

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 673**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/18** (2006.01)

**C03C 25/18** (2006.01)

**C03C 25/32** (2006.01)

**C03C 25/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11002084 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2384885**

54 Título: **Iniciadores de polimerización para materiales compuestos de polímeros reforzados con fibra y materiales hechos a partir de los materiales compuestos**

30 Prioridad:

**15.03.2010 US 724024**

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

**07.12.2017**

73 Titular/es:

**MANVILLE, JOHNS (100.0%)  
717 Seventeenth Street  
Denver, CO 80202, US**

72 Inventor/es:

**SHOOSHTARI, KIARASH ALAVI;  
ASRAR, JAWED;  
TADEPALLI, RAJAPPA;  
BURGHARDT, THOMAS y  
GLEICH, KLAUS FRIEDRICH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 645 673 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

Iniciadores de polimerización para materiales compuestos de polímeros reforzados con fibra y materiales hechos a partir de los materiales compuestos

**Antecedentes de la invención**

5 Los materiales inorgánicos pueden utilizarse en artículos de materiales compuestos para fortalecer y reforzar los artículos. Además de la estabilidad dimensional aumentada, la adición del material inorgánico proporciona a los materiales compuestos de polímeros propiedades mecánicas y físicas significativamente mejoradas. Como un ejemplo, pueden colocarse fibras de vidrio en una matriz de polímero donde la alta resistencia a la tracción del vidrio produce que la matriz se vuelva más rígida. Las fibras de vidrio incorporadas en la matriz de polímero pueden tener  
10 varias formas, tales como hebras cortadas o continuas, mechadas, telas tejidas o no tejidas y esterillas de hebras cortadas o continuas.

Convencionalmente, las fibras de vidrio se forman atenuando los flujos de un material de vidrio fundido desde un cabezal u orificio. Las fibras de vidrio pueden hacerse más delgadas estirándose con una bobinadora, que recoge los filamentos en un paquete o con otro equipo o método capaz de estirar las fibras. Típicamente, se aplica una  
15 composición de apresto o tratamiento químico a las fibras después de que se sacan del cabezal. Después de tratar las fibras con el apresto, que está típicamente en forma acuosa, pueden secarse en un paquete, cortarse o mantenerse en el estado húmedo antes del procesamiento corriente abajo.

La fibra de vidrio puede mezclarse con una resina polimérica en un extrusor y suministrarse a una máquina de moldeo por inyección o compresión para conformarse en materiales compuestos de plástico reforzados con fibra de  
20 vidrio. Típicamente, los pélets de polímero y la fibra de vidrio se alimentan juntos o separadamente en un extrusor. Durante el proceso de extrusión que utiliza máquinas de doble husillo o de un husillo, la resina se funde y las fibras se dispersan por toda la resina fundida para formar una mezcla de fibra/resina. Después, la mezcla de fibra/resina puede desgasificarse, enfriarse y conformarse en pélets. A continuación, los pélets de dispersión de resina/hebra de fibra seca se alimentan a una máquina de moldeo y se conforman en artículos de material compuesto moldeados que tienen una dispersión substancialmente homogénea de hebras de fibra de vidrio en todo el artículo compuesto.  
25

Alternativamente, en el proceso que utiliza filamentos continuos, los filamentos de fibra de vidrio se mezclan con la resina fundida en un extrusor con la geometría del husillo diseñada para mezclar la matriz con fibras sin causar daño significativo a las fibras. Los materiales extruidos obtenidos se someten después a un moldeo por compresión para formar materiales termoplásticos reforzados con fibra larga con propiedades mecánicas significativamente mejoradas debido a la distribución de la fibra prácticamente unidireccional.  
30

Existen diversos tratamientos químicos para superficies inorgánicas tales como fibras de vidrio para favorecer su procesabilidad y aplicaciones. Después de la formación de la fibra y antes del agrupamiento, los filamentos o fibras pueden tratarse con una composición de revestimiento (a menudo denominada como "composición de apresto") que se aplica a al menos una porción de la superficie de los filamentos individuales para protegerlos frente a la abrasión, mejorar la unión física o química y favorecer el procesamiento.  
35

Como se emplea en la presente memoria, la expresión "composición de apresto", se refiere a cualquier composición de revestimiento que se aplique a los filamentos después de la formación. Las composiciones de apresto pueden proporcionar protección para las etapas de procesamiento subsiguientes, tales como aquellas donde las fibras pasan por puntos de contacto como en el enrollamiento de las fibras y hebras sobre un paquete de conformado, el secado de las fibras aprestadas para eliminar el agua y/u otro disolvente o la fusión del formador de película sobre la superficie de la fibra, la torsión desde un paquete a una bobina, el pliegue para colocar el hilo en paquetes muy grandes normalmente utilizados como la trama en una tela, el corte en una condición seca o húmeda, el mechado en grupos o agrupamientos más grandes de hebras, el desenrollado y otros procesos corriente abajo. Además, las composiciones de apresto pueden jugar un doble rol cuando se colocan sobre fibras que refuerzan las matrices poliméricas en la producción de plásticos reforzados con fibra. En dichas aplicaciones, la composición de apresto puede proporcionar protección así como también compatibilidad y/o unión química entre la fibra y el polímero de la matriz. Las composiciones de apresto convencionales típicamente contienen uno o más componentes resinosos o poliméricos que forman películas, agentes de acoplamiento vidrio-resina y uno o más lubricantes disueltos o dispersados en un medio líquido. El componente que forma películas de la composición de apresto se selecciona deseablemente para que sea compatible con la resina o resinas de la matriz en la que las fibras de vidrio se van a embeber.  
40  
45  
50

Muchos tipos de polímeros pueden ser reforzados por materiales inorgánicos. De particular importancia son aquellos polímeros formados por reacciones de polimerización por apertura de anillo. Las poliamidas, tales como poli(caprolactama), comúnmente conocida como "Nilón-6" o "poliamida-6", son ejemplos de resinas formadas mediante la polimerización por apertura de anillo que frecuentemente están reforzadas por fibras de vidrio. Existe una necesidad de proporcionar materiales compuestos de poliamida reforzados con vidrio con carga de vidrio alta; sin embargo, una de las barreras es la viscosidad alta de polímero de la poliamida en el estado fundido. Esta viscosidad alta dificulta la dispersión de las fibras de vidrio a través de la resina fundida cuando se forma la mezcla  
55

de fibra/resina.

La polimerización por apertura de anillo catalizada-aniónica de lactamas se ha convertido en un método comercialmente significativo para la preparación de resinas PA, puesto que estas polimerizaciones pueden llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas y a presiones atmosféricas.

5 La caprolactama es con diferencia la lactama más estudiada para dichas reacciones y el Nilón-6 preparado por medio de esta vía se compara favorablemente en propiedades con aquella preparada mediante polimerización hidrolítica convencional. La cinética de reacción rápida, la ausencia de subproductos y la naturaleza cristalina del Nilón que se produce también hace que la polimerización aniónica de lactamas sea una elección forzosa para diversas aplicaciones industriales, incluida la extrusión reactiva, la pultrusión termoplástica reactiva y el moldeo por inyección de reacción. En la técnica anterior, se ha informado de diversos enfoques para iniciadores de polimerización, tal como en los documentos de patente WO 2004/046156, WO 2005/094757, US 2007/123644, Schwarz et al (Liebig's Annalen der Chemie, N° 7, páginas 1257-1270, los documentos de patente GB 1.342.244 y GB 882.051, por ejemplo, que se refieren a materiales que contienen el Grupo Uredo.

15 Existe una necesidad de nuevos compuestos y métodos que permitan una carga y dispersión aumentada de un material reforzante en un material compuesto de polímero. Por ejemplo, existe una necesidad de compuestos y métodos para aumentar la carga y dispersión de la fibra de vidrio en matrices de polímero de polímeros termoplásticos y termoendurecibles. Estas y otras necesidades se abordan en la presente solicitud.

### Breve compendio de la invención

20 Se describen compuestos iniciadores del acoplamiento que contienen restos para tanto: (1) unir el compuesto a un sustrato como para (2) iniciar una reacción de polimerización en los monómeros que rodean el compuesto. El uno o más restos de iniciador sobre el compuesto pueden ser capaces de participar en una polimerización por apertura de anillo in situ de un monómero en la presencia de un catalizador de polimerización cuando se exponen a condiciones de polimerización por apertura de anillo. Como resultado, los sustratos acoplados a los compuestos (p. ej., fibras orgánicas o inorgánicas) pueden utilizarse como iniciadores de una polimerización por apertura de anillo, solos o con iniciadores de polimerización convencionales, en la formación de polímeros que están reforzados con el material inorgánico. Como ejemplos de sustratos, se puede hacer mención de las fibras de vidrio, basalto y carbono, nanotubos de carbono, nanotubos inorgánicos y fibras metálicas. Por ejemplo, los sustratos de fibra de vidrio pueden utilizarse en la formación de poliamidas reforzadas con vidrio.

30 Los métodos de formación pueden incluir el uso de los compuestos iniciadores del acoplamiento en composiciones que tratan la fibra de vidrio antes de su mezcla con los monómeros que forman el componente de polímero del material compuesto reforzado con fibra. Por ejemplo, un sustrato de fibra de vidrio aprestado puede mezclarse con un monómero de lactama y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización y la mezcla puede exponerse a condiciones que sean suficientes para provocar una polimerización aniónica por apertura de anillo in situ del monómero de lactama, formando de esa manera una matriz de polímero/vidrio en la que el sustrato de vidrio está injertado en el polímero de poliamida. La polimerización se denomina como "in situ" porque el polímero se forma directamente sobre la superficie del sustrato de vidrio, en lugar de formarse primero y después revestirse sobre la superficie de vidrio. Como resultado, el acoplamiento del componente de vidrio y del componente de polímero del material compuesto se mejora substancialmente con respecto a las resinas reforzadas con vidrio convencionales.

40 Las realizaciones de la invención incluyen un compuesto iniciador del acoplamiento que tiene la fórmula:



como se define en la reivindicación 1.

Las realizaciones de la invención además pueden incluir un compuesto iniciador del acoplamiento que incluye la fórmula:

45 
$$S-X-Y-I,$$

como se define en la reivindicación 4.

50 Las realizaciones de los restos de iniciadores pueden incluir precursores bloqueados, tales como isocianatos bloqueados con compuestos que no sean los precursores utilizados para formar el resto de iniciador en el compuesto iniciador del acoplamiento. Cuando los compuestos iniciadores del acoplamiento se exponen a condiciones de polimerización, el isocianato bloqueado se desbloquea para aportar isocianato libre. El isocianato puede, en las condiciones de reacción, entrar en contacto con monómeros cercanos y forma la primera parte del grupo de iniciación de la polimerización. La polimerización se inicia cerca de la superficie del sustrato debido a las uniones del compuesto iniciador del acoplamiento a la superficie a través del resto de acoplamiento.

Las realizaciones de la invención también pueden incluir sustratos revestidos con una composición de apresto que

5 contiene los compuestos iniciadores del acoplamiento presentes. Las composiciones de apresto ilustrativas pueden incluir isocianato desbloqueado funcionalizado con silano que reacciona con caprolactama para producir 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida. La composición de apresto está acoplada a un sustrato de fibra de vidrio y las fibras revestidas pueden participar en la polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de caprolactama.

10 Las realizaciones pueden aún más incluir métodos de obtención de material de resina reforzado (p. ej., una poliamida de resina reforzada con vidrio) usando los compuestos iniciadores del acoplamiento presentes. Los métodos pueden incluir aplicar una composición de apresto con uno o más compuestos iniciadores del acoplamiento a un sustrato de vidrio para obtener un sustrato de vidrio aprestado. El sustrato de vidrio aprestado puede mezclarse con un monómero de lactama (p. ej., caprolactama) y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización que después pueda exponerse a condiciones suficientes para provocar una polimerización aniónica por apertura de anillo *in situ* del monómero de lactama. En realizaciones adicionales, el sustrato de vidrio aprestado puede mezclarse con un monómero de olefina cíclica (p. ej., norborneno) y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización que después se puede exponerse a condiciones suficientes para provocar una polimerización por metátesis con apertura de anillo *in situ* del monómero de olefina cíclica. Los productos de material compuesto resultantes pueden incluir una matriz en la que el sustrato de vidrio está injertado en el polímero, lo que mejora sustancialmente el acoplamiento entre el vidrio y el polímero.

20 Las realizaciones pueden aún más incluir métodos de obtención de materiales de resina reforzados en masas sólidas de una forma prescrita. Las masas sólidas pueden prepararse mediante, por ejemplo, extrusión reactiva, moldeo por transferencia de resina, pultrusión o moldeo por inyección de reacción, entre otros tipos de procesos de formación.

25 Las realizaciones y características adicionales se establecen en parte en la descripción que sigue y en parte resultarán evidentes para el experto en la técnica después del examen de la memoria descriptiva o podrán aprenderse mediante la práctica de la invención. Las características y ventajas de la invención pueden realizarse y lograrse por medio de los instrumentos, combinaciones y métodos descritos en la memoria descriptiva.

### Breve descripción de los dibujos

30 Un mayor entendimiento de la naturaleza y ventajas de la presente invención podrá obtenerse haciendo referencia a las partes restantes de la memoria descriptiva y los dibujos en donde los números de referencia similares se utilizan en todos los diversos dibujos para referirse a componentes similares. En algunos casos, una subetiqueta se asocia a un número de referencia y sigue un guion para denotar uno de múltiples componentes similares. Cuando se hace referencia a un número de referencia sin especificar una subetiqueta existente, se pretende referirse a todos dichos múltiples componentes similares.

### Descripción detallada de la invención

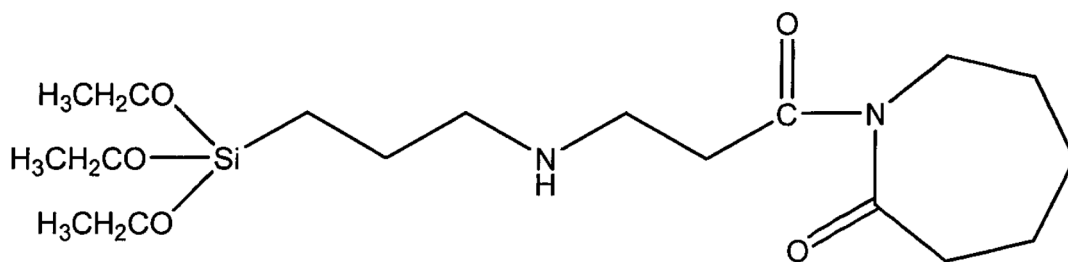
35 Se describen compuestos capaces de tanto acoplarse a un sustrato como de iniciar la polimerización de los materiales poliméricos que los rodean. Los compuestos pueden denominarse como compuestos "iniciadores del acoplamiento" para describir su funcionalidad dual.

Las realizaciones de los compuestos iniciadores del acoplamiento se representan mediante la Fórmula general I:

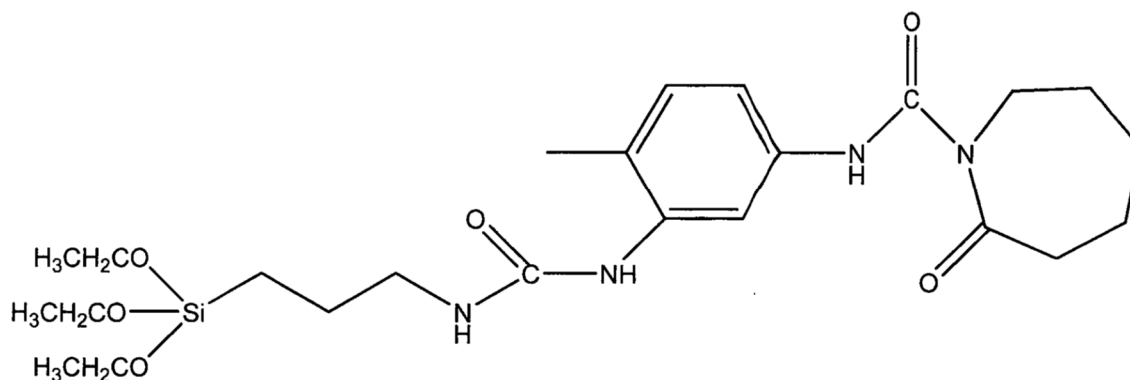


como se define en la reivindicación 4.

40 Algunos ejemplos específicos de compuestos iniciadores del acoplamiento pueden incluir:



(2); y

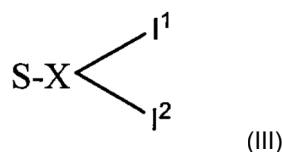


(3).

5 Los compuestos iniciadores del acoplamiento que se muestran anteriormente tienen estabilidad térmica aumentada debido a la separación o estabilización del enlace HN-CO. En el caso del compuesto (2) anterior, el enlace NH-CO está separado por una cadena de etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). La separación del enlace aumenta la estabilidad térmica del compuesto en comparación con un compuesto similar que no tiene al grupo de separación de etileno. En el caso del compuesto (3) anterior, el anillo aromático acoplado al lado del nitrógeno del enlace HN-CO ayuda a estabilizar el enlace, lo que también aumenta su estabilidad térmica.

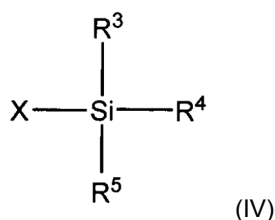
10 La estabilidad térmica aumentada puede hacer que los compuestos iniciadores del acoplamiento tales como (2) y (3) sean más adaptables para obtener materiales compuestos. Por ejemplo, los compuestos iniciadores del acoplamiento pueden someterse a temperaturas elevadas cuando se revisten sobre sustratos tales como fibras. Cuando las fibras revestidas se secan, los compuestos pueden someterse a temperaturas lo suficientemente altas para desestabilizar el enlace HN-CO o alguna otra unión en el compuesto que reduce o elimina la capacidad del compuesto para iniciar reacciones de polimerización. Por lo tanto, puede ser ventajoso ajustar la estabilidad térmica de los compuestos para que permanezcan estables durante las etapas de tratamiento del sustrato previas a la polimerización.

15 Las realizaciones de los compuestos iniciadores del acoplamiento incluyen una pluralidad de restos de iniciadores "I". Estos compuestos iniciadores del acoplamiento incluyen clases de compuestos con la fórmula general S-X-(I)<sub>n</sub>, donde 1 ≤ n ≤ 2. Por ejemplo, los compuestos iniciadores del acoplamiento con sitios de iniciadores duales se pueden representar por la Fórmula general (III):



25 en donde S representa a un resto de acoplamiento que contiene silicio capaz de unirse a la superficie de un sustrato inorgánico, I<sup>1</sup> y I<sup>2</sup> representan los restos de iniciadores de polimerización iguales o diferentes o precursores bloqueados de los mismos y "X" representa un resto enlazante que une los restos S y I<sup>1</sup> y I<sup>2</sup>. Los restos de iniciadores pueden ser restos de iniciadores de polimerización por apertura de anillo.

30 En las Fórmulas (I), (II) y (III) anteriores, el resto de acoplamiento de silano S puede comprender cualquiera de los grupos funcionales conocidos que reaccionan con la superficie de un sustrato inorgánico, p. ej., un grupo silanol u organosilano. Los compuestos que contienen grupos organosilano son agentes de acoplamiento bien conocidos en sistemas materiales que consisten en una fase inorgánica (p. ej., vidrio) y orgánica (p. ej., polímero) y sirven para unir covalentemente los grupos orgánicos en el compuesto a grupos sobre la superficie inorgánica. Como un ejemplo, S puede comprender un grupo organosilano de la siguiente Fórmula (IV):



en donde X puede ser igual a lo que se define en las Fórmulas (I), (II) y (III) anteriores; y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser

iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo, arilo, alcoxi, halo o alquíclico. En algunos casos, X puede estar directamente conectado a uno o más de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y/o R<sup>5</sup>.

5 Las realizaciones alternativas pueden incluir restos de acoplamiento que sustituyen a un elemento diferente para el silicio en el resto. Por ejemplo, un metal de transición, tal como titanio (es decir, un titanato) o circonio (es decir, un zirconato), puede reemplazar al silicio en el resto de acoplamiento.

10 El resto de iniciador de la polimerización por apertura de anillo "I" puede ser cualquier grupo reactivo orgánico conocido que participe en una reacción de polimerización por apertura de anillo, cuya expresión incluye la polimerización aniónica por apertura de anillo, polimerización catiónica por apertura de anillo y polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP). Por ejemplo, dicho grupo reactivo puede participar en la polimerización formando un centro reactivo donde otros monómeros cíclicos pueden unirse después de la apertura para proporcionar una cadena de polímero más grande a través de la propagación iónica.

15 En una realización, el resto "I" puede ser un grupo que cumple la función de un iniciador en la polimerización aniónica por apertura de anillo de una lactama o una lactona p. ej., "I" puede ser un grupo imida N-sustituido. Estas reacciones de polimerización se describen en las patentes de EE.UU. N° 3.621.001; 4.188.478; 5.864.007; 6.579.965; todas las cuales se incorporan por referencia a todos los fines. Generalmente, estas polimerizaciones se llevan a cabo a temperaturas bajas (80-160°C), por debajo del punto de fusión de las poliamidas resultantes (que típicamente está por encima de 200°C) y típicamente emplean, además del compuesto iniciador, otros dos componentes; tales como un monómero de lactama y un catalizador de polimerización. El componente de  
20 monómero puede ser una lactama o lactona que tiene de 3 a 12 átomos de carbono en el anillo principal, tales como caprolactama y caprolactona. El catalizador de polimerización puede ser una sal de metal alcalino del monómero de lactama o lactona, tal como caprolactama sódica. Puede haber también otros componentes auxiliares conocidos en la mezcla de polimerización (p. ej., co-iniciadores, catalizadores, co-catalizadores, donantes de electrones, aceleradores, sensibilizadores, auxiliares de procesamiento, agentes de liberación, etc.).

Polimerizaciones con compuestos iniciadores de acoplamiento

25 En la polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de lactama o lactona, la combinación del monómero y catalizador de polimerización produce una especie de monómero catalizado que contiene un átomo con un anión libre de reactivos. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "iniciador de la polimerización por apertura de anillo" puede utilizarse para denotar esta especie de monómero catalizado y la expresión "resto de iniciador de la polimerización por apertura de anillo" puede definirse como un grupo que reacciona con la molécula  
30 de monómero catalizado para cortar el anillo de lactama y comenzar el crecimiento inicial de la cadena polimérica. En una realización, el catalizador de polimerización puede comprender una sal de metal alcalino de la lactama o lactona y el resto de iniciador puede comprender un grupo imida N-sustituido, p. ej. un grupo lactama N-acilo.

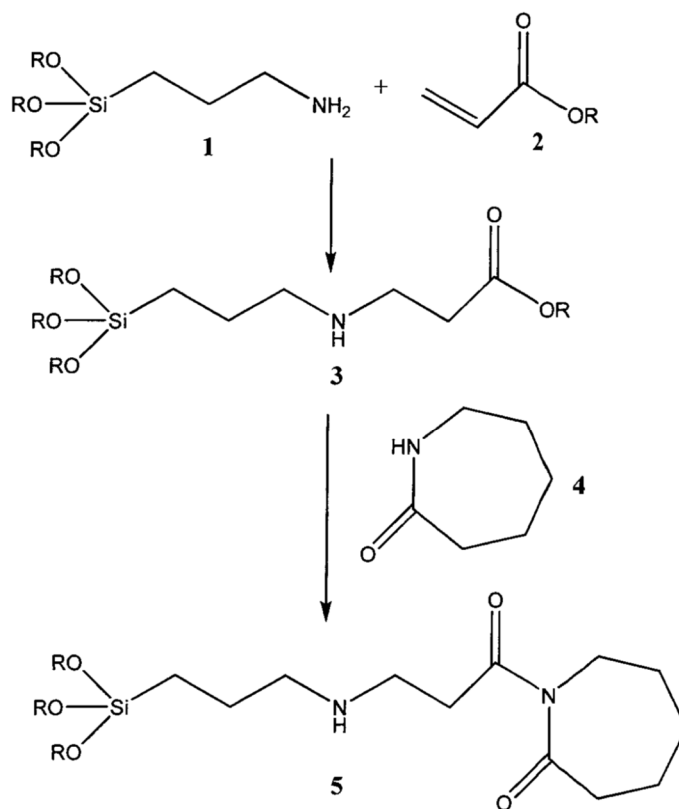
35 Como otro ejemplo, en la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés) de un monómero de olefina cíclica tal como norborneno, ciclopentadieno, ciclooctadieno, deciclopentadieno, etc., el resto "I" del compuesto de Fórmula I anterior puede ser un grupo imida sustituido con una olefina cíclica que se somete a ROMP en condiciones catalíticas con el uso de un catalizador alquilideno de metal pesado tal como el desarrollado por R.R. Schrock o R. Grubbs. En este caso, el resto "I" forma parte de la cadena de polímero.

40 Como ejemplos específicos de compuestos iniciadores del acoplamiento de Fórmula I anterior que son útiles en la polimerización aniónica por apertura de anillo de lactamas, se puede hacer mención de ciertas N-propilsilil-N-acilureas descritas en la patente de EE.UU. N° 4.697.009, que se incorpora a la presente por referencia. En una realización, el compuesto iniciador del acoplamiento puede comprender 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida.

Métodos de obtención de los compuestos iniciadores del acoplamiento

1. Compuestos iniciadores del acoplamiento ilustrativos de Fórmula (I)

45 Los compuestos iniciadores del acoplamiento ilustrativos que tienen la Fórmula (I) anterior pueden prepararse mediante la reacción de un aminoalquiltrialcoxi silano 1 con un compuesto de acrilato de metilo 2 para formar un intermedio 3 con un resto de éster reactivo. Se puede introducir una caprolactama 4 (p. ej., caprolactama sódica) al intermedio 3 para formar el producto iniciador del acoplamiento 5. Un esquema de reacción A ilustrativo que muestra las etapas seleccionadas en la síntesis puede mostrarse como:



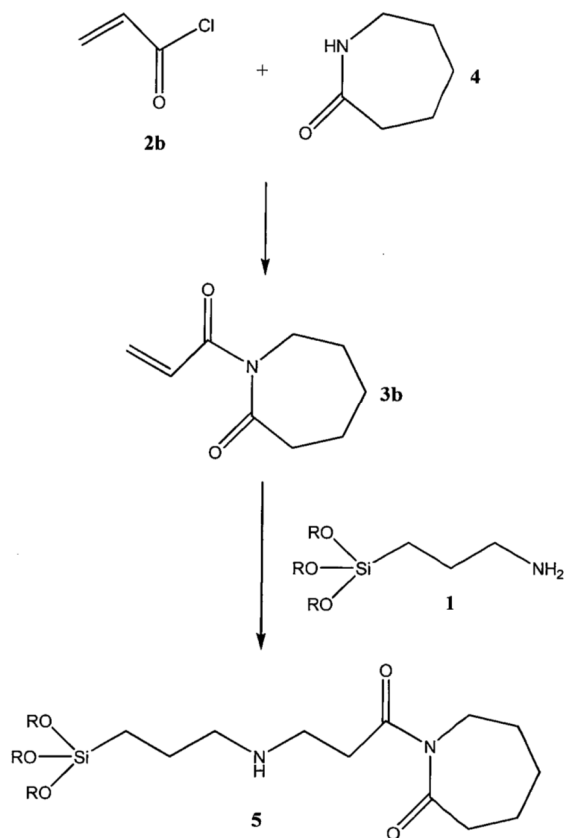
#### Esquema de reacción (A) ilustrativo

En un ejemplo específico de obtención de un compuesto iniciador del acoplamiento (5), 221,4g (1 mol) de 3-aminopropiltriethoxi silano (1) y 86,1g (1 mol) de acrilato de metilo (2) se mezclan en un matraz de 1000ml equipado con un condensador y una barra de agitador magnético a temperatura ambiente. La temperatura de la mezcla después se mantiene a 40-50 °C durante una hora. Seguidamente, se añaden 128,4g (0,95 mol) de caprolactama sódica (4) al producto líquido transparente en el matraz y la temperatura de la mezcla se eleva a aproximadamente 80°C durante aproximadamente dos horas para producir el producto iniciador del acoplamiento (5).

Las realizaciones pueden incluir interrumpir el esquema de reacción ilustrativo A con la formación del intermedio (3) que contiene el precursor de éster al resto de iniciador. Se puede utilizar el intermedio (3) en lugar del producto iniciador del acoplamiento final (5) en revestimientos y composiciones de apresto para un sustrato utilizado como componente reforzador sólido de un material compuesto de polímero. Por ejemplo, el resto que contiene silicio en el intermedio (3) se puede hacer reaccionar con un sustrato de fibra de vidrio para unir el intermedio (3) a la superficie de las fibras. Las fibras revestidas del intermedio (3) entonces se pueden incorporar a una mezcla de monómero que incluye caprolactama (4), que en condiciones de reacción reaccionará con el extremo de éster del intermedio para producir el resto de iniciador del compuesto iniciador del acoplamiento.

Las condiciones de reacción se pueden establecer de manera tal que la caprolactama (4) reaccione con el resto de éster, pero el resto de iniciador que se produce no inicia una reacción de polimerización por apertura de anillo con el monómero que lo rodea. Alternativamente, las condiciones de reacción pueden establecerse de manera tal que tanto el resto de iniciador se forme y se inicie la reacción de polimerización por apertura de anillo. Por ejemplo, la temperatura de la mezcla de las fibras de vidrio revestidas y la solución de monómero se pueden fijar más bajas (p. ej., de aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C) para producir el resto de iniciador sin iniciar la reacción de polimerización y se pueden fijar más altas (p. ej., de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C) o aumentada desde la temperatura más baja, para iniciar la reacción de polimerización.

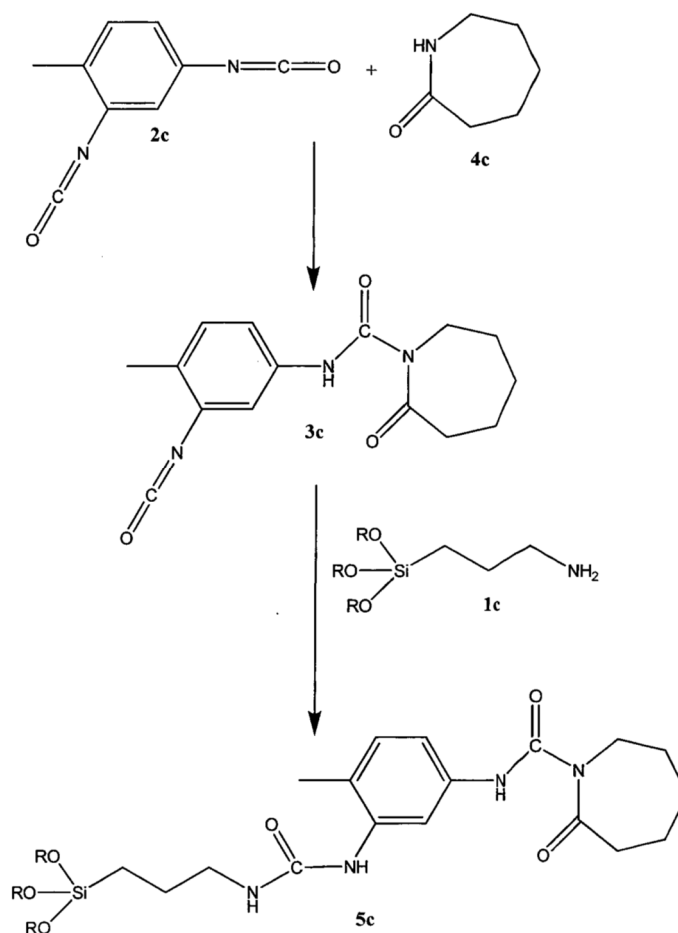
Una vía de síntesis alternativa a la mostrada en el esquema de reacción A anterior primero puede hacer reaccionar la caprolactama (4) con el acrilato de metilo (2) durante aproximadamente una hora. A continuación, se puede añadir el 3-aminopropiltriethoxi silano (1) al producto de reacción viscoso y agitarse durante aproximadamente tres horas a 40-50°C para producir el producto iniciador del acoplamiento (5). Alternativamente, se puede utilizar un compuesto de cloruro de acrilóilo (2b) en lugar del acrilato de metilo (2) para producir que el intermedio de caprolactama (3b) reaccione con el compuesto de silano (1) para producir el producto iniciador del acoplamiento (5), como se muestra en el esquema de reacción B a continuación:



Esquema de reacción (B) ilustrativo

- 5 Las realizaciones adicionales para métodos de obtención de compuestos iniciadores del acoplamiento que tienen Fórmula (I) pueden incluir sustituir a un reactivo que contiene isocianato por un reactivo de acrilato. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un compuesto aromático de diisocianato tal como 2,4-diisocianato de tolueno (2c) con una caprolactama (4c) para producir un intermedio (3c), que reaccione con un reactivo que contiene silicio tal como 3-aminopropiltrialcoxi silano (1c) para producir el producto iniciador del acoplamiento final (5c) como se muestra en el esquema de reacción (C) ilustrativo a continuación:

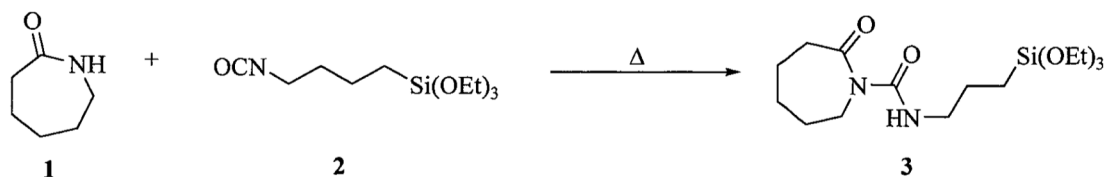




## Esquema de reacción (C) ilustrativo

- En un ejemplo específico de obtención de un compuesto iniciador del acoplamiento 5c, 174,2g (1 mol) de 2,4-diisocianato de tolueno está en solución con 1000mL de 1,4-dioxano en un matraz de 2000mL equipado con un condensador y una barra de agitador magnético. Se añaden 113,2g (1 mol) de caprolactama a la solución y la temperatura se eleva a 100°C y se mantiene allí durante 4 horas. La solución después se enfría a temperatura ambiente en un baño de agua y se añaden lentamente 221,4g (1 mol) de 3-aminopropiltrietoxi silano mientras la temperatura de la solución se mantiene por debajo de 50°C. Después de 30 minutos, se aísla el producto iniciador del acoplamiento sólido evaporando el dioxano.
- Mientras que el ejemplo específico anterior utiliza 2,4-diisocianato de tolueno, se pueden utilizar otros isocianatos en lugar de (o además de) este reactivo. Por ejemplo, se pueden utilizar isocianatos que tienen alofanato, biureto y/o grupos funcionales uretadiona, entre otros grupos funcionales. También, se contemplan variaciones en los tiempos, temperaturas y disolventes que se utilizan en el ejemplo específico. Por ejemplo, se puede utilizar piridina en lugar de dioxano como disolvente.
- 2a. Compuestos iniciadores del acoplamiento ilustrativos de Fórmula (II)
- Los compuestos iniciadores del acoplamiento que tienen la Fórmula (II) anterior pueden prepararse de acuerdo con el proceso establecido en la patente de EE.UU. N° 4.697.009 incorporada con anterioridad. Por ejemplo, los compuestos iniciadores del acoplamiento pueden prepararse mezclando en un disolvente aprótico, polar, orgánico tal como *N,N*-dimetilformamida cantidades equimolares de un isocianato alcalino (p. ej. isocianato de sodio o isocianato de potasio), un 3-halopropil silano (p. ej. 3-cloropropiltrietoxisilano) y caprolactama y haciendo reaccionar los ingredientes entre sí a temperatura elevada. Al final de la reacción y enfriado de la mezcla a temperatura ambiente, el haluro alcalino precipitado puede separarse por filtración y se puede eliminar el disolvente del filtrado para obtener el compuesto deseado de isocianato bloqueado. Alternativamente, los compuestos iniciadores del acoplamiento pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente Internacional N° WO 2006/012957, que se incorpora a la presente por referencia.
- En otra realización, el iniciador del acoplamiento, 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida puede

prepararse de acuerdo con el siguiente esquema de reacción A':

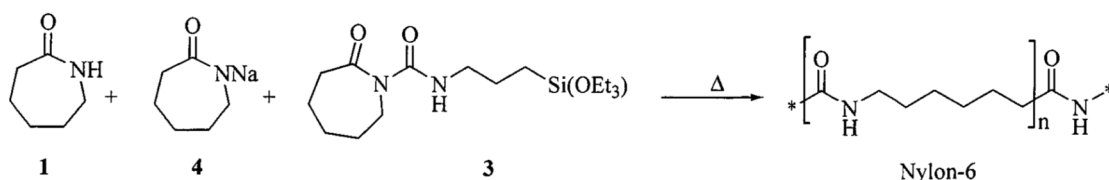


(A')

5 Se pueden mezclar 1,1 eq. de caprolactama 1 con 1,0 eq. de 3-isocianatopropiltriethoxisilano 2 y la mezcla se calienta a 80-100°C hasta completar la reacción y formar 2-oxo-N-(3-(triethoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida 3. El progreso de la reacción puede medirse por FT-IR, donde debe observarse la desaparición del pico del isocianato a 2300 cm<sup>-1</sup>. La reacción se puede hacer funcionar sola o en solución, con 1,4-dioxano como disolvente.

Se puede utilizar el catalizador de organoestaño (p. ej., dilaurato de dibutilestaño) para mejorar significativamente la velocidad de reacción.

10 En una realización, se puede utilizar un compuesto activador del acoplamiento de la invención como el único iniciador en una reacción de polimerización aniónica por apertura de anillo o se puede utilizar en combinación con otros compuestos iniciadores conocidos. Por ejemplo, el compuesto 3 anterior puede utilizarse como iniciador en la extrusión reactiva del Nilón-6 de acuerdo con el siguiente esquema de reacción B':

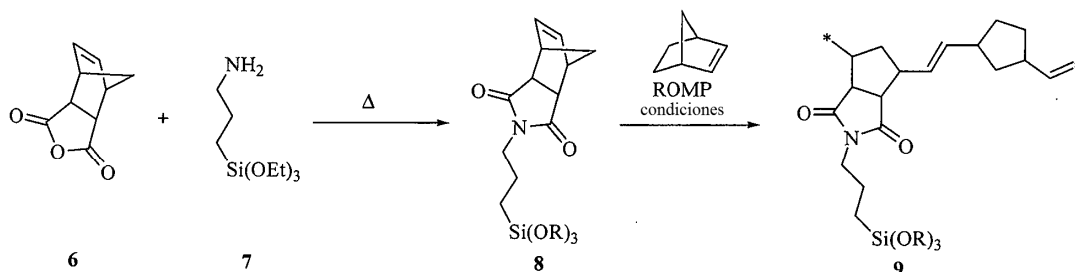


(B')

15 En la reacción anterior, se puede mezclar 97,5% en peso de caprolactama 1 con 1,5% en peso de la caprolactama sódica 4 del catalizador de polimerización y 1,0% en peso de 2-oxo-N-(3-(triethoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida 3. La mezcla se puede alimentar en un extrusor de doble husillo con perfil de temperatura de 80-205°C a la velocidad del husillo de 78 min<sup>-1</sup> a una torsión de 4,8-9,6 MPa para lograr la polimerización por apertura de anillo y obtener Nilón-6.

Alternativamente, se pueden lograr los mismos resultados llevando a cabo la reacción en un vaso de precipitación en lugar de utilizar el proceso de extrusión reactiva.

En otra realización, un compuesto iniciador del acoplamiento puede participar en una reacción ROMP tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción C':



(C')

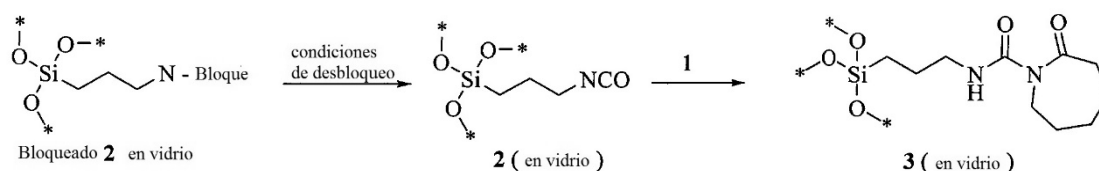
25 En este caso, se puede hacer reaccionar un anhídrido 6 maleico sustituido con norborneno con γ-aminopropiltriethoxisilano 7 para proporcionar un compuesto activador del acoplamiento de imida sustituida 8. El compuesto iniciador del acoplamiento 8 después puede someterse a polimerización por metátesis con apertura de anillo (típicamente en condiciones catalíticas usando catalizadores de alquilideno de molibdeno, rodio o renio tales como los desarrollados por Grubbs o Schrock).

30

Se pueden utilizar monómeros tales como ciclopentadieno, ciclooctadieno, dicitopentadieno, norborneno u otros monómeros adecuados para ROMP para producir polímeros tales como los ilustrados por el compuesto 9.

Los compuestos iniciadores del acoplamiento pueden estar unidos a un sustrato inorgánico. El sustrato inorgánico puede comprender una pluralidad de fibras de vidrio en donde al menos una fibra de vidrio está al menos parcialmente revestida con el residuo de una composición de apresto que comprende el compuesto iniciador del acoplamiento. Como se describe anteriormente, el resto de acoplamiento de silicio S del compuesto iniciador del acoplamiento que está incluido en la composición de apresto revestida puede unirse covalentemente a la fibra de vidrio cuando la composición se reviste y se seca sobre el sustrato de vidrio, de esa manera sujetando firmemente el compuesto iniciador del acoplamiento al sustrato de vidrio.

- 10 Algunas realizaciones de fibras de vidrio pueden utilizarse para reforzar resinas de poliamida. Las resinas de poliamida reforzadas con fibras de vidrio de acuerdo con la invención pueden incluir *Nilón 6*, *Nilón 6:6*, *Nilón 6:12*, *Nilón 4:6*, *Nilón 6:10*, *Nilón 12*, poliamida 6T (tereftalamida de polioxametileno), poliamida 6I (isofaltalamida de polioxametileno) o mezclas de los mismos entre otras resinas de poliamida. En una realización, el resto "I" del compuesto iniciador del acoplamiento en la Fórmula (II) anterior puede incluir un precursor bloqueado del resto de iniciador activo, p. ej. un isocianato bloqueado. En estas realizaciones, el compuesto precursor puede estar revestido sobre el sustrato de vidrio y la forma activa del iniciador puede estar generada *in situ* en la superficie de un sustrato de vidrio cuando se expone a condiciones de desbloqueo. Este proceso puede ilustrarse por el esquema de reacción D' a continuación:



- 20 (D')

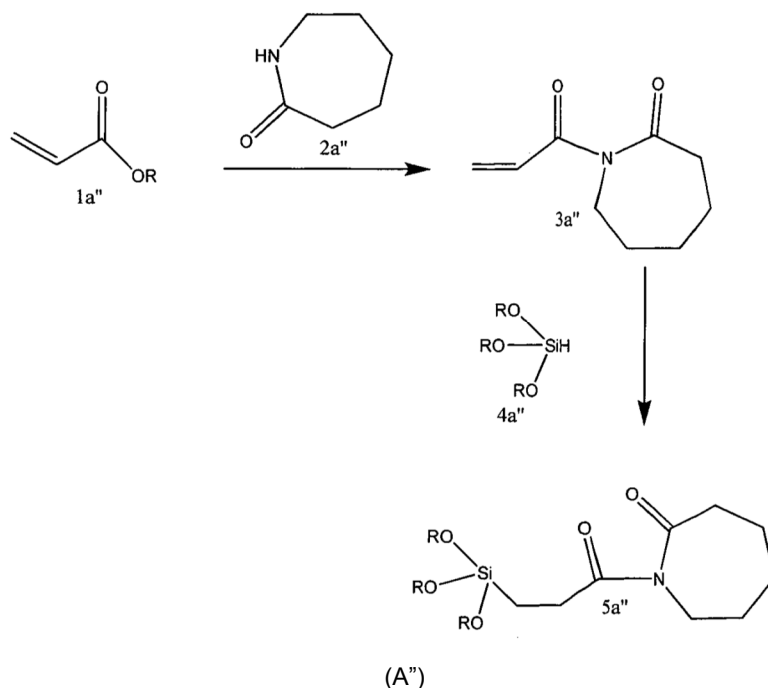
El grupo isocianato bloqueado puede obtenerse haciendo reaccionar el grupo isocianato del compuesto 2 en el esquema de reacción A' anterior con un compuesto que hace que el grupo isocianato no sea reactivo. Un agente bloqueante adecuado para el grupo isocianato puede determinarse por su capacidad para evitar que el isocianato bloqueado reaccione hasta que se alcanza una temperatura deseada.

- 25 Los ejemplos de compuestos que pueden ser agentes bloqueantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanona oxima, lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama y pirazoles. Los compuestos de organosilicio con un grupo isocianato bloqueado se describen en la Publicación de Patente de EE.UU. 2007/0123644, que se incorpora a la presente por referencia a todos los fines. Cuando se calientan o en otras condiciones de desbloqueo, estos isocianatos bloqueados se descomponen a isocianato libre y las especies bloqueantes. Las temperaturas de desbloqueo dependen de los grupos de bloqueo y típicamente están en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 200°C. El isocianato bloqueado puede incluirse como componente de la composición de apresto utilizada para aprestar fibras de vidrio y puede aplicarse a fibras de vidrio de la manera descrita anteriormente para formar la entidad identificada como "bloqueado 2 en vidrio" en el esquema de reacción D' anterior.

- 35 Cuando las fibras de vidrio con el compuesto de isocianato bloqueado se exponen a condiciones de desbloqueo, p. ej. temperaturas elevadas durante la extrusión reactiva de una resina reforzada con vidrio, el grupo isocianato puede desbloquearse para formar el compuesto de isocianato activo 2 químicamente unido a la superficie de vidrio. Una vez desbloqueado, el grupo isocianato está disponible para reaccionar con el monómero de caprolactama 1 en el esquema de reacción A' anterior, de esa manera formando el compuesto iniciador del acoplamiento 3 unido a la superficie de vidrio. El compuesto iniciador del acoplamiento puede entonces entrar en la reacción de polimerización *in situ* sobre la superficie de las fibras de vidrio. Si el isocianato está bloqueado con un monómero en la reacción de polimerización; p. ej. cuando el isocianato está bloqueado por caprolactama en la polimerización aniónica por apertura de anillo de caprolactama, el isocianato bloqueado puede no necesitar disociarse al isocianato libre para facilitar la reacción de polimerización por apertura de anillo.

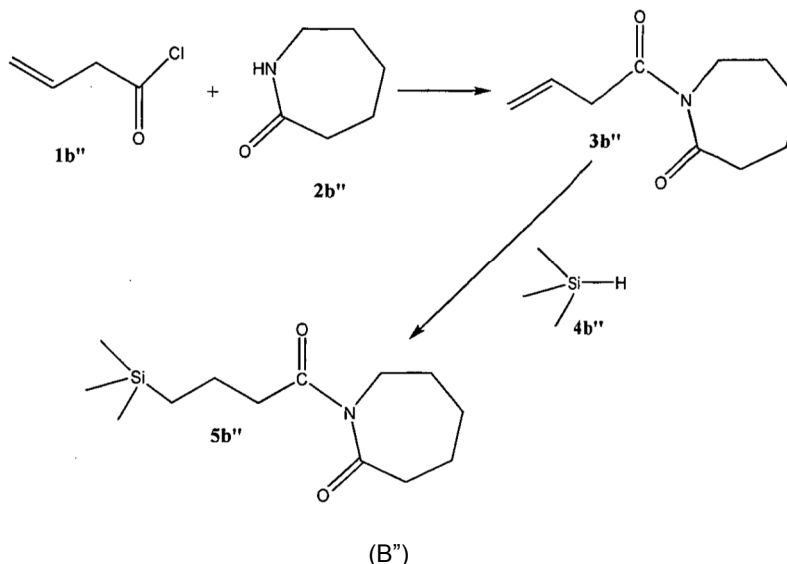
- 45 2b. Compuestos iniciadores del acoplamiento ilustrativos adicionales de Fórmula (II)

Los métodos adicionales de obtención de compuestos iniciadores del acoplamiento de Fórmula (II) pueden incluir la sililación de un intermedio que contiene caprolactama como se muestra en el esquema de reacción A' a continuación:



5 En el esquema de reacción A'', se hace reaccionar un acrilato de metilo (1a'') con caprolactama (2a'') para producir el intermedio que contiene caprolactama (3a''). El intermedio (3a'') después se sililó directamente con alcoxisilano (4a'') para producir el compuesto final iniciador del acoplamiento (5a''). En el producto de reacción iniciador del acoplamiento (5a''), el resto que contiene silano es un grupo tri-alcoxisilano, el resto de recubrimiento es un grupo etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) y el resto de iniciador es un grupo caprolactama que puede someterse a una reacción de polimerización por apertura de anillo en condiciones de polimerización.

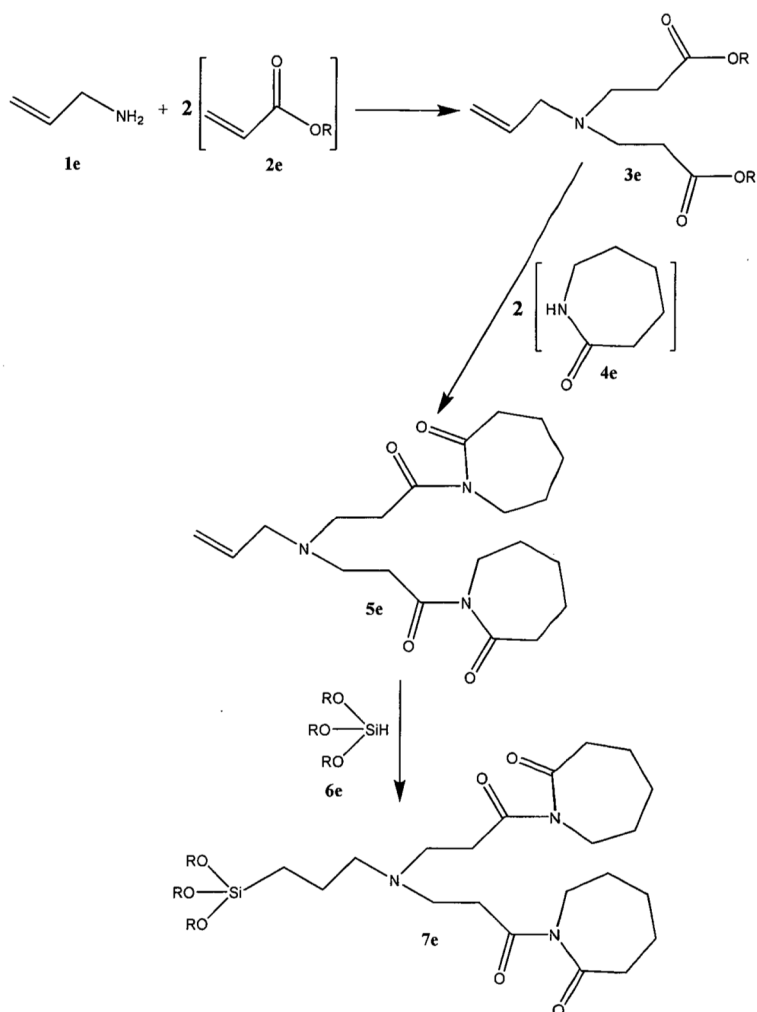
10 Otro esquema de reacción ilustrativo B'' crea un intermedio de caprolactama de un precursor de partida de cloruro de alioilo, como se muestra a continuación:



15 En el esquema de reacción ilustrativo (B''), se hace reaccionar a un cloruro de alilo (1b'') con caprolactama (2b'') en una solución de piridina para producir el intermedio que contiene caprolactama (3b''). El intermedio después se silila directamente con el compuesto de silano (4b'') para producir el compuesto iniciador del acoplamiento (5b''), con un resto enlazante de propileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

### 3. Compuestos iniciadores del acoplamiento ilustrativos de la Fórmula (III)

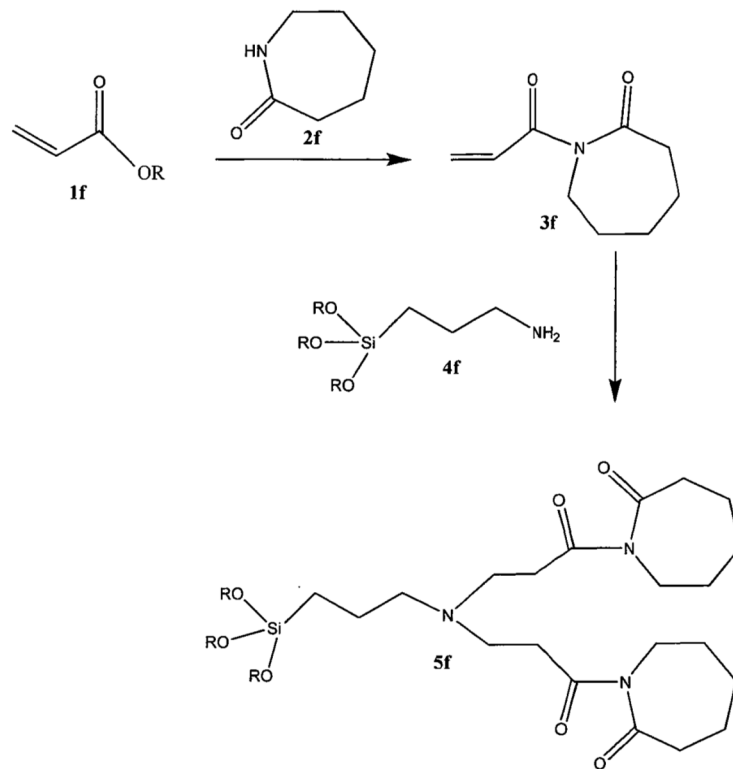
Ejemplos de compuestos iniciadores del acoplamiento de la Fórmula (III) incluyen los productos de una síntesis de aducto de Micheal doble, tal como la descrita en el esquema de reacción E ilustrativo a continuación:



## Esquema de reacción (E) ilustrativo

5 En el esquema de reacción E ilustrativo, un compuesto iniciador del acoplamiento con dos sitios iniciadores se sintetiza empezando con una alquilamina insaturada (1e) y un compuesto de acrilato de metilo (2e) para producir un primer compuesto intermedio (3e). Se hace reaccionar el compuesto intermedio (3e) con caprolactama (4e) para producir un segundo compuesto intermedio (5e) que tiene dos restos de iniciadores para ROMP. Se hace reaccionar el segundo compuesto intermedio (5e) con un compuesto de silano trialcoxi (6e) para formar el resto de acoplamiento que contiene silicio en el compuesto final iniciador del acoplamiento (7e).

10 Alternativamente, los compuestos iniciadores del acoplamiento de Fórmula (III) se pueden obtener primero formando intermedios que contienen los restos de iniciadores (3f) de un compuesto de acrilato de metilo (1f) y una caprolactama (2f). Los intermedios (3f) a continuación se pueden hacer reaccionar con un donante de Micheal que contiene silicio (4f) para producir el compuesto final iniciador del acoplamiento (5f). El esquema de reacción F ilustrativo resume este proceso de obtención de compuestos iniciadores del acoplamiento de iniciador dual de la Fórmula (III):

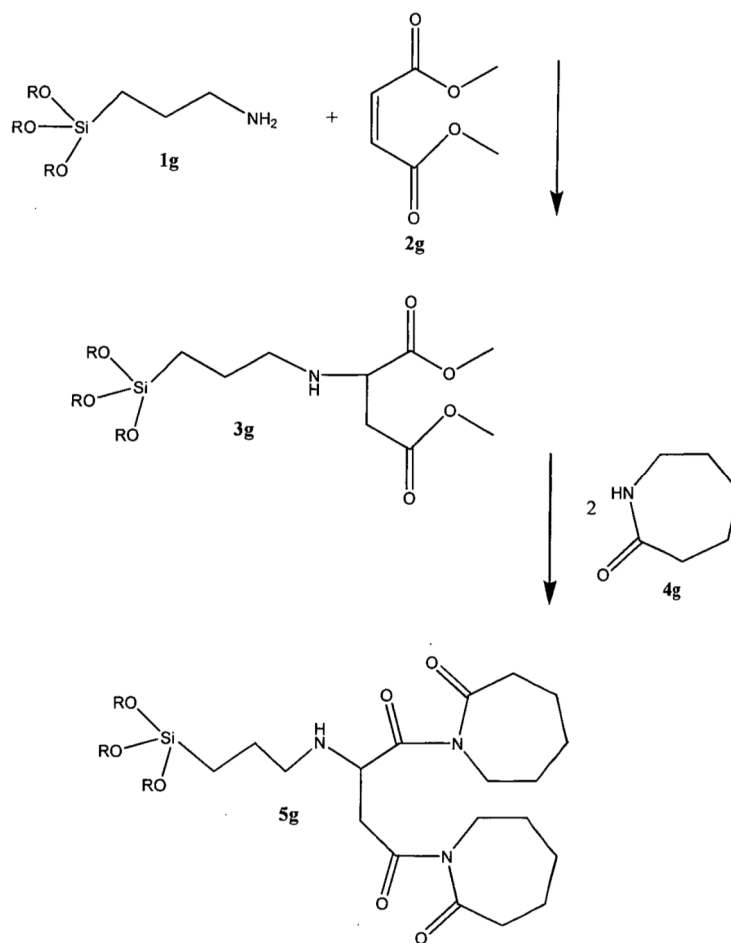


#### Esquema de reacción (F) ilustrativo

En el esquema de reacción F ilustrativo, el donante de Michael que contiene silicio (4f) es un amino silano. Los donantes de Michael también pueden incluir alilaminas y mercapto silanos, entre otros.

- 5 En otra vía de síntesis alternativa, los compuestos iniciadores del acoplamiento de Fórmula (III) se pueden preparar haciendo reaccionar un donante de Michael que contiene silicio (1g) con otro reactivo (2g) que incluye al menos dos sitios reactivos para la adición de caprolactamas (4g). Los reactivos de partida reaccionan para formar un primer intermedio (3g) que incluye el resto de acoplamiento que contiene silicio y al menos dos sitios reactivos para caprolactama (4g). El intermedio (3g) se hace reaccionar con la caprolactama (4g) para obtener el compuesto final iniciador del acoplamiento (5g) que tiene dos restos de iniciadores de polimerización.
- 10

El esquema de reacción G ilustrativo a continuación resume esta vía de síntesis alternativa con maleato de dimetilo que se utiliza como reactivo de partida (2g):



Esquema de reacción (G) ilustrativo

Composiciones de apresto y materiales compuestos de fibra que incluyen compuestos iniciadores del acoplamiento

5 Las composiciones de apresto pueden prepararse añadiendo compuestos iniciadores del acoplamiento al agua y/u otros disolventes adecuados para formar una solución. La composición de apresto también puede incluir otros componentes de composición de apresto, tales como polímeros que forman películas, lubricantes, desespumantes, biocidas y silanos, entre otros componentes. La composición de apresto debería contener una cantidad de uno o más compuestos iniciadores del acoplamiento suficientes para lograr la participación deseada en la polimerización por apertura de anillo. La concentración total de los compuestos iniciadores del acoplamiento y otros componentes en la composición de apresto puede ajustarse en un amplio intervalo de acuerdo con los medios de aplicación que se van a usar, el carácter del material reforzador inorgánico que se va a aprestar y el uso previsto del material reforzador inorgánico aprestado, entre otras consideraciones. En una realización, la composición de apresto puede contener aproximadamente 5% en peso del compuesto iniciador del acoplamiento. Los componentes pueden añadirse secuencialmente o pueden diluirse previamente antes de que se combinen para formar la composición de apresto.

15 La composición de apresto puede aplicarse al sustrato inorgánico mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, la composición de apresto puede aplicarse a fibras de vidrio sacadas de un cabezal usando un aplicador de rodillo de contacto. Otras maneras de aplicar la composición de apresto pueden incluir poner en contacto las fibras de vidrio con otros aplicadores dinámicos o estáticos, tales como un aplicador de cinta, pulverización y/o inmersión, entre otros métodos de aplicación.

20 Alternativamente, el compuesto iniciador del acoplamiento puede añadirse al aglutinante utilizado en el proceso de formación de esterillas tejidas y no tejidas.

25 Después de que se ha aplicado la composición de apresto, las fibras pueden recogerse en mechas o pueden cortarse para formar hebras cortadas. Las mechas de hebras aprestadas continuas pueden utilizarse en algunas aplicaciones, p. ej. en termoplásticos de fibra larga o las mechas pueden combinarse y cortarse después a una longitud deseada. La longitud y el diámetro de las fibras de vidrio cortadas que se utilizan para reforzar resinas de

poliamida se pueden determinar por diversos factores tales como, pero no limitados a, la facilidad de manipulación cuando las fibras de vidrio se funden y amasan con una resina de poliamida, el efecto reforzador de las fibras de vidrio, la capacidad de dispersión de la fibra de vidrio, el tipo de resina de poliamida en el que la fibra de vidrio cortada se utilizará para reforzar y el uso previsto de un artículo de resina de poliamida reforzado con vidrio. En algunas realizaciones, la longitud de la hebra de fibra de vidrio cortada puede oscilar de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 50 mm. Por ejemplo, las fibras de vidrio cortadas utilizadas para reforzar el Nilón-6 pueden tener una longitud de hebra de aproximadamente 6 mm. Después de que se han cortado las hebras de fibra, a continuación pueden secarse hasta que el nivel de humedad de las fibras sea suficientemente bajo, p. ej. por debajo de aproximadamente el 0,1%.

Los ejemplos de fibras de vidrio que pueden utilizarse incluyen, sin limitación, fibras preparadas de composiciones de vidrio fibrizables tales como "vidrio-E", "vidrio-A", "vidrio-C", "vidrio-S", "vidrio-ECR" (vidrio resistente a la corrosión), "vidrio-T" y derivados libres de boro y/o flúor de los mismos. Las formulaciones ilustrativas de fibras de vidrio se describen en K. Lowenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers* (Tercera Edición de 1993), que se incorpora a la presente por referencia a todos los fines.

Los compuestos iniciadores del acoplamiento pueden utilizarse en materiales de resina reforzados. Los procesos de obtención de estos materiales de resina reforzados pueden incluir aplicar una composición de apresto con uno o más compuestos iniciadores del acoplamiento a un sustrato de vidrio. El sustrato de vidrio aprestado se puede mezclar con un monómero de lactama y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización y la mezcla puede exponerse a condiciones que sean suficientes para provocar una polimerización aniónica por apertura de anillo *in situ* del monómero de lactama, formando de esa manera una matriz de polímero/vidrio en la que el sustrato de vidrio se injerta al polímero de poliamida. La polimerización se denomina como "*in situ*" porque el polímero se forma directamente sobre la superficie del sustrato de vidrio, en lugar de primero formarse y después revestirse en la superficie de vidrio. Como resultado, el acoplamiento del componente de vidrio y el componente de polímero del material compuesto se mejora substancialmente con respecto a las resinas convencionales reforzadas con vidrio.

Los materiales de resina reforzados de la invención pueden producirse usando procedimientos de procesamiento tales como la extrusión reactiva, moldeo por transferencia de resina, pultrusión y moldeo por inyección de reacción. El Ejemplo 1 a continuación ilustra la producción de poliamida-6 reforzada con vidrio usando el proceso de la invención en un proceso de extrusión reactiva y para fines comparativos, el Ejemplo 2 a continuación ilustra la producción de una poliamida-6 reforzada con vidrio usando un proceso de extrusión reactiva convencional:

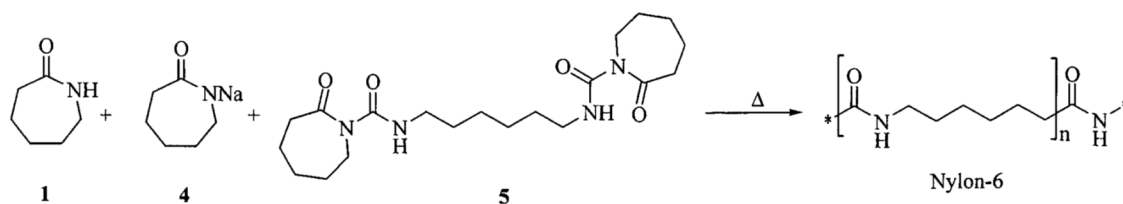
#### Ejemplo 1

Las hebras de fibra cortadas aprestadas con una composición de apresto que comprende 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida (compuesto 3 en el esquema de reacción A' anterior) pueden alimentarse en un extrusor como se describe anteriormente. Una mezcla de monómero que comprende monómero de caprolactama 1 y catalizador de caprolactama sódica 4, como se muestra en el esquema de reacción B' anterior, también pueden alimentarse en el extrusor para mezclarse y calentarse con las fibras de vidrio aprestadas. Las condiciones de procesamiento dentro del extrusor inician y llevan a cabo una polimerización aniónica por apertura de anillo de la caprolactama 1 de acuerdo con el esquema de reacción B' y las hebras del Nilón-6 reforzadas con vidrio resultantes pueden extruirse a través de la boquilla del extrusor. Una hebra de muestra del Nilón-6 reforzado con vidrio puede romperse bajo tensión. El punto de ruptura puede analizarse con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para mostrar el acoplamiento destacado del vidrio y del polímero en el material compuesto proporcionado por la presente invención.

#### Ejemplo 2

Las hebras de fibras de vidrio cortadas pueden aprestarse con una composición de apresto convencional que comprende 0-30% en peso de  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano u otro agente de acoplamiento de silano adecuado, 20-70% en peso de una emulsión de poliuretano o una mezcla adecuada de emulsiones y 10-50% en peso de un lubricante o mezcla de lubricantes y 0-50% en peso de cualquier otro aditivo preferido o requerido. Las fibras aprestadas cortadas pueden alimentarse en el mismo extrusor utilizado en el Ejemplo 1 anterior. En referencia al esquema de reacción H a continuación, la mezcla de monómero que comprende monómero de caprolactama 1, catalizador de caprolactama sódica 4 y un activador comercialmente disponible 5 pueden alimentarse en el extrusor, de esa manera mezclando y calentando la mezcla con las fibras de vidrio aprestadas. Las condiciones de procesamiento dentro del extrusor inician y llevan a cabo una polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de caprolactama 1 dentro del extrusor de acuerdo con el esquema de reacción H a continuación:





5 Las hebras del Nilón-6 resultante pueden entonces obtenerse de la boquilla del extrusor y se puede realizar un análisis del punto de ruptura de una hebra rota para mostrar únicamente el acoplamiento promedio entre el vidrio y la matriz de polímero. La comparación entre los productos de los Ejemplos 1 y 2 claramente demuestra los resultados superiores e inesperados que se logran por la presente invención.

10 En otra realización, los sustratos pueden utilizarse en un proceso de moldeo por transferencia de resina. Por ejemplo, las fibras de vidrio pueden dispersarse en un molde cerrado y una mezcla que comprende monómero de lactama y un catalizador de polimerización puede transferirse al molde para formar una mezcla de polimerización. Las paredes del moldeo pueden calentarse a una temperatura suficiente para causar una polimerización por apertura de anillo del monómero y dar como resultado la formación del material de resina reforzado con vidrio en la forma del molde. El molde entonces puede abrirse para proporcionar un artículo de resina conformado reforzado con vidrio.

15 En otra realización, los compuestos iniciadores del acoplamiento y métodos descritos pueden utilizarse para simplificar la preparación de laminados de tela tejida y no tejida con el uso del moldeo por transferencia de resina asistido por vacío. Estos materiales pueden utilizarse para obtener materiales compuestos de alta calidad para aplicaciones tales como palas de turbinas de viento, partes automotrices o de avión y depósitos bajo presión reforzados. Los procesos actuales típicamente utilizan una aplicación de dos componentes en donde una primera mezcla fundida que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización y una segunda mezcla  
20 fundida que comprende monómero de lactama y compuesto activador están mezclados separadamente con fibras de vidrio que contienen apresto convencional. En un proceso de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío, una mezcla que contiene un monómero de lactama y catalizador de polimerización pueden utilizarse para cubrir fibras de vidrio que contienen los presentes compuestos iniciadores del acoplamiento.

25 En otra realización, los procesos pueden incluir el uso de sustratos aprestados en un proceso de pultrusión. Por ejemplo, las fibras de vidrio que contienen uno o más de los presentes compuestos iniciadores del acoplamiento pueden sacarse de una nasa a través de un baño que comprende una composición de monómero de lactama y catalizador de polimerización para impregnar las fibras. Las fibras de vidrio impregnadas después pueden entrar en una boquilla calentada que ha sido mecanizada para la forma final del artículo que se va a producir. Mientras que las fibras de vidrio impregnadas se sacan a través de la boquilla, el calor provoca la polimerización del monómero de  
30 lactama y la formación de la resina reforzada con vidrio, que sale de la boquilla en la forma deseada. La resina conformada puede entonces cortarse a la longitud deseada.

35 En aún otras realizaciones, los procesos pueden incluir el uso de sustratos que contienen los presentes compuestos iniciadores del acoplamiento en un proceso de moldeo por inyección de reacción. Por ejemplo, las fibras de vidrio aprestadas con uno o más compuestos iniciadores del acoplamiento pueden dispersarse en una composición líquida que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización. A continuación, la composición líquida puede inyectarse en un molde y calentarse para provocar la polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de lactama. Después de que se ha completado la polimerización, puede sacarse del molde la resina formada reforzada con vidrio.

40 Un experto en la técnica fácilmente puede verificar las características esenciales de la presente invención a partir de la descripción que antecede y sin alejarse del espíritu y alcance de la misma, puede hacer diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones.

45 Habiéndose descrito varias realizaciones, el experto en la técnica reconocerá que se pueden utilizar diversas modificaciones, interpretaciones alternativas y equivalentes sin alejarse del espíritu de la invención. Además, no se han descrito una cantidad de procesos y elementos bien conocidos para evitar complicar innecesariamente la presente invención. Por lo tanto, la descripción anterior no debe considerarse como limitativa del alcance de la invención.

50 Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor interviniente, al décimo de la unidad del límite más bajo salvo que el contexto claramente indique lo contrario, entre los límites más altos y más bajos de ese intervalo, también se describe específicamente. Está incluido cada intervalo más pequeño entre cualquier valor indicado o valor interviniente en un intervalo indicado y cualquier otro valor indicado o interviniente en ese intervalo indicado.

5 Los límites más bajos y más altos de estos intervalos más pequeños pueden estar independientemente incluidos o excluidos en el intervalo y cada intervalo donde alguno, ninguno o ambos límites están incluidos en los intervalos más pequeños también está incluido dentro de la invención, sujeto a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos de los límites, los intervalos que excluyen a alguno o ambos de aquellos límites incluidos también están incluidos.

Como se emplea en la presente memoria y en la reivindicaciones anexas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes plurales salvo que el contexto claramente indique lo contrario.

10 Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un proceso" incluye una pluralidad de dichos procesos y la referencia al "compuesto iniciador del acoplamiento" incluye la referencia a uno o más compuestos iniciadores del acoplamiento y equivalentes de los mismos conocidos por el experto en la técnica y así sucesivamente.

15 También, las palabras "comprende", "que comprende", "incluyen", "que incluye" e "incluye" cuando se emplean en la presente descripción y en las siguientes reivindicaciones pretenden especificar la presencia de características, números enteros, componentes o etapas indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, componentes, etapas, actos o grupos.

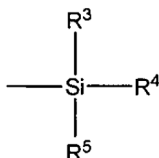
**REIVINDICACIONES**

1. Un compuesto iniciador del acoplamiento que tiene la fórmula:



en donde n es un número entero que tiene un valor de 2;

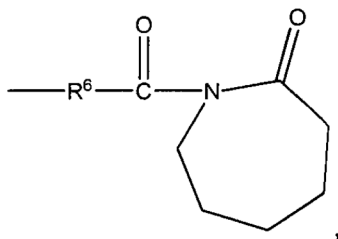
5 S es un resto de acoplamiento que contiene silicio a través del cual el compuesto iniciador del acoplamiento se une a una superficie de sustrato que comprende una superficie de fibra de vidrio, el resto de acoplamiento que contiene silicio (S) comprende:



10 en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo alquil-cíclico.

X es un resto enlazante para unir el resto S con el uno o más restos I, siendo dicho resto enlazante un grupo alquil-, aril- y alquil-aril-; y

15 (I)<sub>n</sub> es uno o más restos de iniciadores de polimerización, en donde cada uno de los restos de iniciadores son capaces de iniciar una polimerización de un monómero en condiciones de polimerización, siendo dicho resto de iniciador de la polimerización un resto de iniciador de la polimerización por apertura de anillo que participa en la polimerización aniónica por apertura de anillo, polimerización catiónica por apertura de anillo y polimerización por metátesis con apertura de anillo y en donde cada uno de los restos de iniciadores pueden ser iguales o diferentes, y dichos iniciadores de polimerización I son anillos organo-cíclicos que pueden ser iguales o diferentes, en donde los anillos organo-cíclicos comprenden:



20 en donde R<sup>6</sup> comprende una unión covalente, un grupo alquilo, un grupo amino o un grupo aromático.

2. El compuesto iniciador del acoplamiento de la reivindicación 1, en donde cada R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente comprende un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

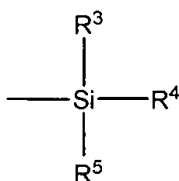
25 3. El compuesto iniciador del acoplamiento de la reivindicación 1, en donde el uno o más restos de iniciadores inician una reacción de polimerización por apertura de anillo in situ con el monómero en la presencia de un catalizador de polimerización.

4. Un compuesto iniciador del acoplamiento que comprende:



en donde

30 S es un resto de acoplamiento que contiene silicio a través del cual el compuesto iniciador del acoplamiento se une a una superficie de sustrato que comprende una superficie de fibra de vidrio, dicho resto de acoplamiento que contiene silicio (S) comprende:

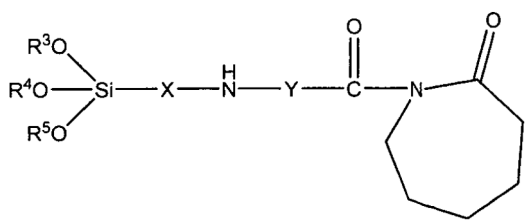


en donde  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo alquil-cíclico, y,

5 X e Y son restos enlazantes para unir el resto S con el resto I, dichos restos enlazantes (X) e (Y) están separados por un grupo que contiene nitrógeno y los restos enlazantes (X) e (Y) son iguales o diferentes y se seleccionan de un grupo alquil-, aril- y alquil-aril-, y

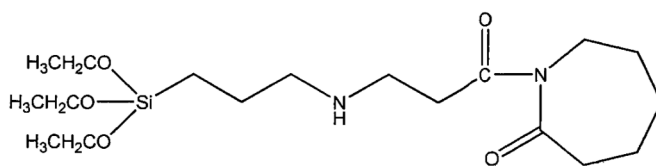
10 I es un resto de iniciador de la polimerización, en donde el resto de iniciador es capaz de iniciar una polimerización de un monómero en condiciones de polimerización, siendo dicho resto de iniciador de la polimerización un resto de iniciador de la polimerización por apertura de anillo que participa en la polimerización aniónica por apertura de anillo, polimerización catiónica por apertura de anillo y polimerización por metátesis con apertura de anillo.

5. El compuesto iniciador del acoplamiento de la reivindicación 4, en donde el compuesto iniciador del acoplamiento comprende:

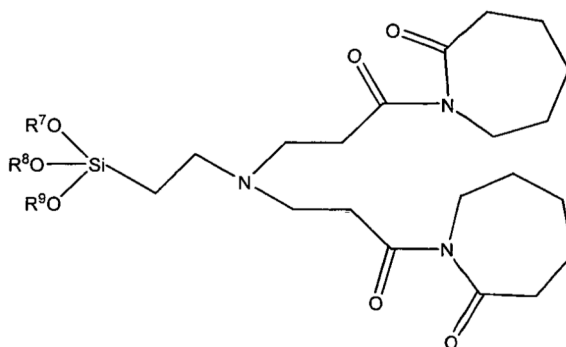


15 en donde  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo alquil-cíclico.

6. El compuesto iniciador del acoplamiento de la reivindicación 5, en donde el compuesto iniciador del acoplamiento se selecciona del grupo que consiste en:



20 7. El compuesto iniciador del acoplamiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto iniciador del acoplamiento comprende:



en donde  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo alquil-cíclico.