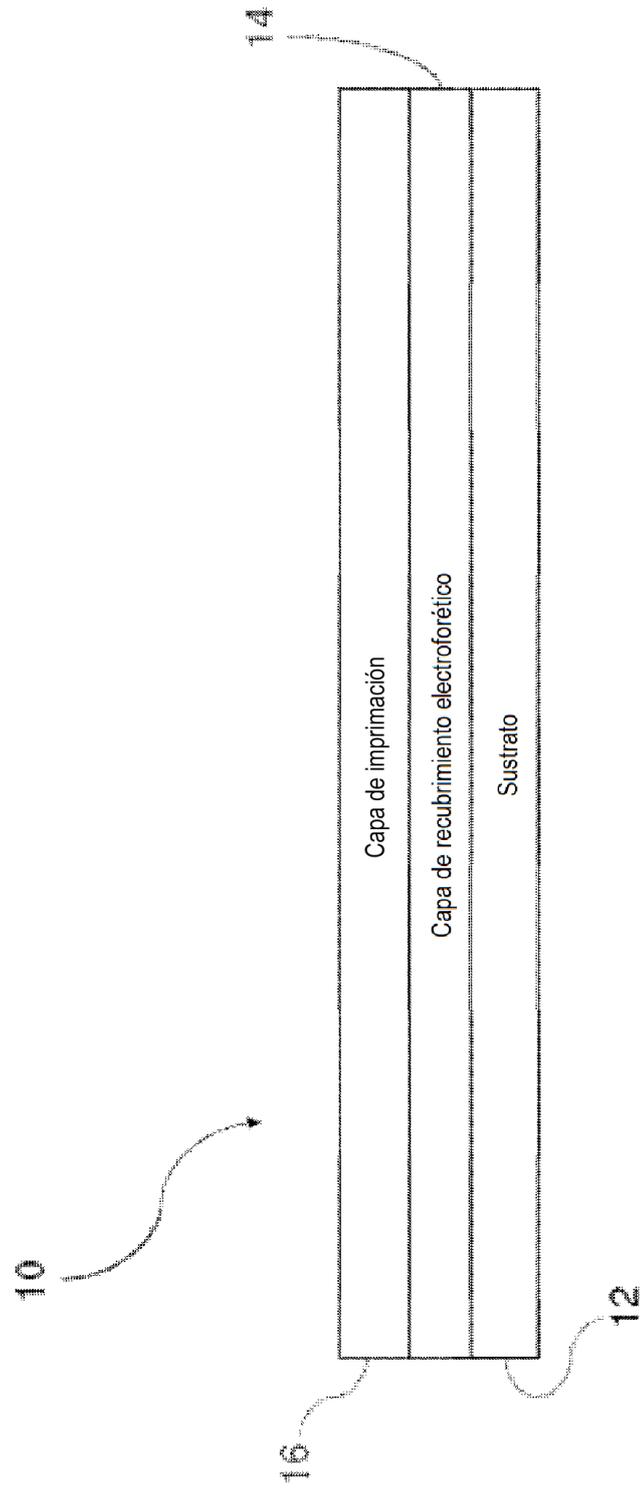


Figura 3a

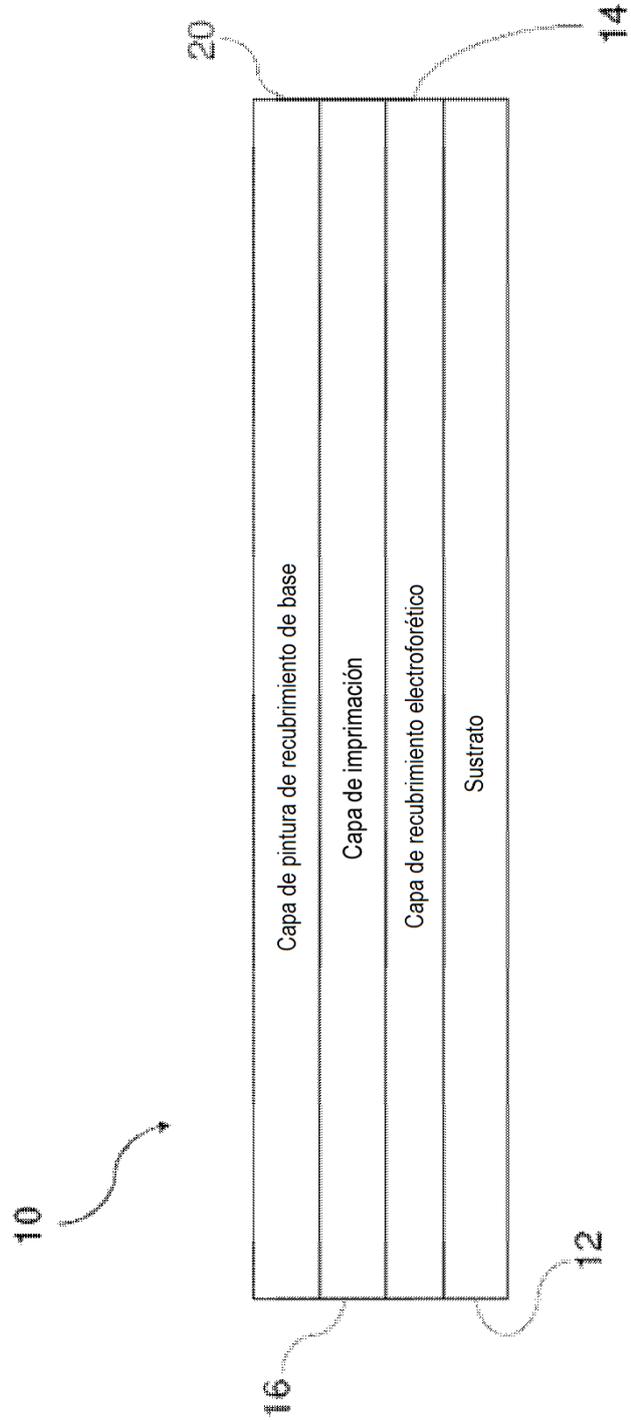


Figura 3b

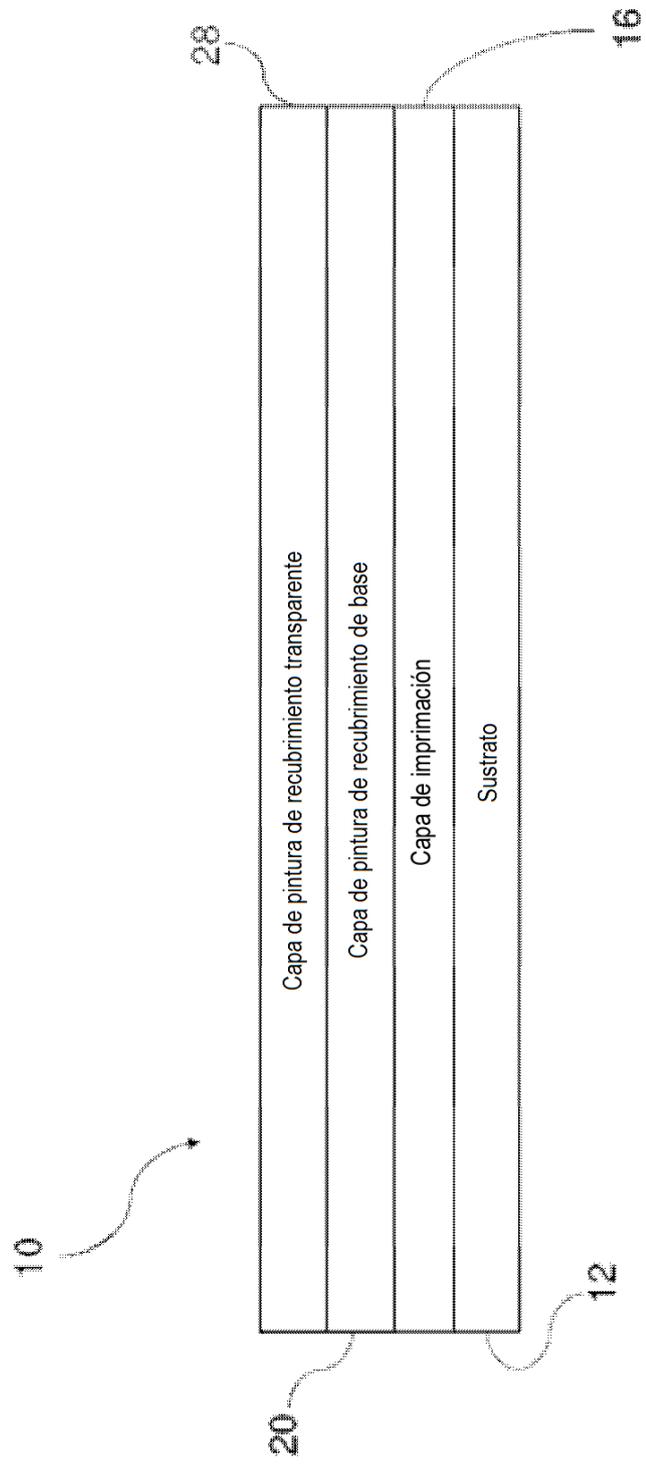


Figura 4

