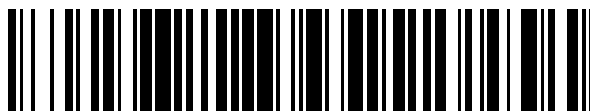


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 950**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

B60R 21/215 (2011.01)

C08L 91/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09724601 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2258771**

54 Título: **Composición de elastómero y cubierta protectora de dispositivos de seguridad autoinflables**

30 Prioridad:

25.03.2008 JP 2008078826

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

22.03.2013

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**FUJIWARA, MASAHIRO y
HISASUE, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 950 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

Composición de elastómero y cubierta protectora de dispositivos de seguridad autoinflables.

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a una composición de elastómero y a una cubierta protectora de dispositivos de seguridad autoinflables (en lo sucesivo, dispositivos airbag).

Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, cada vez es más frecuente el uso de elastómeros termoplásticos que tienen excelente productividad en piezas de automóviles, piezas de electrodomésticos, piezas de instrumentos médicos y en mercancías en general, que anteriormente se hacían principalmente de un caucho vulcanizado. Los ejemplos de elastómeros termoplásticos incluyen un elastómero olefínico que consiste en un copolímero de etileno-propileno y polipropileno, un elastómero de poliuretano y poli(cloruro de vinilo) blando.

Sin embargo, según las circunstancias, los elastómeros termoplásticos mencionados anteriormente tienen desventajas con respecto a resistencia al rayado, flexibilidad, capacidad de procesamiento, eficiencia económica y eficiencia de reciclaje.

15 Es decir, aunque el elastómero olefínico es relativamente barato, y tiene excelente resistencia a la intemperie y resistencia al calor, el elastómero olefínico tiene escasa flexibilidad y resistencia al rayado.

Aunque el elastómero de poliuretano tiene excelente resistencia al rayado presenta las desventajas de su escasa flexibilidad y resistencia a la intemperie y es caro.

20 Aunque el poli(cloruro de vinilo) blando es relativamente barato y tiene excelente resistencia a la intemperie y al rayado, el poli(cloruro de vinilo) blando tiene las desventajas de su escasa flexibilidad a bajas temperaturas y escasa eficiencia de reciclaje.

25 Se proponen diversas técnicas para una composición de elastómero que utilizan un derivado hidrogenado de un copolímero de compuesto vinil-aromático-compuesto de dieno conjugado (en adelante, a veces abreviado como un copolímero hidrogenado de bloques). Por ejemplo, los documentos de patente 1 a 3 describen una composición obtenida al mezclar un ablandador de caucho y una resina olefínica con un copolímero hidrogenado de bloques (por ejemplo, véanse los siguientes documentos de patente 1 a 3).

30 Un sistema de seguridad autoinflable (en lo sucesivo, sistema airbag) incluye en principio un sensor de colisión para detectar la colisión de un cuerpo que se mueve a alta velocidad y un dispositivo airbag. Este último dispositivo airbag incluye una bolsa autoinflable (en lo sucesivo, airbag), un generador de gas para generar un gas que infle el airbag, una cubierta protectora para guardar el airbag y el generador de gas, y una presilla (retén) para montar la cubierta protectora sobre el generador de gas.

35 El dispositivo airbag está montado en la parte frontal de un ocupante que se mueve a alta velocidad. Cuando el sensor de colisión se activa por una colisión, se genera instantáneamente un gas desde el generador de gas. El airbag, plegado y guardado en un espacio que está rodeado por el generador de gas, la cubierta protectora y el soporte, se llena de gas. La cubierta protectora se despliega debido a la presión del gas que llena el airbag. El airbag se dispara instantáneamente y se hincha en frente del ocupante debido una abertura provocada por el despliegue para mantener al ocupante en el asiento. Como resultado, el airbag evita que el ocupante se lesione por impacto con la columna de la dirección y el salpicadero o similares.

40 Por tanto, la cubierta protectora de los dispositivos airbag debe desplegarse con seguridad, sin esparcir fragmentos que puedan herir al ocupante, y debe disparar la bolsa instantáneamente cuando ocurra un accidente por colisión o similar que accione el generador de gas.

Se ha propuesto una cubierta protectora de dispositivos airbag hecha de una resina de uretano que contiene mallas de refuerzo hechas principalmente de nylon (por ejemplo, véanse los documentos de patente 4, 5).

45 Se ha propuesto una cubierta protectora, que tiene una estructura donde se forman integralmente una capa superficial hecha de un material suave que tiene una dureza según la norma JIS K6301 A de 30 a 70 y una capa central hecha de una resina dura que tiene elasticidad y se forma una grieta por fractura en la capa central (por ejemplo, véase documento de patente 6).

50 Se ha propuesto una cubierta protectora de dispositivos airbag, que está hecha de una composición de elastómero termoplástico con una dureza según la norma JIS K6301 A de 60 a 85 que contiene un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-dieno conjugado como componente principal (por ejemplo, véase documento de patente 7).

Se ha propuesto una composición de elastómero termoplástico, que contiene dos tipos de copolímeros hidrogenados de bloques de estireno-dieno conjugado que tienen un peso molecular relativamente bajo como

componente principal (por ejemplo, véase documento de patente 8). Se ha propuesto una composición de elastómero termoplástico, que contiene un copolímero hidrogenado de bloques de dieno conjugado de bloques de estireno-dieno conjugado, que tiene un peso molecular relativamente bajo como componente principal y se ha sugerido que esta composición se puede utilizar para una cubierta protectora de dispositivos airbag (por ejemplo, véase documento de patente 9).

La solicitud EP 0 918 070 A1 describe una composición de elastómero que comprende: (a) 100 partes en peso de una mezcla de copolímeros hidrogenados de bloques que comprende: (a-1) 10 a 60 partes en peso de un copolímero de bloques preparado por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende: al menos dos bloques A de polímero, cada uno de los cuales comprende principalmente un compuesto vinil-aromático; y al menos un bloque B de polímero que comprende principalmente un compuesto de dieno conjugado, donde el copolímero hidrogenado de bloques tiene un peso molecular medio numérico desde mayor que 200.000 a no más de 400.000 y un contenido de bloques A de polímero de 15 a 40% en peso de dicho copolímero de bloques; y (a-2) 40 a 90 partes en peso de un copolímero de bloques preparado por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende: al menos un bloque A de polímero que comprende principalmente un compuesto vinil-aromático; y al menos un bloque B de polímero que comprende principalmente un compuesto de dieno conjugado, donde el copolímero hidrogenado de bloques tiene un peso molecular medio numérico desde mayor que 30.000 a no más de 140.000 y un contenido del bloque A de polímero de 8 a 35% en peso de dicho copolímero de bloques; y (b) 30 a 125 partes en peso de una resina de polipropileno que tiene una velocidad de flujo en fusión de 5 a 100 g/10 minutos; (c) 0 a 50 partes en peso de un aceite hidrocarbonado. También se describe una cubierta protectora de un dispositivo airbag, que comprende la composición de elastómero.

La solicitud EP 0 902 051 A1 describe una composición de elastómero que comprende: (a) 100 partes en peso de un copolímero hidrogenado de bloques preparado por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende: un bloque A de polímero que comprende principalmente al menos un compuesto vinil-aromático; un bloque B de polímero que comprende principalmente al menos un dieno conjugado, y tiene un peso molecular medio numérico desde 30.000 a 400.000 y un contenido del bloque A de polímero de 10 a 50% en peso basado en el peso de dicho copolímero de bloques; (b) 5 a 900 partes en peso de una mezcla de polipropileno que comprende: (b-1) 10 a 60% en peso de un polímero de polipropileno que tiene un contenido de propileno del 85% en peso o más; y (b-2) 40% a 90% en peso de un caucho de copolímero de etileno-propileno que tiene un contenido de propileno del 75% en peso o más, en donde el caucho de copolímero de etileno-propileno en dicha mezcla tiene un tamaño promedio de partículas dispersas de no más de 2 µm y dicha mezcla tiene un módulo elástico de flexión de 20 a 700 Mpa, una dureza Shore D de 20 a 60 y una velocidad de flujo en fusión de 10 a 60 g/10 minutos; y (c) 0 a 200 partes en peso de un aceite hidrocarbonado.

Documento de Patente 1: Solicitud Japonesa de Patente Abierta a la Inspección Pública No. 50-14742

Documento de Patente 2: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 52-65551

Documento de Patente 3: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 58-206644

Documento de Patente 4: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 50-127336

Documento de Patente 5: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 55-110643

Documento de Patente 6: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 1-202550

Documento de Patente 7: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 5-38996

Documento de Patente 8: Publicación nacional de solicitud internacional de patente No. 9-530779

Documento de Patente 9: Solicitud japonesa de patente abierta a la inspección pública No. 11-209559

Descripción de la Invención

Problemas a resolver mediante la presente invención.

Sin embargo, las composiciones descritas en los Documentos de Patente 1 a 3 tienen la desventaja de que tienen escasa resistencia al rayado, como el elastómero olefínico. Como las cubiertas protectoras de airbag descritas en los documentos de patente 4 y 5 tienen mallas de refuerzo de nylon, las cubiertas protectoras de airbag resuelven los problemas de que se rasguen en una zona distinta de la costura de rotura al desplegarse y que salgan disparados fragmentos de la cubierta. Sin embargo, las cubiertas protectoras de airbag tienen el problema de que se tarda en incorporar las mallas de refuerzo durante el moldeo y que las posiciones de las mallas de refuerzo se desplazan, con la desventaja de la pérdida de productividad.

La cubierta protectora descrita en el documento de patente 6 tiene cierto grado de rigidez para conferir preferiblemente una sensación moderada en el despliegue al ocupante. Sin embargo, debido a que la cubierta protectora requiere moldeo de dos capas, de la capa central y de la capa de la superficie, la cubierta protectora tiene

el problema de que requiere una costosa máquina de moldeo multicapas con dos mecanismos de inyección. Adicionalmente, debido a que el material suave de la capa de la superficie tiene propiedades deficientes de desgaste (resistencia al rayado), es necesario recubrir la superficie después de realizar el moldeo de dos capas. Por tanto, la cubierta protectora tiene también el problema de elevación del coste.

5 La cubierta descrita en el documento de patente 7 confiere moderadamente una sensación flexible al ocupante y puede aplicarse preferiblemente en un amplio intervalo de temperatura. Sin embargo, debido a que la cubierta tiene una superficie de resistencia deficiente al rayado, es necesario recubrir su superficie después del moldeo por inyección. Por tanto, la cubierta tiene el problema de elevación del coste.

10 Las técnicas descritas en los documentos de patentes 8 y 9 también resultan insuficientes para obtener una cubierta protectora de dispositivos airbag que reúna un balance excelente de propiedades físicas y un excelente comportamiento de despliegue (características a bajas temperaturas) en condiciones de bajas temperaturas.

15 A la luz de las circunstancias antes mencionadas, es un objeto de la presente invención mejorar considerablemente la compatibilidad de un copolímero hidrogenado de bloques y una resina de polipropileno para proporcionar una composición de elastómero con características mejoradas de apariencia, resistencia al rayado y características a bajas temperaturas a la vez que emplea las características del copolímero hidrogenado de bloques que tiene excelente flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia al calor, resistencia y procesabilidad de moldeo, y una cubierta protectora de dispositivos airbag hecha de la composición de elastómero, a un bajo coste.

Medios para resolver los problemas.

20 Los presentes inventores han realizado estudios concienzudos para resolver los problemas derivados de las técnicas convencionales. Como resultado, los presentes inventores han descubierto que una composición de elastómeros que comprende una mezcla de copolímeros hidrogenados de bloques que comprende dos clases de copolímeros hidrogenados de bloques específicos y una resina de polipropileno en una relación específica puede resolver los problemas mencionados anteriormente. La presente invención fue llevada a cabo en base a este descubrimiento.

25 Por tanto, la presente invención es como sigue.

[1] Una composición de elastómeros que comprende:

(a) 100 partes en masa de una mezcla de copolímeros hidrogenados de bloques que comprende los copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2):

30 (a-1): 10 a 60 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques (a-1), que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques, que comprende

al menos dos bloques A de polímero que comprenden un compuesto vinil-aromático como el componente principal y

al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,

35 en donde el peso molecular medio numérico es mayor que 200.000 e igual o menor que 400.000, y el contenido de los bloques de polímero A es de 15 a 40% en masa,

(a-2): 40 a 90 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques (a-2), que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques, que comprende

40 al menos un bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y

al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,

45 en donde el peso molecular medio numérico es mayor que 30.000 e igual o menor que 140.000, y el contenido del bloque A de polímero es de 10 a 25% en masa, el contenido de enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación es de 40 a 60% en moles, el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) igual o mayor que 0,1 g/10 minutos y menor que 30 g/10 minutos, determinado a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238, y la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es menor que 0,5 J/g:

50 (b) 30 a 125 partes en masa de una resina de polipropileno que tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) igual o mayor que 5 g/10 minutos e igual o menor que 100 g/10 minutos, determinado a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238, y

(c) 0 a 60 partes en masa de un aceite hidrocarbonado.

[2] La composición de elastómero según el artículo [1], en donde el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es mayor que 50% en moles e igual o menor que 60% en moles.

5 [3] La composición de elastómero según el artículo [1] o [2], en donde la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es menor que 0,1 J/g.

[4] La composición de elastómero según uno cualquiera de los artículos [1] a [3], en donde el contenido de enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es menor que 40% en moles.

10 [5] La composición de elastómero según uno cualquiera de los artículos [1] a [4], en donde la resina de polipropileno (b) es un homopolímero de propileno que tiene un módulo elástico de flexión igual o mayor que 800 MPa y/o un copolímero de propileno y α -olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

[6] Una cubierta protectora de dispositivos airbag hecha de la composición de elastómero según uno cualquiera de los artículos [1] a [5].

15 Ventaja de la presente invención.

La presente invención puede proporcionar una composición de elastómero que tiene características mejoradas de apariencia, resistencia al rayado y características a bajas temperaturas a la vez que emplea las características de un copolímero hidrogenado de bloques que tiene excelente flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia al calor, resistencia y procesabilidad de moldeo.

20 La presente invención puede proporcionar una cubierta protectora de dispositivos airbag que es excelente en cuanto a resistencia al rayado, características de apariencia y comportamiento a bajas temperaturas de despliegue de la cubierta, cuando se usa la composición de elastómero con las antes mencionadas características.

Mejor modo de llevar a cabo la presente invención.

25 En lo sucesivo, será descrito en detalle el mejor modo de llevar a cabo la invención (en lo sucesivo, referido como "la presente realización"). La presente invención no se limita a la siguiente realización. Son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la presente invención.

Una composición de elastómero de la presente realización comprende:

(a) 100 partes en masa de una mezcla de copolímero hidrogenado de bloques que comprende copolímeros hidrogenados de bloque (a-1) y (a-2):

30 (a-1): de 10 a 60 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques (a-1), que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende

al menos dos bloques A de polímero que comprenden un compuesto vinil-aromático como el componente principal y

35 al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,

en donde el peso molecular medio numérico es mayor que 200.000 e igual o menor que 400.000, y el contenido de los bloques de polímero A es de 15 a 40% en masa,

(a-2): 40 a 90 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques (a-2), que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende

40 al menos un bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y

al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,

45 en donde el peso molecular medio numérico es mayor que 30.000 e igual o menor que 140.000, y el contenido de bloques A de polímero es de 10 a 25% en masa, el contenido de enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación es de 40 a 60% en moles, y el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) igual o mayor que 0,1 g/10 minutos y menor que 30 g/10 minutos, determinada a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238;

(b) de 30 a 125 partes en masa una resina de polipropileno que tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR)

de igual o mayor que 5 g/10 e igual o menor que 100 g/10 minutos, determinada a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238;

y

(c) de 0 a 60 partes en masa un aceite hidrocarbonado.

5 A continuación se describe cada uno de los componentes.

[Componente (a)]

La mezcla de copolímero hidrogenado de bloques como componente (a) es una mezcla de copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2) que se describirán más tarde.

10 En la presente realización "que comprende....como el componente principal" significa que la relación de la unidad de monómero en un bloque de polímero es de 50% en masa o más, y preferiblemente 70% en masa o más. Por ejemplo, "el bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal" significa que una relación de la unidad de compuesto vinil-aromático en el bloque de polímero es igual o mayor que 50% en masa, y preferiblemente igual o mayor que 70% en masa.

[Componente (a-1)]

15 El copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es un copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques A de un polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y al menos un copolímero B de bloques que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal. El copolímero hidrogenado de bloques tiene un peso molecular medio numérico mayor que 200.000 y menor o igual que 400.000. El contenido de los bloques A de polímero es de 15 a 40% en masa.

Los ejemplos del compuesto vinil-aromático incluyen estireno, α -metilestireno, viniltolueno y p-terc-butilestireno. El estireno es particularmente preferible. Estos compuestos vinil-aromáticos se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más clases de éstos.

25 Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno. De estos, son preferibles el butadieno, isopreno y una combinación de éstos. Estos compuestos de dienos conjugados se pueden emplear individualmente o en combinación de dos o más clases de éstos.

El copolímero hidrogenado de bloques (a-1) tiene un peso molecular medio numérico mayor que 200.000 y menor o igual que 400.000, preferiblemente mayor o igual que 220.000 y menor o igual que 350.000, y más preferiblemente mayor o igual que 250.000 y menor o igual que 300.000.

30 Tal como se describió anteriormente, el contenido de los bloques A de polímero es de 15 a 40% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-1), y preferiblemente de 20 a 35% en masa.

35 Cuando el peso molecular medio numérico del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es menor o igual que 200.000, la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero de la presente invención tienden a reducirse. Por otra parte, cuando el peso molecular medio numérico del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es mayor que 400.000, la procesabilidad de moldeo (fluencia) de la composición de elastómero tiende a reducirse, y la apariencia exterior de un artículo moldeado tiende a degradarse (tiende a generarse una marca del flujo).

40 Cuando el contenido de los bloques A de polímero es menor que 15% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-1), la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero tienden a reducirse. Por otra parte, si el contenido de los bloques A de polímero es mayor que 40% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-1), la resistencia al rayado y la flexibilidad de la composición de elastómero tienden a reducirse, y la capacidad de procesamiento por moldeo y las características a bajas temperaturas tienden a reducirse.

45 El contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es preferiblemente menor que 40% en moles, y más preferiblemente igual o mayor que 25% en moles y menor que 40% en moles en vista de la resistencia mecánica de la composición obtenida y de su compatibilidad con el polipropileno.

[Componente (a-2)]

50 El copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es un copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende al menos un bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal.

- El copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un peso molecular medio numérico mayor que 30.000 e igual o menor que 140.000.
- 5 El bloque A de polímero constituye de 10 a 25% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-2), y el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación es de 40 a 60% en moles.
- El copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) igual o mayor que 0,1 g/10 minutos y menor que 30 g/10 minutos. El valor de velocidad de flujo en fusión se determina a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238.
- 10 Los ejemplos del compuesto vinil-aromático incluyen estireno, α -metilestireno, viniltolueno y p-terc-butilestireno. El estireno es particularmente preferible. Estos compuestos vinil-aromáticos se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más clases de éstos.
- Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno. De éstos, son preferibles el butadieno, isopreno y una combinación de éstos. Estos compuestos dieno conjugados se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más clases de éstos.
- 15 Tal como se describió anteriormente, el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un peso molecular medio numérico mayor que 30.000 e igual o menor que 140.000, preferiblemente igual o mayor que 50.000 e igual o menor que 120.000, y más preferiblemente igual o mayor que 60.000 e igual o menor que 100.000.
- Tal como se describió anteriormente, el contenido de los bloques A de polímero es de 10 a 25% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-2), y preferiblemente de 12 a 20% en masa.
- 20 Cuando el peso molecular medio numérico del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es igual o menor que 30.000, la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero tienden a reducirse. Por otra parte, cuando el peso molecular medio numérico del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es mayor que 140.000, la capacidad de procesamiento por moldeo (fluencia) de la composición de elastómero tiende a reducirse, y la apariencia exterior de un artículo moldeado tiende a degradarse (tiende a generarse una marca del flujo).
- 25 Cuando el contenido de los bloques A de polímero es menor que 10% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-2), la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero tienden a reducirse. Por otra parte, el contenido de los bloques A de polímero es mayor que 25% en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-2), la resistencia al rayado y flexibilidad de la composición de elastómero tienden a reducirse.
- 30 Tal como se describió anteriormente, el contenido de enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es de 40 a 60% en moles, preferiblemente de 45 a 60% en moles, y más preferiblemente mayor que 50% en moles y 60% en moles o menor. Cuando el contenido de los enlaces vinilo es menor que 40% en moles, las características a bajas temperaturas de la composición de elastómero tienden a reducirse. Cuando el contenido de los enlaces vinilo es mayor que 60% en moles la resistencia de la composición de elastómero tiende a reducirse.
- 35 La cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es preferiblemente menor que 0,5 J/g, más preferiblemente menor que 0,1 J/g, y aún más preferiblemente igual que 0,05 J/g.
- Cuando la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal es igual o mayor que 0,5 J/g, la temperatura de fragilización de la composición de elastómero de la presente invención tiende a incrementarse con lo que se degradan las características a bajas temperaturas.
- 40 La cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal se determina mediante un método DSC (calorimetría diferencial de barrido).
- Es generalmente conocido que, por ejemplo, cuando el contenido de enlaces vinilo 1,2 en un bloque de polímero que comprende una unidad de monómero de butadieno como el componente principal antes de la hidrogenación es igual o mayor que 60% en moles, el cristal del copolímero hidrogenado de bloques desaparece (G. Holden, Thermoplastic Elastomers 2nd Edition P301).
- 45 En vista a esto, los presentes inventores consideraron expectantes que el comportamiento de un copolímero hidrogenado de bloques como un elastómero se potencia al provocar la desaparición del cristal del copolímero hidrogenado de bloques, y una composición que contiene el copolímero hidrogenado de bloques exhibe un balance excelente de sus propiedades físicas.
- 50 Sin embargo, los presentes inventores encontraron que un intervalo de 60% en moles o mayor del contenido de los enlaces vinilo 1,2, donde desaparece el cristal, no puede reducir la temperatura de fragilización de la composición que comprende al copolímero hidrogenado de bloques, y no es apropiado para un uso que requiere características excelentes en una condición de baja temperatura.

- 5 Los presentes inventores consideraron aún, según un concepto novedoso, que una composición que comprende un copolímero hidrogenado, que tiene un contenido de enlaces vinilo 1,2 en un bloque de polímero que comprende una unidad de monómero de butadieno como el componente principal antes de la hidrogenación igual o menor que 60% en moles, en la que se provoca la desaparición de un cristal, tiene un balance considerablemente mejorado de las propiedades mecánicas.
- 10 Como resultado, los presentes inventores han descubierto de manera sorprendente que un copolímero hidrogenado de bloques que tiene un contenido de enlaces vinilo 1,2 en el intervalo de 40 a 60% en moles donde existe el cristal en circunstancias comunes, y que tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal menor que el valor especificado, no tiene cristal alguno o tiene un grado extremadamente pequeño de cristalinidad aún si el copolímero hidrogenado de bloques tiene el cristal, y la composición que comprende al copolímero hidrogenado de bloques tiene un balance marcadamente enriquecido de sus propiedades físicas.
- 15 La cantidad de calor (ΔH) de fusión del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) se puede ajustar fijando al intervalo específico la temperatura pico de la temperatura interna de un reactor y la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura mínima en el reactor al polimerizar el bloque B de polímero que comprende el dieno conjugado como el componente principal.
- 20 Específicamente, cuando una amplitud de temperatura (ΔT) que es la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura mínima en el reactor es igual o menor que 20°C, se reduce la cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene finalmente.
- La temperatura pico de la temperatura interna del reactor se fija preferiblemente a igual o menor que 90°C. Para fijar la temperatura pico de la temperatura interna del reactor a un valor igual o menor que 90°C y fijar la amplitud de temperatura (ΔT) en el reactor en 20°C o menor, es necesario extraer el calor de la reacción mediante enfriamiento.
- 25 Cuando la temperatura pico es mayor que 90°C o la amplitud de temperatura (ΔT) es mayor que 20°C, la cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal tiende a incrementarse para incrementar la temperatura de fragilización de la composición de elastómero obtenida finalmente y degradar las características a bajas temperaturas.
- Es más preferible que la temperatura pico de la temperatura interna del reactor sea igual o menor que 85°C, y que la amplitud de temperatura (ΔT) sea igual o menor que 15°C. Es aún más preferible que la temperatura pico de la temperatura interna del reactor sea igual o menor que 80°C, y que la amplitud de temperatura (ΔT) sea igual o menor que 10°C.
- 30 La velocidad de flujo en fusión (MFR) del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es igual o mayor que 0,1 g/10 minutos y menor que 30 g/10 minutos, preferiblemente igual o mayor que 0,1 g/10 minutos y menor que 15 g/10 minutos, y más preferiblemente igual o mayor que 1,0 g/10 minutos y menor que 10 g/10 minutos cuando la velocidad de flujo en fusión se mide a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238.
- 35 Cuando la MFR es menor que 0,1 g/10 minutos, la procesabilidad de moldeo de la composición de elastómero tiende a degradarse. Cuando la MFR es de 30 g/10 minutos o mayor, el alargamiento de la composición de elastómero tiende a reducirse.
- La distribución de pesos moleculares (una relación (M_w/M_n) del peso molecular medio ponderal (M_w) al peso molecular medio numérico (M_n)) del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) y del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es preferiblemente igual o menor que 5, más preferiblemente igual o menor que 2, y aún más preferiblemente igual o menor que 1,5.
- 40 Cuando la distribución de pesos moleculares es mayor que 5, la composición de elastómero puede tener prácticamente una resistencia mecánica y la resistencia al calor insuficientes.
- Aquí, el peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderal y la distribución de pesos moleculares de los copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2) se pueden medir mediante el método GPC (cromatografía de permeación de gel).
- 45 En el análisis por GPC, el peso molecular medio numérico y el peso molecular medio ponderal se pueden calcular utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a un poliestireno estándar.
- 50 Como se describió anteriormente, el copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es el copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene por hidrogenación del copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques A de polímero que comprenden el compuesto vinil-aromático como el componente principal y al menos un bloque B de polímero que comprende el compuesto de dieno conjugado como el componente principal. Los ejemplos de estos incluyen aquellos que tienen estructuras tales como A-B-A, B-A-B-A, A-B-A-B-A y B-A-B-A-B.
- Como se describió anteriormente, el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es el copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene por hidrogenación del copolímero de bloques que comprende al menos un bloque A de polímero que comprende el compuesto vinil-aromático como el componente principal y al menos un bloque B de

polímero que comprende el compuesto de dieno conjugado como el componente principal. Los ejemplos de éstos incluyen aquellos que tienen estructuras tales como A-B, A-B-A, B-A-B-A, A-B-A-B-A y B-A-B-A-B.

5 Aún si el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene la estructura tipo A-B, tiende a obtenerse la composición de elastómero que tiene buena resistencia al rayado. Con vistas a un mejoramiento ulterior de la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero, el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) particularmente preferido es un copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques A de polímero que comprenden un compuesto vinil-aromático como el componente principal y al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal. Por ejemplo, son preferibles aquellos que tienen las estructuras A-B-A, B-A-B-A, A-B-A-B-A y B-A-B-A-B. Con vistas a un mejoramiento del balance de la flexibilidad y resistencia de la composición de elastómero, es preferible que tiene la estructura A-B-A.

15 En el bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y el bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal en los copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2), la distribución del compuesto vinil-aromático o del compuesto de dieno conjugado en cada uno de los bloques de polímero puede ser aleatoria, progresiva (se incrementa o disminuye un componente de monómero a lo largo de una cadena de moléculas), o un tipo de bloque parcial. Alternativamente, ellas se pueden combinar opcionalmente.

20 Cuando los copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2) tienen dos o más bloques A de polímero y dos o más bloques B de polímero, cada bloque A de polímero puede tener la misma estructura o estructura diferente entre si, y cada bloque B de polímero puede tener la misma estructura o estructura diferente entre si.

25 Se describirá la relación de mezclamiento del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) y del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) en la composición de elastómero de la presente realización. Cuando la cantidad total de la mezcla del copolímero hidrogenado de bloques (a) se define como 100 partes en masa, la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es de 10 a 60 partes en masa, y la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es de 40 a 90 partes en masa. Preferiblemente, la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es de 20 a 50 partes en masa, y la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es de 50 a 80 partes en masa.

30 Cuando la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es menor que 10 partes en masa, la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero tiende a reducirse. Cuando la cantidad del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es mayor que 60 partes en masa, la procesabilidad de moldeo (fluencia) de la composición de elastómero tiende a reducirse, y la apariencia exterior de un artículo moldeado tiende a degradarse (tiende a generarse una marca del flujo).

Método de producción del copolímero hidrogenado de bloques (a-1).

35 Siempre y cuando el copolímero hidrogenado de bloques (a-1) tiene la estructura antes mencionada, no se limita su método de producción. Por ejemplo, un copolímero de bloques de un compuesto vinil-aromático-compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación se puede sintetizar en un disolvente inactivo utilizando un catalizador de litio como en un método descrito en la publicación de patente japonesa No. 40-23798.

40 Los ejemplos del método de hidrogenación incluyen los métodos descritos en las publicaciones de patentes japonesas Nos. 42-804 y 43-6636, y las solicitudes de patentes japonesas abiertas a la inspección pública Nos. 60-220147, 61-33132 y 62-207303.

45 En ese caso, la hidrogenación se ajusta de manera que sean hidrogenados 80% o más, y preferiblemente 90% o más de los dobles enlaces alifáticos derivados del compuesto de dieno conjugado. Por otra parte, la hidrogenación se ajusta de manera que sean hidrogenados menos del 20%, y preferiblemente menos del 10% de los dobles enlaces aromáticos derivados del compuesto vinil-aromático. La relación de hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques mencionados anteriormente se puede medir fácilmente mediante análisis espectral infrarrojo o análisis de resonancia magnética nuclear.

Método de producción del copolímero hidrogenado de bloques (a-2).

50 Para el copolímero hidrogenado de bloques (a-2), por ejemplo, el copolímero de bloques del compuesto vinil-aromático-compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación se puede sintetizar en el disolvente inactivo utilizando el catalizador de litio como en el método descrito en la publicación de patente japonesa No. 40-23798.

La cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) se puede ajustar fijando al intervalo específico la temperatura pico de la temperatura interna del reactor y la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura mínima en el reactor en la polimerización del bloque B de polímero que comprende el dieno conjugado como el componente principal.

55 Específicamente, cuando una amplitud de temperatura (ΔT) que es la diferencia entre la temperatura máxima y la

temperatura mínima en el reactor es igual o menor que 20°C, se reduce la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques que se obtiene finalmente.

La temperatura pico de la temperatura interna del reactor se fija preferiblemente para que sea igual o menor que 90°C.

- 5 Para fijar la temperatura pico de la temperatura interna del reactor para que sea igual o menor que 90°C y para fijar la amplitud de temperatura (ΔT) en el reactor para que sea igual o menor que 20°C, es necesario extraer el calor de la reacción mediante enfriamiento.

10 Los ejemplos del método de hidrogenación del copolímero de bloques del compuesto vinil-aromático-compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación, sintetizados como se describió anteriormente, incluyen aquellos descritos en las publicaciones de patentes japonesas Nos. 42-8704 y 43-6636, y las solicitudes de patentes japonesas abiertas a la inspección pública Nos. 60-220147, 61-33132 y 62-207303.

15 En ese caso, la hidrogenación se ajusta de manera que sean hidrogenados 80% o más, y preferiblemente 90% o más de los dobles enlaces alifáticos derivados del compuesto de dieno conjugado. Por otra parte, la hidrogenación se ajusta de manera que sean hidrogenados menos del 20% y preferiblemente menos del 10% de los dobles enlaces aromáticos derivados del compuesto vinil-aromático.

La relación de hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques antes mencionada se puede medir fácilmente mediante análisis espectral infrarrojo o análisis de resonancia magnética nuclear.

Componente (b).

El componente (b) es una resina de polipropileno.

- 20 La composición de elastómero contiene la resina de polipropileno para mejorar la resistencia al calor y moldeabilidad de la composición de elastómero.

Como resina de propileno, se pueden emplear un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno y α -olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

- 25 En el caso del copolímero de propileno y α -olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, los ejemplos de α -olefina en el copolímero incluyen etileno, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La relación de la α -olefina es preferiblemente del 30% en masa o menor.

Estas resinas de polipropileno se pueden producir mediante un método públicamente conocido hasta ahora. Por ejemplo, se puede utilizar un método de síntesis utilizando un catalizador Ziegler-Natta.

- 30 La velocidad de flujo en fusión de la resina de polipropileno (b) es igual o mayor que 5 g/10 minutos e igual o menor que 100 g/10 minutos, y preferiblemente igual o mayor que 10 g/10 minutos e igual o menor que 600 g/10 minutos. La velocidad de flujo en fusión es un valor que se mide a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM 2138 y en lo sucesivo, se puede abreviar como MFR.

- 35 Cuando la MFR de la resina de polipropileno (b) es menor que 5 g/10 minutos, la viscosidad de fusión de la composición de elastómero tiende a incrementarse, y la procesabilidad de moldeo (fluencia) de la composición de elastómero tiende a reducirse. También, la apariencia exterior de un artículo tiende a degradarse (tiende a generarse una marca del flujo).

Cuando la MFR es mayor que 100 g/10 minutos, la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la composición de elastómero tiende a reducirse.

- 40 La resina de polipropileno (b) tiene preferiblemente un módulo elástico de flexión igual o mayor que 800 MPa, más preferiblemente igual o mayor que 900 MPa, y aún más preferiblemente igual o mayor que 1000 MPa.

Cuando el módulo elástico de flexión de la resina de polipropileno (b) es menor que 800 MPa, la dureza y resistencia al calor de la composición de elastómero tiende a reducirse.

- 45 Cuando la cantidad de la mezcla del copolímero hidrogenado de bloques como el componente (a) descrito anteriormente es de 100 partes en masa, la cantidad de mezclado de la resina de polipropileno (b) es de 30 a 125 partes en masa, y preferiblemente de 55 a 100 partes en masa.

- 50 Cuando la cantidad de mezclado de la resina de polipropileno (b) es menor que 30 partes en masa, la resistencia al calor y procesabilidad de moldeo (fluencia) de la composición de elastómero tienden a reducirse, y la apariencia exterior de un artículo moldeado tiende a degradarse (tiende a generarse una marca del flujo). Por otra parte, cuando la cantidad de mezclado de la resina de polipropileno (b) es mayor que 125 partes en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero tiende a reducirse.

Componente (c).

El componente (c) es un aceite hidrocarbonado.

La composición de elastómero comprende al aceite hidrocarbonado para tender a mejorar la flexibilidad y procesabilidad de la composición de elastómero.

- 5 Como aceite hidrocarbonado, son preferibles un aceite mineral no aromático, y un agente de ablandamiento sintético líquido o de bajo peso molecular.

Como aceite mineral no aromático se pueden utilizar un aceite parafínico y un aceite nafténico que son generalmente conocidos. Es particularmente preferible el aceite parafínico que tiene un componente de anillo aromático igual o menor que 10% en masa.

- 10 Cuando la cantidad de la mezcla del copolímero hidrogenado de bloques (a) descrito anteriormente es de 100 partes en masa, la cantidad de mezclamiento del aceite hidrocarbonado es de 0 a 60 partes en masa, preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 10 a 40 partes en masa.

Cuando la cantidad de mezclamiento del aceite hidrocarbonado es mayor que 60 partes en masa, la resistencia al rayado y resistencia al calor de la composición de elastómero tiende a reducirse.

- 15 Otros componentes.

La composición de elastómero de la presente realización puede comprender de ser necesario un polímero olefínico elastómero.

- 20 Los ejemplos de polímero olefínico elastómero incluyen un copolímero de etileno o propileno y otro monómero copolimerizable con éste tal como un copolímero etileno-propileno, un copolímero etileno-propileno-butileno, un copolímero etileno-butileno, un copolímero etileno-hexeno, un copolímero etileno-octeno, un copolímero etileno-acetato de vinilo, y un hidrolizado de éstos, un copolímero de etileno y un acrilato, un copolímero de etileno y un metacrilato, un ionómero etileno-ácido acrílico, un polietileno clorado, un copolímero propileno-butileno, un copolímero propileno-hexeno, un copolímero propileno-octeno, un copolímero de propileno y un acrilato, un copolímero de propileno y metacrilato y polipropileno clorado; polímeros olefínicos anulares tales como un copolímero etileno-norbomeno; y un polímero de polibuteno.

Aquellos comprendidos en la resina de polipropileno como el componente (b) descrito anteriormente se excluyen del polímero olefínico elastómero mencionado anteriormente.

- 30 Los ejemplos de acrilato que es el monómero polimerizable con etileno o polipropileno mencionado anteriormente incluyen un éster de ácido acrílico y alcohol o alcohol glicidilo que tiene de 1-24 átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo y acrilato de hexilo.

Los ejemplos de metilacrilato incluyen un éster de ácido metacrílico y alcohol o alcohol glicidilo que tiene de 1-24 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo y metacrilato de hexilo.

- 35 Es más, la composición de elastómero de la presente realización puede comprender un polímero funcional de grupo modificado.

Los ejemplos de polímero funcional de grupo modificado incluyen materiales funcionales de grupos modificados de un copolímero estireno-butadieno, un copolímero de estireno-isopreno, un copolímero de estireno-isopreno/butadieno, y un material hidrogenado de éstos, y un polímero funcional de grupos modificados de un polímero olefínico.

- 40

Los ejemplos de la posición del grupo funcional incluyen un extremo terminal de un polímero al cual se enlaza el grupo funcional, y una cadena de moléculas del polímero en el cual se injerta el grupo funcional.

Los ejemplos de grupo funcional incluyen un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo anhídrido ácido, un grupo epoxi, un grupo isocianato y un grupo silanol.

- 45 Es más, la composición de elastómero de la presente realización puede comprender un relleno inorgánico, un estabilizador, un lubricante, un colorante, un aceite de silicona y un retardador de fuego o similares de ser necesario.

Los ejemplos del relleno inorgánico incluyen carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, mica, sulfato de bario, ácido silícico (blanco de carbón), óxido de titanio y negro de carbón.

- 50 Los ejemplos del estabilizador incluyen un antioxidante de fenol inhibido, un estabilizador de calor de fósforo, un estabilizador amino inhibidor de la luz y un absorbente de UV de benzotriazol.

Los ejemplos del lubricante incluyen ácido esteárico, éster estereato, y una sal metálica de ácido esteárico.

Los ejemplos del colorante incluyen pigmentos tales como negro de carbón y óxido de titanio.

Es preferible que el aceite de silicona tiene una viscosidad cinética de 90 cst o mayor a 25°C.

- 5 Los ejemplos del retardador de fuego incluyen compuestos halógenos tales como un compuesto de bromo y un compuesto de cloro, un compuesto de fósforo, y un compuesto inorgánico. Los ejemplos de compuesto de cloro incluyen polietileno clorado y perclorociclopentadecano. Los ejemplos del compuesto de bromo incluyen hexabromobenceno, óxido de decabromodifenilo, óxido de polidibromofenileno, dibromoetilidibromociclohexano, un derivado de tetrabromobisfenol, tetradecabromodifenoxibenceno, 2,2.bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 10 tribromoestireno, hexabromociclododecano, una resina epoxi bromada, un compuesto aromático de bromo y poliestireno bromado. Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen fosfato de tricloroetilo, fosfato de trisbromofenilo, fosfato de trisbromoneopentilo, un éster fosfórico aromático condensado, un éster fosfórico condensado que contiene halógeno, polifosfato de amonio, un fosfato de melamina, un retardador de fuego de fósforo rojo. Los ejemplos del compuesto inorgánico incluyen hidróxidos de metales tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de calcio, óxidos de metales tales como borato de zinc y borato de 15 bario, carbonato de calcio, arcilla, carbonato básico de magnesio e hidrocalcita.

Método de producción de la composición de elastómero.

Se pueden utilizar métodos conocidos convencionalmente para el mezclamiento de los componentes de polímeros como un método de producción de la composición de elastómero de la presente realización.

- 20 Los ejemplos preferidos de los métodos incluyen un método para realizar la fusión y amasado utilizando diversos tipos de máquinas de amasado tales como un rodillo mezclador, un amasador, una mezcladora de bumbury y un moldeador por extrusión, que se utilizan comúnmente para obtener el material mezclado lo más homogéneo.

Como un paso previo anterior a la realización de la fusión y amasado, previamente se mezcla en seco una mezcla predeterminada utilizando mezcladoras tales como una mezcladora Henschel, un volteador y una mezcladora de cinta. La mezcla se funde y amasa, y por tanto, se puede obtener una composición homogénea de elastómero.

- 25 El método de operación para fundir y amasar no está limitado particularmente. Como método de operación, se ejemplifican un método de fusión y amasado de una mixtura de la mezcla del copolímero hidrogenado de bloques (a), la resina de polipropileno (b), el aceite hidrocarbonado (c) y otros componentes predeterminados, o un método de mezclamiento de la mezcla del copolímero hidrogenado de bloques (a), el aceite hidrocarbonado (c) y otros 30 componentes predeterminados, primero, seguido en un proceso posterior por la adición de la resina de polipropileno (b) a la mixtura obtenida, y la fusión y amasado de la mixtura.

Método de producción del cuerpo moldeado hecho de la composición de elastómero.

Como un método de moldeo de la composición de elastómero de la presente realización, se puede aplicar cualquiera de los métodos de moldeo por inyección, moldeo por extrusión y moldeo por compresión o similares. El moldeo por inyección es particularmente preferible debido a que tiene excelente moldeabilidad.

- 35 Cuando se lleva a cabo el moldeo por inyección, se puede utilizar una máquina común de moldeo de plásticos, y por tanto, se obtiene en un corto tiempo un artículo moldeado por inyección.

Cubierta protectora de dispositivos airbag.

La composición de elastómero de la presente realización es apropiada como un material para la cubierta protectora de los dispositivos airbag.

- 40 La cubierta protectora de los dispositivos airbag se puede producir mediante un método de moldeo por inyección.

Específicamente, se suministra la composición de elastómero a una máquina de moldeo por inyección provista de un molde predeterminado para formar la cubierta protectora de los dispositivos del airbag, y se moldea por inyección en la máquina de moldeo por inyección. Por lo tanto, la cubierta protectora de dispositivos airbag se puede producir en corto tiempo.

- 45 Como la composición de elastómero de la presente realización tiene excelente estabilidad al calor, la composición de elastómero tiene una ventaja en cuanto a que la composición de elastómero que permanece en la boquilla de inyección y recipiente operacional se puede reutilizar en la operación siguiente.

- 50 Para que la cubierta protectora de dispositivos airbag realmente se pueda desplegar para disparar instantáneamente un airbag, la bolsa de almacenaje está provista preferiblemente de una línea predeterminada de rotura diseñada previamente.

La línea de rotura está diseñada en forma de H, forma de U o similar considerando la posición de un pasajero, la

posición instalada del dispositivo del airbag, la dirección de liberación del airbag y la configuración de la cubierta o similar. Es preferible que la línea de rotura forme una ranura en forma de V, una ranura en forma de U o similares para corresponder a la porción de ruptura prevista, y tiene un espesor más delgado que el correspondiente a las otras partes.

- 5 La cubierta protectora de dispositivos airbag se produce de manera económica y ventajosa por moldeo de una sola capa mediante el método de moldeo por inyección. Sin embargo, la cubierta protectora puede estar combinada con otro material plástico para reforzar una parte de monta y mejorar la rigidez del artículo moldeado.

En el caso de combinación, se puede utilizar un método de moldeo de inyección multicapas y un método de unión utilizando un adhesivo. Debido a que la composición de elastómero de la presente realización tiene excelentes características de apariencia exterior y resistencia al rayado, la composición de elastómero es apropiada como un material de capa exterior.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá específicamente en más detalle mediante ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

- 15 Las propiedades físicas de los ejemplos y ejemplos comparativos se midieron y evaluaron según los siguientes índices.

(1) Dureza (-)

La dureza se midió a 23°C según la norma JIS K6301 utilizando el tipo A.

(2) Resistencia a la tracción (MPa)

- 20 La resistencia a la tracción se midió utilizando dumbbell No. 3 y una lámina de presión con un espesor de 2 mm como una muestra según la norma JIS K6301.

(3) Alargamiento (%)

El alargamiento se midió utilizando dumbbell No. 3 y una lámina de presión con un espesor de 2 mm como una muestra según la norma JIS K6301.

- 25 (4) Módulo elástico de flexión (MPa)

El módulo elástico de flexión se midió a una velocidad de flexión de 2 mm/min según la norma JIS 7203.

(5) Resistencia al desgarro (MPa)

La resistencia al desgarro se midió utilizando una lámina de presión con un espesor de 2 mm. como una muestra según la norma JIS K6252 utilizando un tipo de ángulo sin cortar.

- 30 (6) Velocidad de flujo en fusión (MFR) (g/10 minutos)

La velocidad de flujo en fusión se midió a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238.

(7) Resistencia al rayado, relación de retención de brillo (%)

Se preparó una placa plana que tiene una superficie lisa mediante el método de moldeo por inyección utilizando composiciones de elastómeros de los ejemplos y ejemplos comparativos que serán descritos más adelante.

- 35 La placa plana se colocó horizontalmente y sobre ésta se situó un tejido de algodón al cual se aplicó una carga de 40 g/cm², y se movió sobre la placa hacia delante y hacia atrás 100 veces. Se calculó una relación de retención (E1/E0) x 100 (%) a partir del valor del brillo de la superficie raspada mediante el método según la norma JIS K105 (E1) y el valor del brillo antes del raspado (E0).

Procesabilidad por moldeo y apariencia exterior

- 40 Se moldeó según las siguientes condiciones una cubierta protectora de dispositivos airbag para asientos del conductor mediante una máquina de moldeo por inyección (nombre comercial: EF-120S18A, fabricada por Nissei Plastic Industrial Co., Ltd) utilizando composiciones de elastómeros de los ejemplos y ejemplos comparativos a ser descritos posteriormente. La cubierta protectora tiene un espesor de 5 mm., una porción de ruptura prevista (línea de ruptura) que tiene un espesor de 0,5 mm., y una porción de rotación en bisagra que tiene un espesor de 2,5 mm.

- 45 Temperaturas del cilindro

C1 (una parte correspondiente a la cara frontal de la máquina de inyección por moldeo): 180°C,

C2 (una parte correspondiente a la cara intermedia de la máquina de inyección por moldeo): 190°C

C3 (una parte correspondiente a la cara posterior de inyección): 190°C,

Temperatura de la tobera: 200°C,

Velocidad de inyección: una velocidad baja,

5 Temperatura de moldeo: 40°C.

Las apariencias externas tales como una marca del flujo y brillo del cuerpo moldeado se observaron visualmente. Se definió un buen cuerpo moldeado como σ ; un cuerpo moldeado ligeramente insuficiente, Δ ; y un cuerpo insuficientemente moldeado, x .

(9) Comportamiento de despliegue de la cubierta protectora (características a bajas temperaturas)

10 Se moldeó una cubierta protectora utilizando composiciones de elastómeros de los ejemplos y ejemplos comparativos que serán descritos posteriormente.

Entonces, se montaron un airbag y cubierta protectora sobre un brazo (retenedor) de hierro. Adicionalmente, se montó un generador de gas para ensamblar un dispositivo airbag.

15 A continuación, el dispositivo airbag se colocó dentro de un reservorio de aire de temperatura constante con una temperatura de -40°C como temperatura de despliegue. Después de estabilizar la temperatura interna del reservorio, se dejó durante una hora más el dispositivo airbag. Entonces, se extrajo el dispositivo airbag. El dispositivo airbag se montó sobre un soporte, se energizó y desplegó. En este momento, el dispositivo airbag se energizó un minuto después que el dispositivo airbag se extrajera del reservorio de temperatura constante.

20 Cuando se hendió solo el 95% o más de la porción de ruptura prevista de la cubierta de almacenamiento sin generar una pieza rota, y el airbag se desplegó, se evaluaron como σ (buenas) las propiedades de despliegue. Cuando se hendió una porción ligeramente imprevista de la cubierta protectora y se esparció una pequeña cantidad de piezas rotas, las propiedades de despliegue de ésta se evaluaron como Δ (aceptables). Cuando la hendidura fue insuficiente, las propiedades de despliegue de ésta se evaluaron como x (pobres).

(10) Peso molecular medio numérico

25 El peso molecular medio numérico de los componentes (a-1) y (a-2) que serán descritos posteriormente se midió mediante GPC (aparato: Tosoh Corp., HLC-8220; columna: TSKgel Super H-RC x dos columnas).

Se utilizó tetrahidrofurano como disolvente. La temperatura como condición de medición fue de 35°C.

30 El peso molecular medio numérico en términos de poliestireno se determinó utilizando una curva de calibración preparada utilizando poliestirenos estándar disponibles comercialmente de los cuales son conocidos los pesos moleculares numéricos promedio.

(11) Contenido de estireno

El contenido de estireno de los componentes (a-1) y (a-2) se midió utilizando un espectrómetro ultravioleta (UV-2450 fabricado por Shimadzu Corporation).

(12) Contenido de enlaces vinilo 1,2 y relación de hidrogenación

35 El contenido de los enlaces vinilo 1,2 y la relación de hidrogenación de los componentes (a-1) y (a-2) se midieron utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear (DPX.-400 fabricado por BRUKER).

(13) Cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal.

40 La cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del componente (a-2) se calculó midiendo una curva DSC a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min., utilizando el 7 Series Thermal Analysis System fabricado por PERKIN-ELMER, y determinando el área de pico.

Para medir la curva DSC se utilizó como muestra del copolímero hidrogenado de bloques, un copolímero hidrogenado de bloques obtenido por fomento suficiente de la cristalización después de fundido y moldeado.

A continuación, se describirá la composición del elastómero que se medirá y evaluará tal como se describió anteriormente.

45 A continuación, la letra "A" denota un polímero de bloques que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal, y la letra "B" denota un polímero de bloques que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal.

Componente (a-1)

((a-1)-1)

5 Se sintetizó como sigue un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 270.000, el contenido de estireno de 31% en masa, el contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 38% en moles, y una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%.

10 Se añadieron 0,05 phr (por un ciento de caucho) de n-butilitio como un iniciador de polimerización. Se añadieron 0,3 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina como un regulador para el contenido de enlaces vinilo 1,2 en un disolvente de ciclohexano. La temperatura interna del reactor se fijó en 60°C. El estireno y butadieno se copolimerizaron en bloque aniónico en el orden de estireno, butadieno y estireno para preparar un copolímero de bloques de estireno-butadieno mediante polimerización adiabática.

A continuación, el copolímero de bloques de estireno-butadieno se hidrogenó a una presión de hidrógeno de 5 kg/cm² a 70°C utilizando dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio y n-butilitio como catalizador de hidrogenación.

((a-1)-2)

15 Se sintetizó como sigue un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-isopreno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 290.000, un contenido de estireno de 28% en masa, un contenido de enlaces 1,4 de partes de polisopreno antes de la hidrogenación de 94% en moles y a un contenido de enlaces 3,4 de 6% en moles, y una relación de hidrogenación de la parte de polisopreno de 99%.

20 Se añadieron 0,047 phr (por ciento de caucho) de n-butilitio como un iniciador de polimerización. Se añadieron 0,05 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina en un disolvente de ciclohexano. El estireno e isopreno se copolimerizaron en bloque aniónico en el orden de estireno, isopreno y estireno para preparar un copolímero de bloques de estireno-isopreno mediante polimerización adiabática.

A continuación, el copolímero de bloques de estireno-isopreno obtenido se hidrogenó a presión de hidrógeno de 5 kg/cm² a 70°C utilizando dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio y n-butilitio como catalizador de hidrogenación.

25 ((a-1)-3)

Se sintetizó como sigue un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 260.000, un contenido de estireno de 30% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 18% en moles, y una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%.

30 Se añadieron 0,046 phr (por ciento de caucho) de n-butilitio como un iniciador de polimerización. Se añadieron 0,12 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina en un disolvente de ciclohexano. El estireno y butadieno se copolimerizaron en bloque aniónico en el orden de estireno, butadieno y estireno para preparar un copolímero de bloques de estireno-butadieno mediante polimerización adiabática.

35 A continuación, el copolímero de bloques de estireno-butadieno obtenido se hidrogenó a presión de hidrógeno de 5 kg/cm² a 70°C utilizando dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio y n-butilitio como catalizador de hidrogenación.

Tabla 1

(a-1)

	a-1-1	a-1-2	a-1-3
Estructura	S-EB-S	S-EP-S	S-EB-S
Contenido de estireno (% en masa)	31	28	30
Peso molecular	270.000	290.000	260.000
Contenido vinilo (% en moles)	38	6	18
relación de hidrogenación (%)	99	99	99

[Componente (a-2)]

40 ((a-2)-1)

- 5 Se sintetizó como sigue un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 85.000, un contenido de estireno de 21% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 51% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 12 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,03 J/g.
- Se añadieron 0,125 phr (por ciento de caucho) de n-butilitio como un iniciador de polimerización. Se añadieron 0,45 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina como un regulador para el contenido de enlaces vinilo 1,2 en un disolvente de ciclohexano. El estireno y butadieno se copolimerizaron en bloque aniónico en el orden de estireno, butadieno y estireno para preparar un copolímero de bloques de estireno-butadieno.
- 10 Se llevó a cabo el enfriamiento para extraer el calor de la reacción en la polimerización del butadieno para controlar la temperatura pico de la temperatura interna del reactor a 78°C.
- Se controló a 8°C una amplitud de temperatura (ΔT) que es la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura mínima en el reactor durante la polimerización del butadieno.
- 15 Cuando se redujo la temperatura pico, o se limitó la amplitud de temperatura (ΔT), se emplearon técnicas de reducción de la concentración en el sistema de reacción del monómero de butadieno conjuntamente con el enfriamiento; y de reducción de la velocidad de suministro del monómero de butadieno, o similar.
- A continuación, el copolímero de bloques de estireno-butadieno obtenido se hidrogenó a la presión de hidrógeno de 5 kg/cm² a 70°C utilizando dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio y n-butilitio como catalizador de hidrogenación.
- ((a-2)-2)
- 20 Se cambió la cantidad del iniciador de polimerización utilizado a 0,109 phr, y se cambió el contenido de estireno añadido. Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1). Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 102.000, un contenido de estireno de 18% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 52% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 4,3 g/10 minutos, y una cantidad del calor de fusión (ΔH) de 0,02 J/g.
- 25 ((a-2)-3)
- Se añadieron 0,50 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-2. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 101.000, un contenido de estireno de 18% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 56% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 4,5 g/10 minutos, y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,01 J/g.
- 30 ((a-2)-4)
- 35 Se cambió la cantidad del iniciador de polimerización utilizado a 0,110 phr. La cantidad del regulador utilizada para el contenido de enlaces vinilo 1,2 se cambió a 0,34 equivalentes/litio. La amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno se fijó a 20°C. Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1). Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 99.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno de 35% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 3,3 g/10 minutos, y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 1,13 J/g.
- 40 ((a-2)-5)
- 45 Se cambió la cantidad utilizada de iniciador de polimerización a 0,067 phr. Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1). Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 170.000, un contenido de estireno de 21% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 47% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,02 J/g. No se pudo medir la MFR debido a que el copolímero no fluyó.
- 50 ((a-2)-6)
- Se cambió la cantidad utilizada del iniciador de polimerización a 0,115 phr. Se añadieron 0,80 equivalentes/litio de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la temperatura pico en el reactor a 73°C.

- Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1). Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 92.000, un contenido de estireno de 21% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 65% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,01 J/g y una MFR de 7,6 g/10 minutos.
- 5 ((a-2)-7)
- Se cambió la cantidad utilizada del iniciador de polimerización a 0,117 phr. Se añadieron 0,44 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2.
- 10 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-4. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 88.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 43% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,65 J/g y una MFR de 6,8 g/10 minutos.
- 15 ((a-2)-8)
- Se cambió la cantidad utilizada de iniciador de polimerización a 0,115 phr. Se añadieron 0,66 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 45°C. La temperatura pico en el reactor se fijó a 95°C.
- 20 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 91.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 51% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 5,7 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,71 J/g.
- ((a-2)-9)
- 25 Se cambió la cantidad utilizada del iniciador de polimerización a 0,115 phr. Se añadieron 0,5 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de la temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 18°C.
- Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 90.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 51% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 7,4 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,15 J/g.
- 30 ((a-2)10)
- Se cambió la cantidad utilizada de iniciador de polimerización a 0,112 phr. Se añadieron 0,42 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 6°C.
- 35 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 95.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 45% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 4,1 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,13 J/g.
- 40 ((a-2)-11)
- Se cambió la cantidad utilizada del iniciador de polimerización a 0,112 phr. Se añadieron 0,46 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 18°C.
- 45 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 93.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 47% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 5,1 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,25 J/g.
- 50 ((a2)-12)
- Se cambió la cantidad utilizada del iniciador de polimerización a 0,124 phr. Se añadieron 0,78 equivalentes/litro de

ES 2 398 950 T3

tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 34°C. La temperatura pico en el reactor se fijó a 90°C.

5 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 84.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 55% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 5,6 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,33 J/g.

((a-2)-13)

10 Se cambió la cantidad utilizada de iniciador de polimerización a 0,115 phr. Se añadieron 0,36 equivalentes/litro de tetrametiletileno diamina como un regulador para contenido de enlaces vinilo 1,2. Se fijó la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno a 5°C.

15 Las otras condiciones fueron las mismas que aquellas del componente mencionado anteriormente (a-2)-1. Por tanto, se produjo un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno, que tenía una estructura A-B-A, un peso molecular medio numérico de 89.000, un contenido de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinilo 1,2 de partes de polibutadieno antes de la hidrogenación de 36% en moles, una relación de hidrogenación de partes de polibutadieno de 99%, una MFR de 8,2 g/10 minutos y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal de 0,16 J/g.

Tabla 2

	a-2-1	a-2-2	a-2-3	a-2-4	a-2-5	a-2-6	a-2-7	a-2-8	a-2-9	a-2-10	a-2-11	a-2-12	a-2-13
Estructura	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S	S-EB-S
AT (°C)	8	8	8	20	8	5	20	45	18	6	18	34	5
Contenido Estireno (%)	21	18	18	20	21	21	20	20	19	20	20	19	19
Peso molecular	85000	102000	101000	99000	170000	92000	88000	91000	90000	95000	93000	84000	89000
Contenido Vinilo (mol%)	51	52	56	35	47	65	43	51	51	45	47	55	36
Relación hidrog. (%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
AH (J/g)	0,03	0,02	0,01	1,13	0,07	0,01	0,65	0,71	0,17	0,13	0,25	0,33	0,16
MFR (g/10 min.)	12	4,3	4,5	3,3	Incapaz de medir	7,6	6,8	5,7	7,4	4,1	4,7	5,6	8,2

Componente (b)

Se utilizó MA03 fabricado por Japan Polychem Corporation (homopropileno, MFR: 25 g/10 minutos, módulo elástico de flexión: 1300 MPa).

5 Componente (c)

Se utilizó un aceite parafínico (Diana process oil PW-90, viscosidad cinética: 90 cST) fabricado por Idemitsu Kosan Co.

Ejemplos 1 a 9

10 Se utilizaron los copolímeros hidrogenados de bloque (a-1), (a-2) mostrados en la Tabla 3 siguiente, y la resina poliolefínica (b) y el aceite hidrocarbonado (c) descritos anteriormente. Éstos se mezclaron en la relación de mezclado de 25 partes en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-1), 40 partes en masa del copolímero de bloques (a-2), 50 partes en masa de la resina poliolefínica (b) y 20 partes en masa del aceite hidrocarbonado (c) en una mezcladora Henschel.

15 Entonces la mezcla obtenida se fundió y amasó a 220°C utilizando un amasador de misma dirección de husillo doble con un diámetro de 45 mm. para obtener un gránulo hecho de una composición de elastómero.

A continuación, el gránulo hecho de esta composición de elastómero se moldeó por inyección para obtener una pluralidad de cubiertas protectoras de dispositivos airbag para asientos de conductor. Las cubiertas protectoras se estimaron según los métodos de prueba mencionados anteriormente.

20 Las propiedades físicas de las composiciones de elastómero y los resultados de la evaluación de los artículos moldeados (cubiertas de almacenamiento de dispositivos airbag) se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Copolímero de bloques	(a-1)-1 (a-2)-1	(a-1)-1 (a-2)-2	(a-1)-2 (a-2)-2	(a-1)-3 (a-2)-1	(a-1)-1 (a-2)-3	(a-1)-1 (a-2)-9	(a-1)-1 (a-2)-10	(a-1)-1 (a-2)-11	(a-1)-1 (a-2)-12
Propiedades físicas de la composición	7,1 91 11,5 650	5,5 93 12,6 680	5,7 92 12,5 610	7,4 88 9,6 620	5,4 92 12,4 660	6,6 95 13,3 590	5,1 92 13,1 600	5,2 94 13,3 585	6,2 97 13,6 570
MFR									
Dureza									
Resistencia a la tracción (MPa/cm ²)									
Alargamiento (%)									
Módulo elástico de flexión (MPa/cm ²)	148	167	172	132	161	176	166	171	173
Resistencia a la tracción (MPa/cm ²)	6,0	7,1	6,4	5,7	6,8	6,9	6,7	6,5	6,6
Resistencia al rayado; relación retención de brillo	93	94	92	95	94	91	90	90	89
Aspecto exterior	o	o	o	o	o	o-A	o-A	o-A	o-A
Procesabilidad de moldeado	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Comportamiento de la cubierta a bajas temperaturas	o	o	o	o	o	o-A	o-i	o-A	o-A

Ejemplos de referencia 1, 10 y 11, ejemplos comparativos 1 al 3

5 Se utilizaron los copolímeros hidrogenados de bloques (a-1), (a-2) mostrados en la siguiente Tabla 4, y la resina poliolefínica (b) y el aceite hidrocarbonado (c) descritos anteriormente. Éstos se mezclaron en la relación de mezcla de 25 partes en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-1), 40 partes en masa del copolímero hidrogenado de bloques (a-2), 50 partes en masa de la resina poliolefínica (b), y 20 partes en masa del aceite hidrocarbonado (c) en una mezcladora Henschel.

Entonces, la mezcla obtenida se fundió y amasó a 220°C utilizando un amasador de misma dirección de husillo doble con un diámetro de 45 mm. para obtener un gránulo hecho de una composición de elastómero.

10

A continuación, el gránulo hecho de esta composición de elastómero se moldeó por inyección para obtener una pluralidad de cubiertas protectoras de dispositivos airbag para asientos de conductor. Las cubiertas protectoras se estimaron según los métodos de prueba mencionados anteriormente.

15 Las propiedades físicas de las composiciones de elastómero y los resultados de la evaluación de artículos moldeados (cubiertas de almacenamiento de dispositivos airbag) se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo Referencia 1	Ejemplo Comparat 1	Ejemplo Comparat 2	Ejemplo Referencia 10	Ejemplo Referencia 11	Ejemplo Comparat. 3
Copolímero de bloques	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1
	(a-2)-4	(a-2)-5	(a-2)-6	(a-2)-7	(a-2)-8	(a-2)-13
Propiedades físicas de la composición						
MFR	4,1	0,3	6,8	6,2	5,6	7,7
Dureza	99	94	85	96	98	96
Resistencia a la tracción (MPa/cm ²)	14,5	19,3	9,7	13,1	142	12,9
Alargamiento (%)	530	480	720	580	540	590
Módulo elástico de flexión (MPa/cm ²)	236	212	131	182	191	173
Resistencia a la rotura (MPa/cm ²)	6,4	8,1	6,4	7,0	7,2	7,1
Propiedades físicas del artículo moldeado						
Resistencia al rayado; relación de retención de brillo (%)	87	91	86	87	88	87
Aspecto exterior	A	/1-x	o	A	A	o-A
Procesabilidad de moldeo	A	x	o	o	o	o
Comportamiento de la cubierta a bajas temperaturas	A	A-x	A	A	A	A

- 5 Como se deduce de la Tabla 3, las composiciones de elastómero de los ejemplos 1 al 5 incluyendo la combinación de dos clases de copolímeros hidrogenados de bloques (a-1)-1 a (a-1)-3 y (a-2)-1 a (a-2)-2, (a-2)-9 a (a-2)-12 que tienen estructuras y propiedades físicas específicas, tuvieron excelente flexibilidad y resistencia. Los artículos moldeados que utilizaron estas composiciones de elastómero tuvieron buenas características suficientes en un uso práctico para cualquiera de las propiedades físicas de resistencia al rayado, características de apariencia exterior, procesabilidad de moldeo y comportamiento de despliegue de la cubierta a bajas temperaturas.
- 10 Por otra parte, como se deduce de la Tabla 4, el ejemplo de referencia 1 tuvo una cantidad de calor de fusión (ΔH) del cristal extremadamente elevada. Por lo tanto, como resultado, el artículo moldeado de la composición de elastómero tuvo características de apariencia exterior, procesabilidad de moldeo y comportamiento de despliegue de la cubierta a bajas temperaturas inferiores a las de los ejemplos 1 al 9.
- En el ejemplo comparativo 1, el peso molecular del componente (a-2)-5 fue muy elevado. El artículo moldeado de la composición de elastómero no tuvo prácticamente una buena evaluación respecto a sus características de apariencia exterior, procesabilidad de moldeo, comportamiento de despliegue de la cubierta a bajas temperaturas.
- 15 En el ejemplo comparativo 2, el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del componente (a-2)-6 fue muy elevado (65% en moles). Por lo tanto, la composición de elastómero tuvo una resistencia al rayado prácticamente inferior. La composición de elastómero tuvo características prácticamente insuficientes para la resistencia a la tracción y un módulo elástico de flexión. Aún más, como resultado, el artículo moldeado a partir de la composición de elastómero tuvo un comportamiento inferior de despliegue de la cubierta a bajas temperaturas.
- 20 En el ejemplo de referencia 10, la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno del componente (a-2)-7 fue grande. Como resultado, el artículo moldeado a partir de la composición de elastómero tuvo características de apariencia exterior inferiores a las de los ejemplos 1 al 9. Debido a que la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal fue particularmente grande, como resultado, el artículo moldeado a partir de la composición de elastómero tuvo un comportamiento ligeramente inferior de despliegue de la cubierta a baja temperatura.
- 25 En el ejemplo de referencia 11, la amplitud de temperatura (ΔT) durante la polimerización del butadieno del componente (a-2)-8 fue grande. Como resultado, el artículo moldeado a partir de la composición de elastómero tuvo características de apariencia exterior inferiores a las de los ejemplos del 1 al 9. Debido a que la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal fue particularmente grande, como resultado, el artículo moldeado a partir de la composición de elastómero tuvo un comportamiento ligeramente inferior de despliegue de la cubierta a baja temperatura.
- 30 En el ejemplo comparativo 3, el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del componente (a-2)-13 fue muy escaso (38% en moles) y la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal fue elevada. Por lo tanto, la composición de elastómero tuvo características de resistencia al rayado prácticamente insuficientes. Como resultado, el artículo moldeado tuvo un comportamiento inferior de despliegue de la cubierta a baja temperatura.
- 35 La presente solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente (No. 2008-078826) presentada en Japón el 25 de marzo de 2008, la totalidad de cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

Aplicabilidad industrial

- 40 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención tiene características del copolímero hidrogenado de bloques que tiene excelente flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia y procesabilidad de moldeo. La composición de elastómero termoplástico proporciona un cuerpo moldeado que tiene características excelentes de apariencia exterior, resistencia al rayado y características a bajas temperaturas. Por lo tanto, la composición de elastómero termoplástico tiene aplicabilidad industrial en forma de partes del interior de un automóvil tal como la cubierta protectora de dispositivos airbag y un panel de instrumentos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de elastómero que comprende:
- (a) 100 partes en masa de una mezcla de copolímeros hidrogenados de bloques, que comprende copolímeros hidrogenados de bloques (a-1) y (a-2);
- 5 (a-1):10 a 60 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques, que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques, que comprende
- al menos dos bloques A de polímero que comprenden un compuesto vinil-aromático como el componente principal y
- 10 al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,
- en donde un peso molecular medio numérico es mayor que 200.000 y menor o igual que 400.000, y el contenido de los bloques de polímero A es de 15 a 40% en masa:
- (a-2): 40 a 90 partes en masa de un copolímero hidrogenado de bloques, que se obtiene por hidrogenación de un copolímero de bloques, que comprende
- 15 al menos un bloque A de polímero que comprende un compuesto vinil-aromático como el componente principal y
- al menos un bloque B de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como el componente principal,
- 20 en donde un peso molecular medio numérico es mayor que 30.000 y 140.000 o menor, el contenido del bloque A de polímero es de 10 a 25% en masa, el contenido de enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación es de 40 a 60% en moles, el copolímero hidrogenado de bloques (a-2) tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 g/10 minutos o mayor y menor que 30 g/10 minutos, determinados a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238 y una cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es menor que 0,5 J/g;
- 25 (b) 30 a 125 partes en masa de una resina de polipropileno que tiene un valor de velocidad de flujo en fusión (MFR) igual o mayor que 5 g/10 minutos e igual o menor que 100 g/10 minutos, determinado a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238; y
- (c) 0 a 60 partes en masa de un aceite hidrocarbonado.
- 30 2. La composición de elastómero según la reivindicación 1, en donde el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es mayor que 50% en moles y menor o igual que 60% en moles.
3. La composición de elastómero según la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad del calor de fusión (ΔH) del cristal del copolímero hidrogenado de bloques (a-2) es menor que 0,1 J/g.
- 35 4. La composición de elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido de los enlaces vinilo en el compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero hidrogenado de bloques (a-1) es menor que 40% mol.
5. La composición de elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la resina de polipropileno (b) es un homopolímero de polipropileno y/o un copolímero de propileno y α -olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, cada uno con un módulo elástico de flexión igual o mayor que 800 MPa.
- 40 6. Una cubierta protectora de dispositivo airbag hecha de la composición de elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.