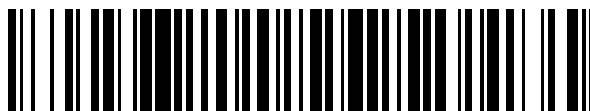


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 164**

51 Int. Cl.:

C08F 220/42 (2006.01)

C08F 220/46 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

B32B 5/18 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011** **E 11730622 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 2611857**

54 Título: **Espumas de PMI con propiedades mecánicas mejoradas, en particular con un alargamiento de rotura incrementado**

30 Prioridad:

31.08.2010 DE 102010040010

06.09.2010 DE 102010040286

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

18.12.2014

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)

Kirschenallee 45

64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

BERNHARD, KAY;

HEMPLER, MATHIAS;

GEYER, WERNER;

BARTHEL, THOMAS y

JAHN, TORSTEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 164 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

Espumas de PMI con propiedades mecánicas mejoradas, en particular con un alargamiento de rotura incrementado

Sector de la invención

La invención se refiere a composiciones para la producción de espumas de polimetacrilimida (espumas PMI) con propiedades mecánicas particularmente buenas, en particular con un alargamiento de rotura particularmente ventajoso. La invención se refiere, además de ello, a procedimientos para la producción, elaboración y aplicación de estas espumas. En particular, la invención se refiere a nuevos materiales, cuya tendencia a la formación de grietas está claramente reducida frente al estado conocido de la técnica. Esto es equivalente a un alargamiento de rotura más elevado con respecto al estado conocido de la técnica.

Estado conocido de la técnica

Espumas PMI, p. ej. ROHACELL® de la razón social Evonik Röhm, se emplean como espuma estructural en materiales compuestos y, para ello, se elaboran junto con capas de cubrición consistentes en fibras, la mayoría de las veces fibras de carbono o bien de vidrio, y resinas. La estructura de los materiales compuestos tiene lugar a menudo a temperaturas de 180°C, mientras que la pieza componente también debe emplearse a temperaturas de -55°C. Debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica (CTE) de la capa de cubrición y de las espumas de PMI se forman durante el enfriamiento grietas en el núcleo, lo cual representa un criterio de exclusión para el empleo de las espumas de PMI en piezas componentes de este tipo. Habitualmente, no se superan correspondientes ensayos de la industria aeronaval. Con ello, en la industria de procesamiento tal como la industria aeronaval y aeroespacial, pero también en el caso de fabricantes de vehículos de carretera o sobre carriles, existe un gran interés en materiales de espuma con un alargamiento de rotura mejorado.

Las espumas de PMI son ya conocidas desde hace tiempo. Bajo el nombre comercial ROHACELL® estas espumas encuentran muchas aplicaciones, en particular en el sector de los materiales estratificados (laminados, materiales compuestos, cuerpos compuestos esponjados, construcciones de sándwich, sándwiches). Los materiales estratificados son cuerpos moldeados que están constituidos por una capa de cubrición situada en el exterior y un material del núcleo situado en el interior. Como capas de cubrición se utilizan materiales que pueden absorber fuerzas de tracción uniaxiales o multiaxiales extremadamente elevadas. Ejemplos son tejidos de fibras de vidrio y de carbono, o también planchas de aluminio que son fijadas sobre el material del núcleo con resinas adhesivas. Como materiales del núcleo se emplean preferiblemente materiales con densidades bajas, típicamente en el intervalo de 30 kg/m³ y 200 kg/m³.

Espumas isotrópicas de este tipo están en condiciones de absorber fuerzas de empuje en todas las direcciones en el espacio. Es ventajosa la fácil aptitud de mecanización que puede tener lugar con las herramientas y máquinas habituales en el caso de la madera. Además de ello, determinadas espumas duras tales como, por ejemplo, ROHACELL® se pueden modificar térmicamente. Una ventaja considerable de las espumas duras de poros cerrados es que no puede penetrar resina alguna, lo cual aumentaría el peso total.

En el documento DE2726260 se describe la producción de espumas de PMI que presentan extraordinarias propiedades mecánicas, también a temperaturas elevadas. La producción de las espumas tiene lugar en un procedimiento de colada, es decir, los monómeros y los aditivos necesarios se mezclan y se polimerizan en una cámara. El polimerizado se espuma en una segunda etapa mediante calentamiento. Sin embargo, estos materiales estándares no muestran un alargamiento de rotura particularmente elevado.

Espumas de PMI mecánicamente estables que están reticuladas con metacrilato de alilo se encuentran en el documento EP 356 714. También estas espumas muy sólidas muestran un alargamiento de rotura sólo muy bajo. Lo mismo se cumple para las espumas de PMI iónicamente reticuladas con sales de metales, dadas a conocer en el documento JP 2006 045532.

Un sector particular del desarrollo de los últimos años lo representan las espumas de poros finos a base de PMI. Éstas se describen, por ejemplo, en el documento EP 532023. El procedimiento descrito en el mismo presenta, sin embargo, diversos inconvenientes agravantes. Las espumas resultantes, exentas de reticulantes, tienen sólo una estabilidad de forma al calor muy baja y un mal comportamiento plástico.

Espumas de poros finos con reticulantes son asimismo conocidas y se encuentran en el documento EP 1 678 244. Estos materiales de poros finos pueden presentar un alargamiento de rotura de hasta 5,5%. Es posible alcanzar una porosidad fina mediante una variación de agentes propulsores o mediante la adición de agentes nucleantes insolubles. Materiales de poros finos pueden producirse mediante el uso de agentes nucleantes insolubles, pero estos últimos requieren el uso de agentes de anti-deposición lo cual conlleva un coste incrementado en la producción. Sin embargo, en conjunto, no se describen espumas de poros finos con resistencias de rotura mayores que 5,5%.

La única solución conocida del problema de un alargamiento de rotura demasiado bajo se alcanzó por parte del producto ROHACELL® FX. El efecto plastificante se determinó en este producto mediante una absorción de agua incrementada, condicionada por la agregación del aditivo. Sin embargo, por otra parte, espumas de PMI con un elevado contenido en agua muestran propiedades mecánicas o bien termo-mecánicas claramente empeoradas.

En el documento CN 100420702 se describen espumas de PMI a base de acrilonitrilo. Éstas muestran ciertamente, por una parte, buenos valores de resistencia a la rotura, pero al mismo tiempo propiedades termo-mecánicas ligeramente reducidas frente a los materiales estándares.

Misión

Misión de la presente invención era, por lo tanto, encontrar formulaciones para la producción de espumas de PMI con una resistencia a la rotura particularmente elevada. Las espumas han de presentar, además de ello, propiedades termo-mecánicas igual de buenas o incluso mejoradas frente a las de espumas de PMI conocidas.

Misión era, en particular, habilitar espumas de PMI con alargamientos de rotura mayores que 6,0%, de manera muy particular mayores que 9,0%.

Además de ello, era misión de la presente invención habilitar espumas de PMI con una formación de grietas reducida. Esta formación de grietas reducida ha de garantizarse, ante todo, en un intervalo de temperaturas entre -60°C y 200°C.

Solución

Los problemas se resolvieron mediante un nuevo procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, en particular de espumas de PMI, en el que el polimerizado contiene ácido (met)acrílico, (met)acrilonitrilo y un diéster del ácido (met)acrílico de un diol que presenta un peso molecular de al menos 250 g/mol.

En particular, la mezcla para la producción del polimerizado en el procedimiento de acuerdo con la invención se compone de al menos 30 a 70% en peso de ácido (met)acrílico, 30 a 60% en peso de (met)acrilonitrilo, 0,01 a 15% en peso de diéster del ácido (met)acrílico de un diol que presenta un peso molecular de al menos 250 g/mol, 0,01 a 15% en peso de agente propulsor y 0,01 a 2,0% en peso de iniciadores de la polimerización.

La formulación ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico, ácido acrílico o mezclas de ambos. La formulación (met)acrilonitrilo representa metacrilonitrilo, acrilonitrilo o mezclas de ambos. Lo correspondiente es válido para una formulación tal como (met)acrilato de alquilo. Ésta representa los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, del ácido acrílico o mezclas de ambos.

En el caso del diol a partir del cual se forma el diéster del ácido (met)acrílico, se trata de un poliéterdiol, un poliésterdiol, un telequelo de oligo(met)acrilato OH-funcional o un poliolefina diol, preferiblemente se trata de un poliéterdiol. Los diésteres del ácido (met)acrílico pueden prepararse a partir de los dioles a través de procedimientos conocidos tales como transesterificación con ésteres del ácido (met)acrílico o esterificación con ácido (met)acrílico o haluros del ácido (met)acrílico.

Los dioles tienen un peso molecular mínimo de 250 g/mol, preferiblemente de 400 g/mol. El peso molecular máximo de los dioles asciende a 5000 g/mol, preferiblemente a 2000 g/mol y de manera particularmente preferida a 1500 g/mol.

En el caso de los poliéter dioles se puede tratar de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de metileno) o politetrahidrofurano.

- 5 En el caso de los poliéster dioles se trata preferiblemente de poliéster dioles amorfos de cadena corta, preparados a partir de diácidos y dioles, de poliéster dioles que se pueden preparar a través de una polimerización con apertura del anillo tal como polilactida o poliglicolida, o de ácido poliláctico.

10 Telequelos de oligo(met)acrilato están disponibles, p. ej., a través de una polimerización en los radicales controlada tal como la polimerización en los radicales por transferencia de átomos (ATRP – siglas en inglés).

10 En el caso de las poliolefinas utilizables de acuerdo con la invención se trata de poliolefinas de cadena corta, no cristalinas tales como, por ejemplo, polipropileno atáctico, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, EPDM, EPM o APAOS (poli-alfa-poliolefina amorfa).

15 Una reticulación en principio baja estabiliza la espuma de PMI durante el proceso de espumación y, de esta forma, posibilita la producción de espumas homogéneas. Al mismo tiempo se mejoran la estabilidad de forma al calor y el comportamiento plástico de la espuma mediante reticulantes. Sorprendentemente, se encontró que el uso exclusivo o proporcional de reticulantes de cadena larga en espumas de PMI conduce a un alargamiento de rotura particularmente bueno. El comportamiento plástico (fluencia) se mide, de acuerdo con la invención, en
20 concordancia con las normas DIN 53425, ASTM D621 y D2990 a 180°C, un tiempo de medición de dos horas y una presión adecuada, que depende de la densidad del material.

Con respecto a los procedimientos del estado conocido de la técnica, el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece otras ventajas:

- 25 - Se obtienen espumas de PMI de poros finos, cuya densidad se encuentra en el intervalo deseado entre 30 y 300 kg/m³.
- El alargamiento de rotura elevado deseado se garantiza en un amplio intervalo de temperaturas, entre -60°C y 200°C.
30 - Para la polimerización se emplean mezclas muy fluidas y homogéneas que se pueden preparar y elaborar ulteriormente de una manera técnicamente sencilla.
- Las demás propiedades mecánicas junto al alargamiento de rotura, la estabilidad de forma al calor y el comportamiento plástico son claramente mejores que en el caso de los productos adquiribles en el comercio.

35 Como agentes propulsores pueden utilizarse los siguientes compuestos o mezclas de los mismos: formamida, ácido fórmico, urea, ácido itacónico, ácido cítrico, diciandiamida, agua, monoalquilureas, dimetilurea, 5,5'-azo-bis-5-etil-1,3-dioxano, butilamida del ácido 2,2'-azo-bis-isobutírico, N-dietilamida del ácido 2,2'-azo-bis-isobutírico, 2,2',4,4',4'-hexametil-2,2'-azopentano, 2,2'-azo-bis-2-metil-propano, dimetilcarbonato, di-terc.-butilcarbonato, carbonato de acetonecianhidrina, carbonato de éster metílico del ácido oxi-isobutírico, N-metiluretano, N-etiluretano, N-terc.-butiluretano, uretano, ácido oxálico, ácido maleico, ácido oxi-isobutírico, ácido malónico, cianformamida, ácido dimetilmaleico, éster tetraetílico del ácido metanotetracarboxílico, éster n-butílico del ácido oxamídico, éster trimetílico del ácido metanotricarboxílico, éster trietilico del ácido metanotricarboxílico, así como
40 alcoholes monovalentes a base de 3-8 átomos de carbonos tales como, p. ej., propanol-1, propanol-2, butanol-1, butanol-2, terc.-butanol e iso-butanol.

45 Como iniciadores se utilizan compuestos y sistemas de iniciadores que pueden poner en funcionamiento las polimerizaciones en los radicales. Clases de compuestos conocidas son peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, percetales, peroxiésteres, peróxido de hidrógeno y compuestos azo. Ejemplos de iniciadores son peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peroxodicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de di-terc.-butilo, hidroperóxido de terc.-butilo, hidroperóxido de cumol, peroctanoato de terc.-butilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, perneodecanoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-amilo, perpivalato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo, peroxodisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azoisobutironitrilo, 2,2'-azobisiso-2,4-dimetilvaleronitrilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y 4,4'-azobis(ácido
50 cianoalélico). Asimismo son adecuados iniciadores redox (H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Mehacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1. página 286 y siguientes, John Wiley & Sons, Nueva York, 1978). Puede ser favorable combinar iniciadores y sistemas de iniciadores con diferentes propiedades de descomposición en relación con el tiempo y la temperatura.

Preferiblemente, los iniciadores se emplean en cantidades de 0,01 a 2% en peso, de manera particularmente preferida de 0,15 a 1,5% en peso, referido al peso total de los monómeros.

Además de ello, la mezcla puede contener 0 a 35% en peso de otros monómeros vinílicamente insaturados, 0 a 10% en peso de otro reticulante y 0 a 20% en peso de aditivos habituales. La mezcla se polimeriza de acuerdo con la invención en masa para formar una plancha. Esto puede tener lugar de forma discontinua en el procedimiento en cámara o de forma continua mediante llenado o bien extrusión en útiles conformadores adecuados.

Ejemplos de los otros monómeros vinílicamente insaturados son: ácido acrílico o metacrílico, así como sus ésteres con alcoholes inferiores con 1-4 átomos de C, estireno, ácido maleico o su anhídrido, ácido itacónico o su anhídrido, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno. La proporción de los comonómeros que no se pueden ciclar o sólo pueden ser ciclados con mucha dificultad para formar anhídrido o imida no debe rebasar 30% en peso, preferiblemente 20% en peso y, de manera particularmente preferida, 10% en peso, referido al peso de los monómeros.

Los otros posibles reticulantes junto a los diésteres del ácido (met)acrílico de los dioles de cadena larga pueden subdividirse en dos grupos: reticulantes (D1) covalentes, es decir, compuestos varias veces insaturados polimerizables por inclusión. Como monómeros de este tipo pueden utilizarse, p. ej., acrilato de alilo, metacrilato de alilo, alilacrilamida, alilmetacrilamida, metilen-bis-(met)acrilamida, dietienbis(alilcarbonato), diacrilato o dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato o dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato o dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato o dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato o dimetacrilato de tripropilenglicol, diacrilato o dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato o dimetacrilato de neopentildiol, diacrilato o dimetacrilato de hexanodiol-1,6, diacrilato o dimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o trimetacrilato de pentaeritrita, tetraacrilato o tetrametacrilato de pentaeritrita, los derivados de pentaeritrita, en cada caso eventualmente también como mezcla técnica a base de compuestos tri- y tetra-funcionales, así como cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Como otro grupo entran en consideración reticulantes iónicos (D2). Éstos son cationes de metales polivalentes que forman puentes iónicos entre los grupos ácidos de los copolímeros. Ejemplos son, entre otros, los acrilatos o metacrilatos de los metales alcalinotérreos o del zinc. Se prefieren (met)acrilato de Zn y Mg. Las sales (met)acrilato pueden prepararse también mediante disolución, p. ej. de ZnO o MgO en la tanda de monómeros.

En el caso de los aditivos habituales puede tratarse, por ejemplo, de antiestáticos, antioxidantes, coadyuvantes de desmoldeo, agentes lubricantes, colorantes, ignífugos, agentes mejoradores del flujo, cargas, estabilizadores a la luz y compuestos de fósforo orgánicos tales como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes de separación, agentes protectores de la descomposición y/o plastificantes.

Preferiblemente, en el caso de la mezcla empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de polimerizados reticulados espumables mediante polimerización en masa para formar una plancha, se trata de una mezcla a base de 30 a 70% en peso de ácido metacrílico, 30 a 60% en peso de metacrilonitrilo, 0,01 a 15% en peso de un diéster del ácido metacrílico o de un diol que presenta un peso molecular de al menos 250 g/mol y que se trata, en particular, de un dimetacrilato de poliéter, 0,01 a 15% en peso de agente propulsor, 0,01 a 10% en peso de otro reticulante, 0,01 a 2% en peso de iniciadores de la polimerización y 0 a 30% en peso de otros monómeros vinílicamente insaturados, así como 0 a 20% en peso de aditivos habituales.

Después de la polimerización de la mezcla en masa para formar una plancha, el polimerizado se regula eventualmente en temperatura y, a continuación, se espuma a temperaturas de 150 a 250°C.

Asimismo componente de la presente invención es la espuma de poli(met)acrilimida que se obtiene mediante espumación del polimerizado descrito. Esta espuma de PMI presenta un alargamiento de rotura conforme a la norma ISO 527-2 mayor que 7,0%, en particular mayor que 9,0% y de manera particularmente preferida mayor que 10,0%.

Las espumas de acuerdo con la invención pueden elaborarse a continuación para formar materiales estratificados. Estos materiales estratificados contienen en una capa, preferiblemente central, rodeada de polímeros no esponjados u otros materiales tales como materiales textiles o madera, una capa de la espuma de PMI.

Las espumas o los materiales estratificados producidos a partir de ellas pueden incorporarse, por ejemplo, en tubos, altavoces, antenas, mesas de rayos X, piezas de máquina, vehículos automóviles, vehículos sobre carriles,

vehículos acuáticos, vehículos aéreos, vehículos aeroespaciales.

Los ejemplos indicados en lo que sigue se proporcionan para una mejor explicación de la presente invención, pero no son adecuados para limitar la invención a las características dadas a conocer en los mismos.

Ejemplos

El alargamiento de rotura y la resistencia a la rotura se determinaron mediante ensayos de tracción conforme a la norma ISO 527-2.

La densidad se mide conforme a la norma ISO 845.

La estabilidad de forma al calor se determinó conforme a la norma DIN 53424.

El comportamiento plástico (fluencia) se midió en concordancia con las normas DIN 53425, ASTM D621 y D2990 a 180°C, un tiempo de medición de dos horas y una presión de 0,7 MPa.

Ejemplo 1:

A una mezcla a base de 2487 g de ácido metacrílico, 2538 g de metacrilonitrilo y 102 g de metacrilato de terc.-butilo se añadieron, como agente propulsor, 355 g de terc.-butanol. Además, a la mezcla se agregaron 2 g de pivalato de terc.-butilo, 1,8 g de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 5,1 g de perbenzoato de terc.-butilo, 5,2 g de perneodecanoato de cumilo, 11,2 g de óxido de magnesio y 15,2 g de agente de separación (Moldwiz INT 20E). Como reticulante se añadieron 77,2 g de diéster del ácido metacrílico de polietilenglicol 400.

Esta mezcla se polimerizó durante 89 h a 39°C y en una cámara formada por dos placas de vidrio de un tamaño de 50 x 50 cm y una junta periférica de 28 mm de espesor. A continuación, el polimerizado se sometió para la polimerización final durante 32 h a un programa de regulación en temperatura que oscila entre 40°C y 115°C.

La espumación subsiguiente en el procedimiento por aire caliente tuvo lugar durante 2 h a 217°C. La espuma, así obtenida, presenta una densidad de 105 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 7,2%, la resistencia a la rotura a 6,0 MPa. El ensayo de fluencia a 0,7 MPa (2h/180°C) se supera con un recalcado de 0,07%. Otra muestra se esponjó durante 2 h a 205°C. La espuma, así obtenida, presenta una densidad de 145 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 8,3% y la resistencia a la rotura a 9,0 MPa.

Ejemplo 2:

A una mezcla a base de 2421 g de ácido metacrílico y 2471 g de metacrilonitrilo se añadieron, como agente propulsor, 593 g de terc.-butanol. Además, a la mezcla se agregaron 2 g de pivalato de terc.-butilo, 1,8 g de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 4,9 g de perbenzoato de terc.-butilo, 5,1 g de perneodecanoato de cumilo, 10,9 g de óxido de magnesio y 14,8 g de agente de separación (Moldwiz INT 20E). Como reticulante se añadieron 75,1 g de diéster del ácido metacrílico de polietilenglicol 400.

Esta mezcla se polimerizó durante 118 h a 39°C y en una cámara formada por dos placas de vidrio de un tamaño de 50 x 50 cm y una junta periférica de 28 mm de espesor. A continuación, el polimerizado se sometió para la polimerización final durante 32 h a un programa de regulación en temperatura que oscila entre 40°C y 115°C.

La espumación subsiguiente en el procedimiento por aire caliente tuvo lugar durante 2 h a 188°C. La espuma, así obtenida, presentaba una densidad de 150 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 9,7%, la resistencia a la rotura a 9,1 MPa. El ensayo de fluencia a 0,7 MPa (2h/180°C) se supera con seguridad con un recalcado de 0,36%.

Ejemplo 3:

A una mezcla a base de 2379 g de ácido metacrílico, 2428 g de metacrilonitrilo y 97 g de metacrilato de terc.-butilo se añadieron, como agente propulsor, 340 g de terc.-butanol. Además, a la mezcla se agregaron 1,9 g de pivalato de terc.-butilo, 1,8 g de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 4,8 g de perbenzoato de terc.-butilo, 5,0 g de perneodecanoato de cumilo, 10,7 g de óxido de magnesio y 14,5 g de agente de separación (Moldwiz INT 20E). Como reticulante se añadieron 73,8 g de diéster del ácido metacrílico de polietilenglicol 400.

Esta mezcla se polimerizó durante 90 h a 39°C y en una cámara formada por dos placas de vidrio de un tamaño de 50 x 50 cm y una junta periférica de 28 mm de espesor. A continuación, el polimerizado se sometió para la polimerización final durante 32 h a un programa de regulación en temperatura que oscila entre 40°C y 115°C.

5 La espumación subsiguiente en el procedimiento por aire caliente tuvo lugar durante 2 h a 212°C. La espuma, así obtenida, presentaba una densidad de 99 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 13,0%, la resistencia a la rotura a 6,0 MPa. Otra muestra se esponjó durante 2 h a 210°C. La espuma, así obtenida, presentaba una densidad de 114 kg/m³. El ensayo de fluencia a 0,7 MPa (2h/180°C) se superó con seguridad con un recalcado de sólo 0,45%.

Ejemplo Comparativo 1:

15 A una mezcla a base de 2520 g de ácido metacrílico, 2572 g de metacrilonitrilo y 103 g de metacrilato de terc.-butilo se añadieron, como agente propulsor, 360 g de terc.-butanol. Además, a la mezcla se agregaron 2,1 g de pivalato de terc.-butilo, 1,9 g de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 5,1 g de perbenzoato de terc.-butilo, 5,3 g de perneodecanoato de cumilo, 10,3 g de óxido de magnesio y 15,4 g de agente de separación (Moldwiz INT 20E). Como reticulante se añadieron 5,1 g de metacrilato de alilo.

20 Esta mezcla se polimerizó durante 88 h a 39°C y en una cámara formada por dos placas de vidrio de un tamaño de 50 x 50 cm y una junta periférica de 28 mm de espesor. A continuación, el polimerizado se sometió para la polimerización final durante 32 h a un programa de regulación en temperatura que oscila entre 40°C y 120°C.

25 La espumación subsiguiente en el procedimiento por aire caliente tuvo lugar durante 2 h a 200°C. La espuma, así obtenida, presenta una densidad de 114 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 5,5%, la resistencia a la rotura a 3,7 MPa. Otra muestra se esponjó durante 2 h a 190°C. La espuma, así obtenida, presenta una densidad de 148 kg/m³. El alargamiento de rotura asciende a 5,4% y la resistencia a la rotura a 7,6 MPa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, caracterizado por que el polimerizado contiene ácido (met)acrílico, (met)acrilonitrilo y un diéster del ácido (met)acrílico de un diol que presenta un peso molecular de al menos 250 g/mol.
2. Procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, según la reivindicación 1, caracterizado por que se polimeriza en masa para formar una plancha una mezcla a base de
 - (A) 30-70% en peso de ácido (met)acrílico, 30-60% en peso de (met)acrilonitrilo, 0-35% en peso de otros monómeros vinílicamente insaturados,
 - (B) 0,01-15% en peso de un diéster del ácido (met)acrílico de un diol que presenta un peso molecular de al menos 250 g/mol,
 - (C) 0,01-15% en peso de agente propulsor,
 - (D) 0,01-10% en peso de otro reticulante,
 - (E) 0,01 a 2,0% en peso de iniciadores de la polimerización y
 - (F) 0 a 20% en peso de aditivos habituales.
3. Procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, según la reivindicación 2, caracterizado por que en el caso del diol se trata de un poliéterdiol, un poliésterdiol, un telequelo de oligo(met)acrilato OH-funcional o un poliolefina diol, preferiblemente se trata de un poliéterdiol.
4. Procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado por que se polimeriza en masa para formar una plancha una mezcla a base de
 - (A) 30-70% en peso de ácido (met)acrílico, 30-60% en peso de (met)acrilonitrilo, 0-30% en peso de otros monómeros vinílicamente insaturados,
 - (B) 0,01-15% en peso de un diéster del ácido (met)acrílico de un diol que presenta un peso molecular entre 250 y 1500 g/mol,
 - (C) 0,01-15% en peso de agente propulsor,
 - (D) 0-10% en peso de otro reticulante,
 - (E) 0,01 a 2,0% en peso de iniciadores de la polimerización y
 - (F) 0 a 20% en peso de aditivos habituales.
5. Procedimiento para la producción de polimerizados reticulados, esponjables, caracterizado por que una plancha, producida según la reivindicación 4, se regula eventualmente en temperatura y, a continuación, se espuma a temperaturas de 150 a 250°C.
6. Espuma de poli(met)acrilimida, caracterizada por que se obtiene mediante espumación de los polimerizados producidos según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Espuma de poli(met)acrilimida según la reivindicación 6, caracterizada por que la espuma presenta un alargamiento de rotura, determinado mediante ensayos de tracción conforme a la norma ISO 527-2, mayor que 7,0%, de manera muy particular, mayor que 9,0%.
8. Material estratificado, que contiene una capa de una espuma de poli(met)acrilimida según la reivindicación 6 ó 7.
9. Tubo, altavoz, antena, mesa de rayos X, pieza de máquina, vehículo automóvil, vehículo sobre carriles, vehículo acuático, vehículo aéreo, vehículo aeroespacial, caracterizado por que se compone en parte de una espuma de poli(met)acrilimida según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8.