



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 282**

51 Int. Cl.:
A63B 37/00 (2006.01)
B29D 31/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03719937 .9**
86 Fecha de presentación : **25.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1497001**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Composición de caucho para la preparación de componentes de pelota de golf.**

30 Prioridad: **25.04.2002 US 375980 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **Firestone Polymers, L.L.C.**
381 West Wilbeth
Akron, Ohio 33409, US

72 Inventor/es: **Graves, Daniel y**
Barry, Mitch

74 Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

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 caucho para la preparación de componentes de pelota de golf.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de caucho que son útiles para la fabricación de componentes de pelota de golf así como también a los componentes de pelota de golf y pelotas de golf preparadas a partir de los mismos.

10 Antecedentes de la invención

En la técnica de fabricación de pelotas de golf es deseable conseguir un componente de caucho curado que tenga un tacto suave con máximo rebote. En particular, estas propiedades son muy deseables a altas frecuencias, que se pueden observar analizando las propiedades viscoelásticas de los componentes curados. Por ejemplo, el módulo de almacenamiento elástico, es decir, G' , es indicativo de la dureza de los componentes de caucho y por tanto se minimiza preferiblemente, especialmente a frecuencias superiores. La pérdida por histéresis del componente de caucho, es decir, $\tan \delta$, que es G''/G' , es indicativo de las características de rebote del componente de caucho. En otras palabras, cuando la pérdida de energía debido a calor se minimiza, se maximiza la energía disponible que puede ser devuelta como rebote.

Considerando que estas propiedades deseables están inversamente relacionadas entre ellas, hay una necesidad continua de desarrollar composiciones de caucho que den lugar a componentes curados que muestren tanto bajo módulo como baja pérdida por histéresis a frecuencias superiores.

La patente de Estados Unidos 4.561.657 describe pelotas de golf hechas de acrilato de cinc, sales de cinc de ácidos grasos superiores, antioxidantes, ZnO, cargas y cis-polibutadieno. Los ácidos grasos se pueden usar solos o en mezcla. De forma similar, la patente de Estados Unidos 4.305.851 describe pelotas de golf hechas de caucho, ZnO, metacrilato de Zn y polietilenglicolalquilfenol.

30 Resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para mejorar el tacto y velocidad de rebote de una pelota de golf, comprendiendo el procedimiento: preparación de una pelota de golf a partir de una composición de caucho que comprende: un caucho, de 3 a 12 partes en peso de un aditivo de procesamiento por 100 partes en peso de caucho; donde dicho aditivo de procesamiento incluye: i) un tensioactivo de alto HLB que tenga un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 3 a 35, donde el tensioactivo de alto HLB es (a) un éster de ácido graso de azúcares C5 o C6, o (b) derivados de polioxietileno de ésteres de ácido graso de azúcares C5 o C6, o ii) al menos dos sales de cinc de ácido graso distintas, de 18 a 32 partes en peso de un agente reticulante multi-funcional por 100 partes en peso de caucho, de 0,2 a 1,0 partes en peso de un iniciador de curado por 100 partes en peso de caucho, de 0 a 25 partes en peso de óxido de cinc por 100 partes en peso de caucho, y de 0 a 0,7 partes en peso de antioxidante.

Además la invención proporciona un procedimiento para la preparación de una pelota de golf, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un cemento de caucho que incluya caucho y disolvente, donde el caucho es polibutadieno que tiene un contenido cis de al menos el 60%; adición de un aditivo de procesamiento al cemento de caucho para formar un cemento de caucho modificado, donde dicho aditivo de procesamiento incluye: i) un tensioactivo de alto HLB que tenga un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 3 a 35, o ii) al menos dos sales de cinc de ácido graso distintas; aislar el aditivo de procesamiento y el caucho del cemento de caucho para formar una premezcla; adición de un agente reticulante multi-funcional e iniciador de curado a la premezcla para formar una composición de caucho, donde el agente reticulante multi-funcional es diacrilato de cinc, dimetilacrilato de cinc, o ambos; mezclado de la composición de caucho para formar una composición de caucho curable; extrusión de la composición de caucho curable en un componente de pelota de golf pre-curado; uso del componente de pelota de golf para construir una pelota de golf pre-curada; y curado de la pelota de golf pre-curada.

Además la invención proporciona una pelota de golf obtenida por cualquiera de los procedimientos anteriores.

55 Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 a 8 son barridos de temperatura viscoelástica de vulcanizados de caucho, donde la figura 1 (muestra 1), figura 3 (muestra 3) y figura 5 (muestra 5) son controles, la figura 2 (muestra 2), figura 4 (muestra 4) y figura 6 (muestra 6) representan ejemplos de esta invención, donde se añade un aditivo de procesamiento al mezclador, y la figura 7 (muestra 7) y figura 8 (muestra 8) representan ejemplos de esta invención donde se añade un aditivo de procesamiento al cemento.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Los componentes de pelota de golf de esta invención se preparan a partir de composiciones de caucho que incluyen un agente dispersante, que se pueden designar también como aditivo de procesamiento. En una realización, el agente dispersante se añade a un cemento de caucho y se aísla del cemento con el caucho.

ES 2 289 282 T3

En general las composiciones de caucho usadas en la práctica de la presente invención son similares a las usadas convencionalmente en la técnica excepto por la adición del agente dispersante. En una realización, la composición de caucho incluirá un caucho, el agente dispersante, un agente reticulante multi-funcional, un iniciador de curado, e ingredientes opcionales tales como óxido de cinc y antioxidantes.

Aunque la práctica de esta invención no se encuentra limitada a la selección de cualquier caucho particular, se prefiere que el caucho incluya un polímero de polibutadieno de alto *cis*. Alto *cis* se refiere al hecho de que al menos el 60%, más preferiblemente al menos el 70%, e incluso más preferiblemente al menos el 80% de las unidades monoméricas de butadieno del polímero se encuentren en la configuración *cis*.

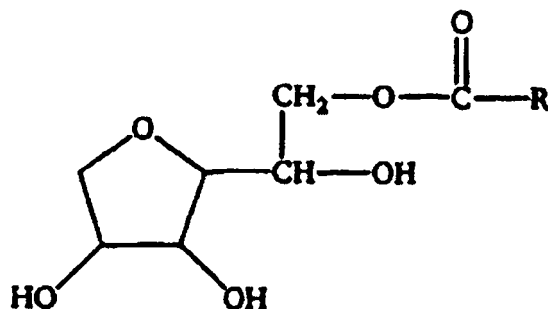
El polibutadieno de alto *cis* tiene preferiblemente un peso molecular alto, que se puede caracterizar porque tiene una viscosidad de Mooney (ML_{1+4} a 100°C) que es al menos 40, más preferiblemente al menos 45, e incluso más preferiblemente al menos 50. En una realización preferida, la viscosidad de Mooney (ML_{1+4} a 100°C) es inferior a 60.

Si bien se conocen numerosos procedimientos en la técnica para la preparación de polibutadieno de alto *cis*, el procedimiento preferido incluye el uso de un catalizador basado en níquel que incluye triisobutilaluminio, un ión fluoruro tal como trifluoruro de boro y boroacilato de níquel. Estos catalizadores se conocen en la técnica como se describe en las patentes de Estados Unidos números 4.562.171 y 4.562.172.

Los agentes dispersantes, que también se pueden designar como aditivos de procesamiento, ayudan en la dispersión de los otros ingredientes dentro de la composición de caucho. Se excluyen preferiblemente aceites derivados del petróleo, tales como aceites parafínicos, aromáticos y nafténicos. Se excluyen preferiblemente aquellos compuestos que tienen un punto de inflamación que es inferior a aproximadamente 125°C. En una realización, los agentes de dispersión preferidos tienen un punto de inflamación superior a 125°C.

Los aditivos de procesamiento puede ser tensioactivos de alto HLB que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 3 a 35, más preferiblemente de 10 a 33, e incluso más preferiblemente de 20 a 30. Valores de HLB superiores corresponden a mayor hidrofilia. Estos tensioactivos pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente. El peso molecular de estos tensioactivos es preferiblemente de 100 g/mol a 15.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 g/mol a 14.000 g/mol, y más preferiblemente de 5.000 g/mol a 13.000 g/mol.

Tensioactivos de alto HLB útiles incluyen ésteres de ácido graso de azúcares C_5 y C_6 hidrogenados y no hidrogenados, por ejemplo, sorbitosa, manitosa y arabinosa. Estos compuestos tienen al menos tres grupos hidroxilo y de uno a 3,5 grupos éster (sesquiésteres). También son útiles los derivados de polioxietileno de los mismos. Los azúcares hidrogenados y no hidrogenados esterificados se pueden describir en general con la siguiente fórmula usando sorbitol como el éster representativo



en la que R deriva de ácidos grasos saturados e insaturados C_{10} a C_{22} , por ejemplo, esteárico, láurico, palmítico, oleico y similares.

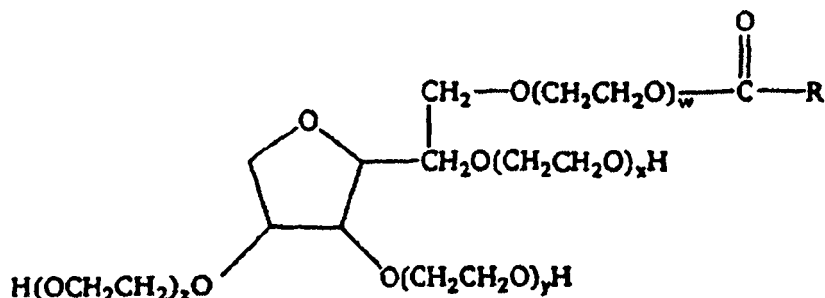
Ejemplos representativos incluyen los oleatos de sorbitán, incluyendo monooleato, dioleato, trioleato y sesquioleato, así como también ésteres de sorbitán de ácidos grasos láurico, palmítico y esteárico, y derivados de polioxietileno de los mismos, y otros polioles y, de forma más particular, glicoles, tales como compuestos polihidroxílicos y similares. De forma similar se pueden formar otros ésteres con manitosa y arabinosa.

Tensioactivos de alto HLB útiles se encuentran comercialmente disponibles con los nombres comerciales Tween 20, Span 20, SPAN 60 (estearato de sorbitán); SPAN 80 (oleato de sorbitán) y SPAN 85 (tri-oleato de sorbitán) y Myrj 59 (ICI Surfactants; Wilmington, DE), y los nombres comerciales Pluronic L35, Pluronic F38 y Pluronic F88 (BASF; Mount Olive, NJ). Otros sorbitanos comercialmente disponibles incluyen los monooleatos de sorbitán conocidos como Alkamuls SMO; Capmul O; Glucomul O; Arlacel 80; Emsorb 2500 y, S-Maz 80.

Se pueden usar también los derivados de polioxietileno de los adyuvantes de procesamiento anteriores. Estos incluyen ésteres de ácido graso de azúcares C_5 y C_6 hidrogenados y no hidrogenados, por ejemplo, sorbitosa, manitosa y arabinosa, y tienen al menos tres grupos hidroxilo y de uno a 3,5 grupos éster (sesquiésteres). Los azúcares hidro-

ES 2 289 282 T3

genados y no hidrogenados esterificados derivados de polioxietileno se pueden describir en general con la siguiente fórmula, de nuevo, usando sorbitol como el éster representativo



en la que R deriva de ácidos grasos saturados e insaturados C₁₀ a C₂₂, por ejemplo, esteárico, láurico, palmítico, oleico y similares y la suma de w + x + y + z es 20.

Los derivados de polioxietileno de estos adyuvantes de procesamiento, a veces designados como polisorbatos y ésteres de polioxietilensorbitán, son análogos a los ésteres de ácido graso de azúcares hidrogenados y no hidrogenados indicados anteriormente (sorbitanos) excepto en que las unidades de óxido de etileno se disponen en cada uno de los grupos hidroxilo. Polisorbatos comercialmente disponibles incluyen monooleato de sorbitán POE (20); polisorbato 80, Tween 80, Emsorb 6900; Liposorb O-20; T-Maz 80. Otros productos útiles incluyen TWEEN 60 [estearato de sorbitán POE (20)]; TWEEN 80 [oleato de sorbitán POE (20)]; TWEEN 85 [tri-oleato de sorbitán POE (20)]; sesquioleato de sorbitán POE (20); laurato de sorbitán POE (20); palmitato de sorbitán POE (20) así como también TWEEN 20, TWEEN 21, TWEEN 60K, TWEEN 65, TWEEN 65K y TWEEN 81 (ICI Specialty Chemicals).

En otra realización se usan sales de cinc de ácido graso como aditivos de procesamiento. Los ácidos grasos a partir de los que se pueden preparar las sales incluyen ácidos grasos tanto saturados como insaturados. Los ácidos grasos saturados pueden incluir ácido butírico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico. Los ácidos grasos insaturados pueden incluir ácido oleico y linoleico. Se pueden usar también mezclas comerciales de ácidos esteáricos, que incluyen aproximadamente 45% de ácido palmítico, aproximadamente 50% de ácido esteárico, y aproximadamente 5% de ácido oleico. Se encuentran comercialmente disponibles mezclas útiles de carboxilatos de cinc con el nombre comercial Aktiplast GT (Rhein Chemie Corp; Trenton, Nueva Jersey), que son sales de cinc de ácido graso.

Los agentes reticulantes multi-funcionales usados en la preparación de las composiciones de caucho de esta invención incluyen preferiblemente agentes reticulantes iónicos. Ejemplos preferidos de agentes reticulantes iónicos multi-funcionales incluyen diacrilato de cinc y dimetacrilato de cinc.

Iniciadores de curado útiles incluyen aquellos compuestos que promoverán, iniciarán o catalizarán una reacción entre el agente reticulante multi-funcional y el caucho y con ello reticulan o curan el caucho. Los expertos en la materia serán capaces de seleccionar iniciadores de curado apropiados en base a la selección del agente reticulante multi-funcional. En una realización en la que se use diacrilato de cinc como el agente reticulante multi-funcional, los iniciadores de curado útiles incluyen compuesto de peróxido tales como dicumilperóxido o compuestos de bisperóxido. Se encuentran comercialmente disponibles compuestos de dicumilperóxido con el nombre comercial Di-CupTM y se encuentran disponibles compuestos de bisperóxido con el nombre comercial Vul-CupTM (Hercules, Inc.; Wilmington, Delaware).

Las composiciones de caucho usadas en la presente invención pueden incluir también diversos ingredientes que se usan en la preparación de composiciones de caucho convencionales. Estos ingredientes opcionales incluyen óxido de cinc y diversos antioxidantes. Los antioxidantes útiles incluyen fenoles impedidos.

En la preparación de las composiciones de caucho usadas en la práctica de la presente invención, la adición del aditivo de procesamiento no altera necesariamente la cantidad de otros ingredientes que se usan de forma convencional.

En una realización, las composiciones de caucho incluirán de 3 a 12 partes en peso de aditivo de procesamiento por 100 partes en peso de caucho (phr), de 18 a 32 partes en peso de agente reticulante multi-funcional phr, de 0,2 a 1,0 partes en peso de iniciador de curado phr, de 0 a 25 partes en peso de óxido de cinc phr, y de 0 a 0,7 partes en peso de antioxidante phr. En una realización preferida, la composición de caucho incluirá de 5 a 10 partes en peso de aditivo de procesamiento por 100 partes en peso de caucho (phr), de 20 a 30 partes en peso de agente reticulante multi-funcional phr, de 0,3 a 0,7 partes en peso de iniciador de curado phr, de 2 a 20 partes en peso de óxido de cinc phr, y de 0,1 a 0,5 partes en peso de antioxidante phr.

En otra realización preferida, la composición de caucho incluirá de 6 a 9 partes en peso de aditivo de procesamiento por 100 partes en peso de caucho (phr), de 22 a 28 partes en peso de agente reticulante multi-funcional phr, de 0,4 a 0,6 partes en peso de iniciador de curado phr, de 5 a 15 partes en peso de óxido de cinc phr, y de 0,2 a 0,4 partes en peso de antioxidante phr.

Las composiciones de caucho de esta invención se preparan mezclando o componiendo los ingredientes de acuerdo con técnicas de composición o mezcla de caucho convencionales. En una realización preferida, se usa un procedimiento de composición en dos etapas. En este procedimiento se mezclan los ingredientes de la composición de caucho, excepto el iniciador de curado, a una temperatura elevada tal como 100 a 150°C. En la segunda etapa del procedimiento de mezcla se añade el iniciador de curado y se continúa mezclando a una temperatura inferior tal como aproximadamente 100°C.

En una realización preferida, la preparación de la composición de caucho incluye la formación de una premezcla, que es una mezcla madre del caucho y del aditivo de procesamiento.

La premezcla se forma por adición de al menos un aditivo de procesamiento a un cemento polimérico de caucho, con lo que se forma un cemento polimérico modificado, y subsiguientemente aislamiento del elastómero cauchutoso y aditivo de procesamiento del disolvente. La adición del aditivo de procesamiento al cemento puede tener lugar usando distintas técnicas. En una realización, el aditivo de procesamiento se añade directamente al cemento. En otra realización, el aditivo de procesamiento se añade al cemento mediante un cóctel. Una vez que el aditivo de procesamiento se añade al cemento para formar el un cemento polimérico modificado, el un cemento polimérico modificado se puede mezclar o agitar. El polímero y aditivo de procesamiento se aíslan luego del disolvente y se secan opcionalmente para formar la premezcla.

En una realización, el cóctel es una mezcla de un disolvente orgánico y un aditivo de procesamiento. Ingredientes adicionales que se pueden añadir a este cóctel incluyen antioxidantes y aceites, que incluyen plastificantes, aceites extensores, y aceites sintéticos. Se describen anteriormente disolventes orgánicos útiles. Disolventes útiles incluyen ciclohexanos comerciales, hexanos comerciales o una mezcla de ciclohexanos y hexanos comerciales.

El cóctel incluye preferiblemente de 5 a 50 partes en peso de adyuvante de procesamiento y de 100 a 35 partes en peso de disolvente.

El cóctel se prepara combinando y mezclando preferiblemente los ingredientes. Esta etapa de combinación tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 30 a 140°C, más preferiblemente de 40 a 130°C, e incluso más preferiblemente de 50 a 120°C. La mezcla se continúa preferiblemente hasta que el aditivo de procesamiento se homogenice dentro del disolvente y aceite opcional.

El cóctel se añade preferiblemente al cemento polimérico en tanto el cemento polimérico esté sometido a agitación. Preferiblemente, el cemento polimérico está a una temperatura de 30 a 120°C, más preferiblemente de 40 a 110°C, e incluso más preferiblemente de 50 a 100°C. El cóctel se mantiene también preferiblemente dentro de estos intervalos de temperatura durante el proceso de adición.

La cantidad de adyuvante de procesamiento añadida al cemento polimérico o látex se encuentra en general de 0,1 a 20 phr, preferiblemente de 5,0 a 15 phr, más preferiblemente de 6,0 a 10 phr, aún más preferiblemente de 1,2 a 8 phr, y aún más preferiblemente de 1,5 a 5 phr, donde phr se refiere a las partes en peso de ingrediente, es decir, adyuvante de procesamiento, por 100 partes en peso de caucho.

Tras formación del cemento polimérico modificado o látex, el elastómero cauchutoso y el adyuvante de procesamiento se aíslan del disolvente y preferiblemente se secan. Esta composición aislada se puede designar como la premezcla de caucho/adyuvante de procesamiento o simplemente premezcla. Se pueden usar procedimientos convencionales de desolventización y secado. En una realización en la que se usa un cemento polimérico, la premezcla se puede aislar del disolvente mediante destilación con vapor del disolvente seguido de filtración. Se puede eliminar el disolvente residual secando la mezcla madre de caucho/adyuvante de procesamiento usando técnicas de secado convencionales tales como un secador de tambor. De forma alternativa el cemento modificado de caucho se puede secar con tambor directamente para producir la premezcla.

Una vez que la composición de caucho se ha compuesto o mezclado, se extruye la composición y se conforma de acuerdo con procedimientos convencionales para la formación de pelotas de golf. Tras la formación del componente de pelota de golf no curado o verde, se somete la pelota no curada a condiciones de curado. En una realización preferida se usa un procedimiento de curado de dos etapas como es habitual en la técnica. Las composiciones de esta invención son particularmente útiles para la formación de núcleos de pelotas de golf multi-pieza. La construcción y procedimientos de fabricación generales de estas pelotas de golf son bien conocidos en la técnica como se ejemplifica en las patentes de Estados Unidos números 5.697.856, 5.919.862, 5.932.661, 5.971.869, 5.981.658, 5.998.506, 6.004.226 y 6.071.201, que se incorporan a esta invención como referencia.

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos. No obstante, los ejemplos no deberían ser vistos como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 8

5 Se prepararon ocho composiciones de caucho de acuerdo con la fórmula indicada en la tabla I.

TABLA I

10	Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
	Caucho I	100,0	100,0	---	---	---	---	---	---
	Caucho II	---	---	100,0	100,0	---	---	---	---
15	Caucho III	---	---	---	---	100,0	100,0	---	---
	Premezcla I	---	---	---	---	---	---	110,0	---
20	Premezcla II	---	---	---	---	---	---	---	110,0
	Diacrilato de cinc	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
25	Óxido de cinc	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	Antioxidante	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
30	Aditivo de procesamiento	---	10,0	---	10,0	---	10,0	---	---
	Iniciador de curado	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
35	Total	143,7	153,7	143,7	153,7	143,7	153,7	153,7	153,7

40 El caucho I incluyó un polibutadieno de alto *cis* que se adquirió con el nombre comercial BR11 (Japan Synthetic Rubber; Tokio, Japón). El caucho II incluyó un caucho de polibutadieno de alto *cis* con Mooney (ML₁₊₄ a 100°C) de 70 (97%) que se preparó usando un sistema catalizador basado en neodimio que usa cloruro de triisobutilaluminio y de dietilaluminio como co-catalizadores. El caucho III incluyó un caucho de polibutadieno de alto *cis* de Mooney (ML₁₊₄ a 100°C) de 40 (97%) que se preparó usando un sistema catalizador basado en neodimio que usa cloruro de triisobutilaluminio y de dietilaluminio como co-catalizadores. La premezcla I incluyó el mismo caucho que el caucho II, es decir, caucho de polibutadieno de alto *cis* de Mooney 70, junto con un aditivo de procesamiento que se añadió a un cemento de caucho que incluía caucho II. De forma más específica, se preparó la premezcla I añadiendo 10 partes en peso de un aditivo de procesamiento phr a un cemento de caucho que incluía aproximadamente 16% de caucho en un disolvente de hexanos. Después de la mezcla convencional del aditivo de procesamiento en el cemento de caucho, se coaguló el caucho mediante desolventización con vapor. La premezcla II incluía caucho III, es decir, caucho de polibutadieno de alto *cis* de Mooney 40, premezclado con un aditivo de procesamiento de la misma forma que se preparó la premezcla I. El aditivo de procesamiento que se usó en la premezcla I y premezcla II incluyó AktiplastTM GT (Rhein Chemie).

55 El diacrilato de cinc se adquirió con el nombre comercial SRTM (Sartomer Co.; Exton, Pennsylvania). El antioxidante se adquirió con el nombre comercial IrganoxTM 1076 (Ciba-Geigy; Tarrytown, Nueva York) y el iniciador de curado se adquirió con el nombre comercial Vul-CupTM 40R (Hercules).

60 Los ingredientes identificados en la tabla I se mezclaron de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se precalentó un equipo Brabender de 300 gramos a 70°C, y se mezclaron los ingredientes en un único paso y se extrajo a 100°C.

65 La composición de caucho no curada se extruyó y analizó en cuanto a diversas propiedades físicas. Las propiedades físicas y resultados de estos ensayos se indican en la tabla II. La tabla II incluye también datos del análisis de un componente de caucho curado. El curado de los componentes de caucho tiene lugar mediante calentamiento del extruido no curado a 160°C durante 20 minutos.

ES 2 289 282 T3

TABLA II

	1	2	3	4	5	6	7	8
Análisis de compuesto								
Viscosidad de Mooney ML ₁₊₄ a 100°C	34,9	20,0	53,9	21,4	31,7	16,8	26,8	9,7
Boquilla Garvey	6,0	5,0	4,0	5,0	5,0	5,0	4,0	8,0
Reómetro a 160°C, intervalo de 1° Arc 50°								
Ts2	1,6	1,7	1,7	1,4	1,4	1,4	1,6	1,4
Tc50	3,6	3,8	3,2	3,5	3,1	3,6	5,0	3,7
Tc90	11,7	14,0	11,0	13,2	11,3	13,1	16,0	16,0
ML	5,5	3,5	7,6	4,6	4,9	3,5	5,7	3,3
MH	80,5	64,1	82,7	68,2	83,9	69,0	70,5	54,8
Análisis de muestra curada								
Rebote Zwick								
0°C	75,9	78,6	76,9	78,8	76,5	78,3	78,3	78,8
25°C	81,1	82,4	80,4	81,9	80,5	81,0	81,6	81,9
65°C	81,3	80,3	81,4	81,3	81,6	80,1	81,2	79,4
Durómetro a temperatura ambiente								
Shore A	90	87	90	86	88	88	88	87

Shore D	38	33	39	32	39	34	34	32
Propiedades viscoelásticas de muestra curada								
Análisis a -50°C								
G' (MPa)	16,9 0	15,8 1	25,4 7	15,8 4	24,2 3	15,6 5	14,0 1	14,9 7
G'' (MPa)	1,66	1,39	2,75	1,41	2,21	1,37	1,27	1,25
tg δ	0,09 8	0,08 8	0,10 8	0,08 9	0,09 1	0,08 7	0,09 0	0,08 3
Análisis a -20°C								
G' (MPa)	13,7 6	12,5 2	20,1 4	13,5 6	20,1 9	12,9 6	11,8 0	12,1 7
G'' (MPa)	0,54	0,42	0,83	0,35	0,67	0,47	0,33	0,34
tg δ	0,04 0	0,03 4	0,04 1	0,02 6	0,03 3	0,03 2	0,02 8	0,02 8
Análisis a tg δ mínima								
G' (MPa)	13,5 5	11,8 1	19,5 0	13,5 5	19,8 0	12,7 6	11,7 4	11,6 4
G'' (MPa)	0,22	0,20	0,31	0,22	0,33	0,19	0,22	0,22
tg δ	0,01 6	0,01 7	0,01 6	0,01 6	0,01 7	0,01 5	0,01 9	0,01 9
Temp (°C)	16	12	28	8	20	12	4	15

Las propiedades viscoelásticas de las muestras se representaron como una función de la temperatura. Estos diagramas se muestran en las figuras 1 a 8. Como se puede apreciar a partir de estos diagramas, así como también de los datos incluidos en la tabla II, las composiciones que son representativas de esta invención (por ejemplo, muestras 2, 4, 6, 7 y 8) muestran menos pérdida por histéresis (tg δ) a temperaturas inferiores.

Se usó el análisis del barrido de temperatura estandarizado (gradiente de temperatura RDA de 120°C a -120°C a 0,01% de alargamiento y 10 Hz) para analizar las propiedades viscoelásticas de las muestras curadas. Se midieron el módulo al 300% y la resistencia a la tracción de acuerdo con procedimiento B de la norma ASTM D 412 (1998), donde se estiraron muestras de una hoja curada de aproximadamente 1,8 mm de grosor. Se analizó el rebote al péndulo usando un examinador de resiliencia de rebote Zwick (Zwick).

ES 2 289 282 T3

Muestras 9 a 12

Se prepararon cuatro composiciones de caucho adicionales de acuerdo con la fórmula descrita en la tabla III.

TABLA III

Muestra	9	10	11	12
Caucho II	100	100		
Premezcla III			105	
Premezcla IV				110
Diacrilato de cinc	23,0	23,0	23,0	23,0
Óxido de cinc	20,0	20,0	20,0	20,0
Antioxidante	0,2	0,2	0,2	0,2
Aditivo de procesamiento	---	5,0	---	---
Iniciador de curado	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	143,7	148,7	148,7	153,7

El caucho II, el diacrilato de cinc, el antioxidante y el iniciador de curado fueron similares a los usados en las muestras 1 a 8. Igualmente, se usó el aditivo de procesamiento AktiplastTM GT en la muestra 10. La premezcla III usada en la muestra 11 incluyó 100 partes en peso de caucho II, es decir, caucho de polibutadieno de alto *cis* de Mooney 70, junto con 5 partes en peso de tri-oleato de sorbitán adquirido con el nombre SPANTM 85 (ICI Specialty Chemicals). La premezcla IV incluyó 100 partes en peso de caucho II y 10 partes en peso del aditivo de procesamiento tri-oleato de sorbitán. Las premezclas III y IV se prepararon añadiendo el aditivo de procesamiento tri-oleato de sorbitán a un cemento de caucho que incluía aproximadamente 16% en peso de caucho en un disolvente de hexanos. Tras mezcla convencional del aditivo de procesamiento dentro del cemento de caucho se coaguló el caucho por desolventización con vapor.

Se mezclaron los ingredientes identificados en la tabla III de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se precalentó un equipo Brabender de 300 gramos a 70°C y se mezclaron los ingredientes en un único paso y se extrajo a 100°C.

La composición de caucho no curada se extruyó y analizó en cuanto a diversas propiedades físicas. Se indican en la tabla IV las propiedades físicas y resultados de estos ensayos. El curado de los componentes de caucho tiene lugar por calentamiento del extruido no curado a 160°C durante 20 minutos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 289 282 T3

TABLA IV

	9	10	11	12
Análisis de compuesto				
Viscosidad de Mooney ML ₁₊₄ a 100°C	56,4	44,7	50,9	47,0
Boquilla Garvey	4	4	4	4
Reómetro a 160°C, intervalo de 1° Arc 50°				
Ts2	1,6	1,5	1,6	1,7
Tc50	3,2	3,5	3,9	4,6
Tc90	10,6	11,8	9,6	11,9
ML	8,0	7,4	7,4	6,7
MH	87,1	80,8	76,0	67,4
Análisis de muestra curada				
Rebote Zwick				
0°C	75,2	75,5	74,5	76,5
25°C	79,9	79,9	79,3	80,9
65°C	81,6	81,1	81,5	81,9
Durómetro a temperatura ambiente				
Shore A	91	90	86	85
Shore D	40	40	38	30
Propiedades viscoelásticas de muestra curada				
Análisis a -50°C				
G' (MPa)	32,0 6	23,2 2	17,8 7	12,7 6
G'' (MPa)	4,00	2,60	1,94	1,34
tg δ	0,12 5	0,11 2	0,10 9	0,10 5
Análisis a tg δ mínima				
G' (MPa)	21,8	19,5	13,7	9,96

ES 2 289 282 T3

	1	9	7	
G'' (MPa)	0,37	0,32	0,22	0,16
tg δ	0,01	0,01	0,01	0,01
	7	6	6	6
Temp (°C)	40	24	32	16

Como con las muestras 1 a 8, la adición de un aditivo de procesamiento de acuerdo con la presente invención redujo la tg δ a -50°C como se puede apreciar cuando se comparan las muestras 9 y 10. Además, la adición del aditivo de procesamiento al cemento de caucho mejora adicionalmente la reducción de la tg δ como se puede apreciar comparando las muestras 9, 11 y 12.

Serán evidentes diversas modificaciones y alteraciones que no se apartan del alcance y espíritu de esta invención para los expertos en la materia. Esta invención no se debe limitar meramente a las realizaciones ilustrativas indicadas en la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar el tacto y la velocidad de rebote de una pelota de golf, comprendiendo el procedimiento:

preparar una pelota de golf a partir de una composición de caucho que comprende:

un caucho,

de 3 a 12 partes en peso de un aditivo de procesamiento por 100 partes en peso de caucho, en el que dicho aditivo de procesamiento incluye:

i) un tensioactivo de alto HLB que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 3 a 35, donde el tensioactivo de alto HLB es (a) un éster de ácido graso de azúcares C₅ o C₆, o (b) derivados de polioxietileno de ésteres de ácido graso de azúcares C₅ o C₆, o

ii) al menos dos sales de cinc de ácido graso distintas,

de 18 a 32 partes en peso de un agente reticulante multi-funcional por 100 partes en peso de caucho,

de 0,2 a 1,0 parte en peso de un iniciador de curado por 100 partes en peso de caucho,

de 0 a 25 partes en peso de óxido de cinc por 100 partes en peso de caucho, y

de 0 a 0,7 partes en peso de antioxidante.

2. Un procedimiento para la preparación de una pelota de golf, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un cemento de caucho que incluye caucho y disolvente, donde el caucho es polibutadieno que tiene un contenido *cis* de al menos 60%;

añadir un aditivo de procesamiento al cemento de caucho para formar un cemento de caucho modificado, donde dicho aditivo de procesamiento incluye:

i) un tensioactivo de alto HLB que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 3 a 35, o

ii) al menos dos sales de cinc de ácido graso distintas;

aislar el aditivo de procesamiento y caucho del cemento de caucho para formar una premezcla;

añadir un agente reticulante multi-funcional e iniciador de curado a la premezcla para formar una composición de caucho, donde el agente reticulante multifuncional es diacrilato de cinc, dimetilacrilato de cinc, o ambos;

mezclar la composición de caucho para formar una composición de caucho curable;

extruir la composición de caucho curable en un componente de pelota de golf pre-curado;

usar el componente de pelota de golf para construir una pelota de golf pre-curada; y

curado de la pelota de golf pre-curada.

3. Una pelota de golf obtenida mediante el procedimiento de la reivindicación 1 ó 2.

4. Los procedimientos de la reivindicación 1 ó 2 o la pelota de golf de la reivindicación 3, en los que el aditivo de procesamiento está exento de aceite derivado del petróleo.

5. Los procedimientos de la reivindicación 1 ó 2 o la pelota de golf de la reivindicación 3, en los que el aditivo de procesamiento está exento de compuestos que tengan un punto de inflamación que sea inferior a 125°C.

6. El procedimiento de la reivindicación 2 o la pelota de golf de la reivindicación 3, en el que el tensioactivo de alto HLB es (a) un éster de ácido graso de azúcares C₅ o C₆, o (b) derivados de polioxietileno de ésteres de ácido graso de azúcares C₅ o C₆.

7. El procedimiento o pelota de golf de la reivindicación 6, en el que el tensioactivo de alto HLB es un oleato de sorbitán, laurato de sorbitán, palmitato de sorbitán, estearato de sorbitán, o mezcla de los mismos, y donde el tensioactivo de alto HLB tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 10 a 33.

ES 2 289 282 T3

8. El procedimiento o pelota de golf de la reivindicación 6, en el que el tensioactivo de alto HLB es estearato de sorbitán, oleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monooleato de sorbitán POE (20), estearato de sorbitán POE (20), oleato de sorbitán POE (20), trioleato de sorbitán POE (20), sesquioleato de sorbitán POE (20), laurato de sorbitán POE (20), palmitato de sorbitán POE (20) y mezclas de los mismos.

5

9. Los procedimientos de la reivindicación 1 ó 2 o la pelota de golf de la reivindicación 3, en los que al menos dos sales de ácidos grasos distintos están formadas por ácidos grasos tanto saturados como insaturados.

10. Los procedimientos de la reivindicación 1 ó 2 o la pelota de golf de la reivindicación 3, en los que las al menos dos sales de cinc de ácidos grasos distintas incluyen una mezcla de sales cinc de ácido palmítico, esteárico y oleico.

15

20

25

30

35

40

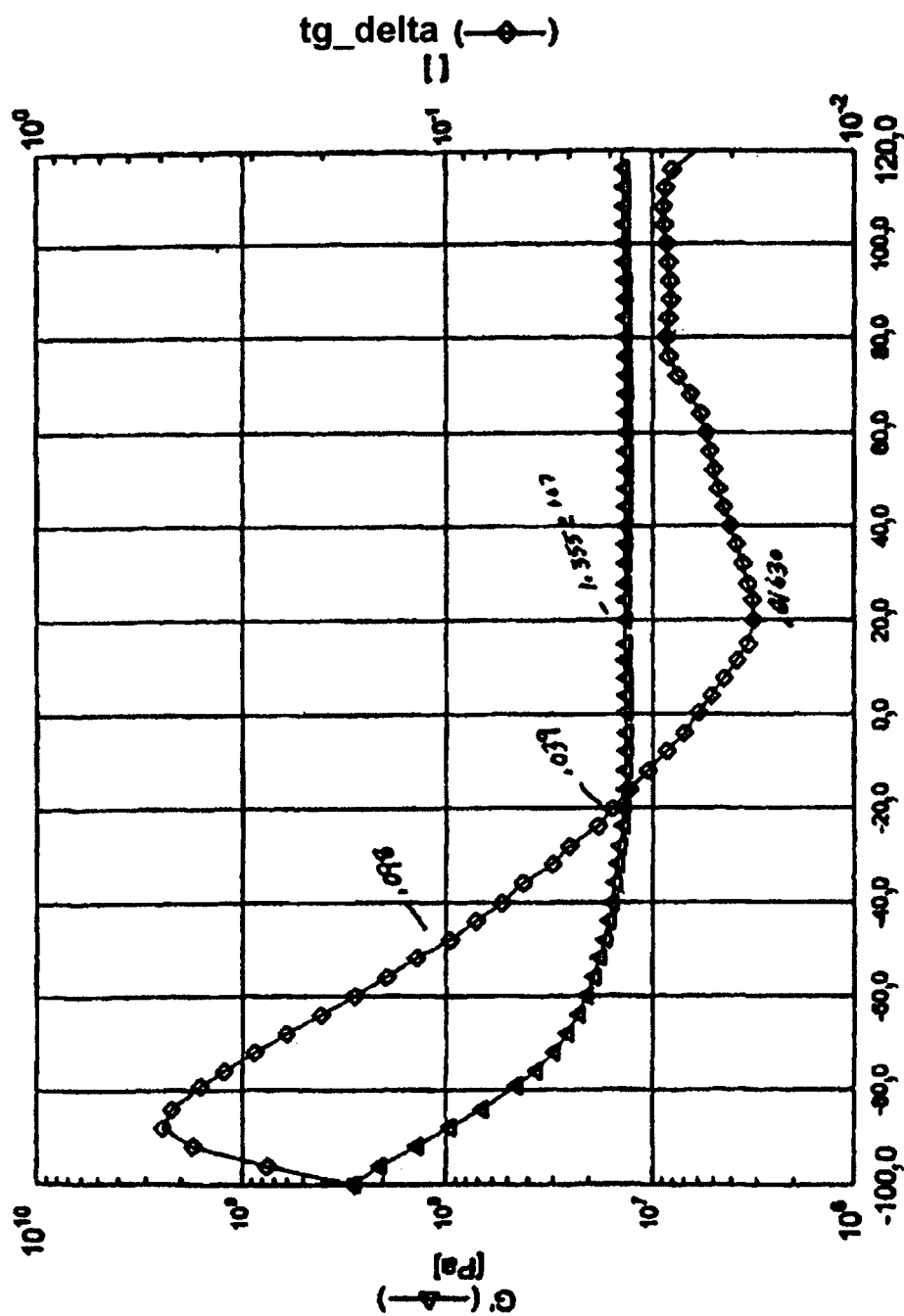
45

50

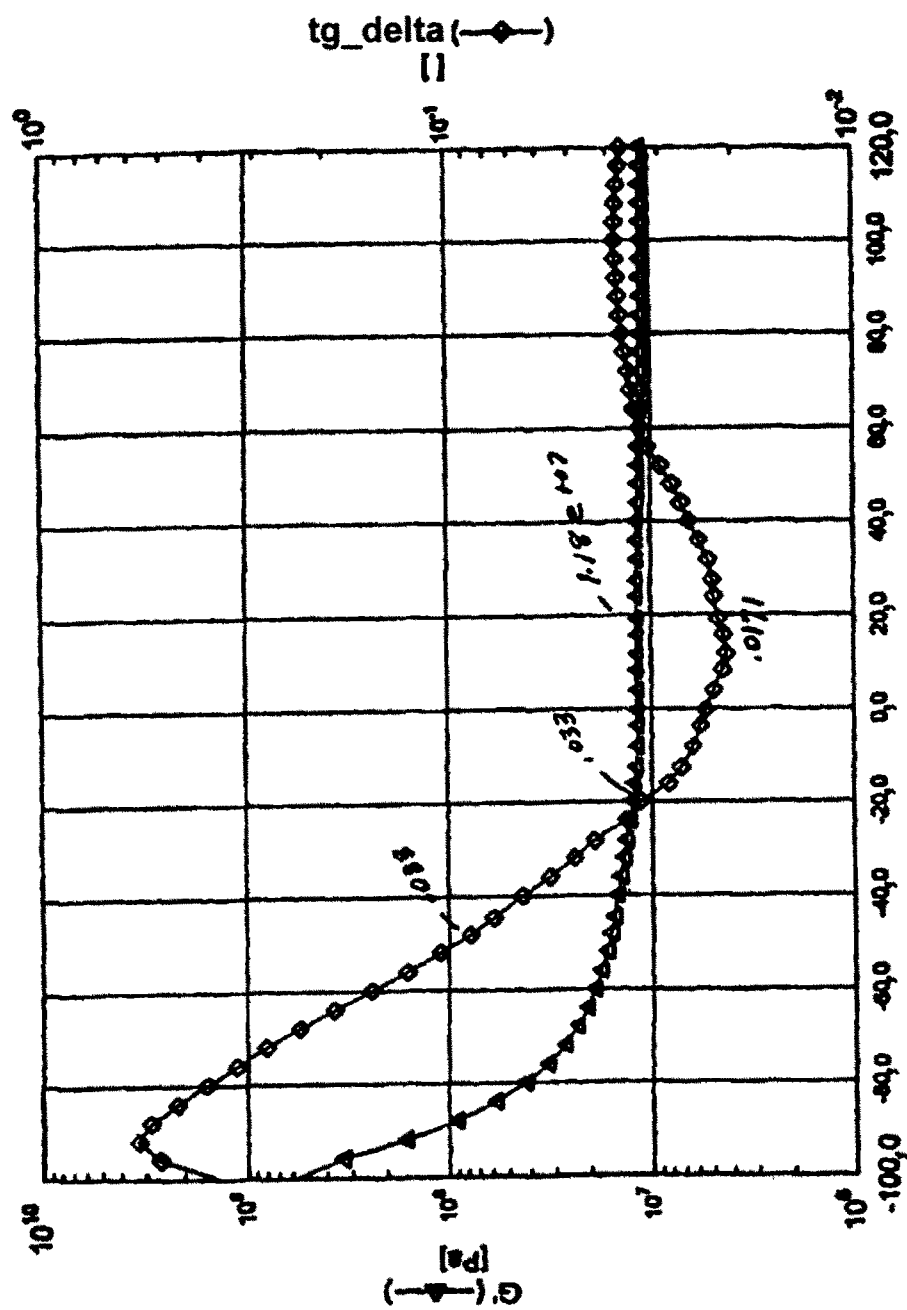
55

60

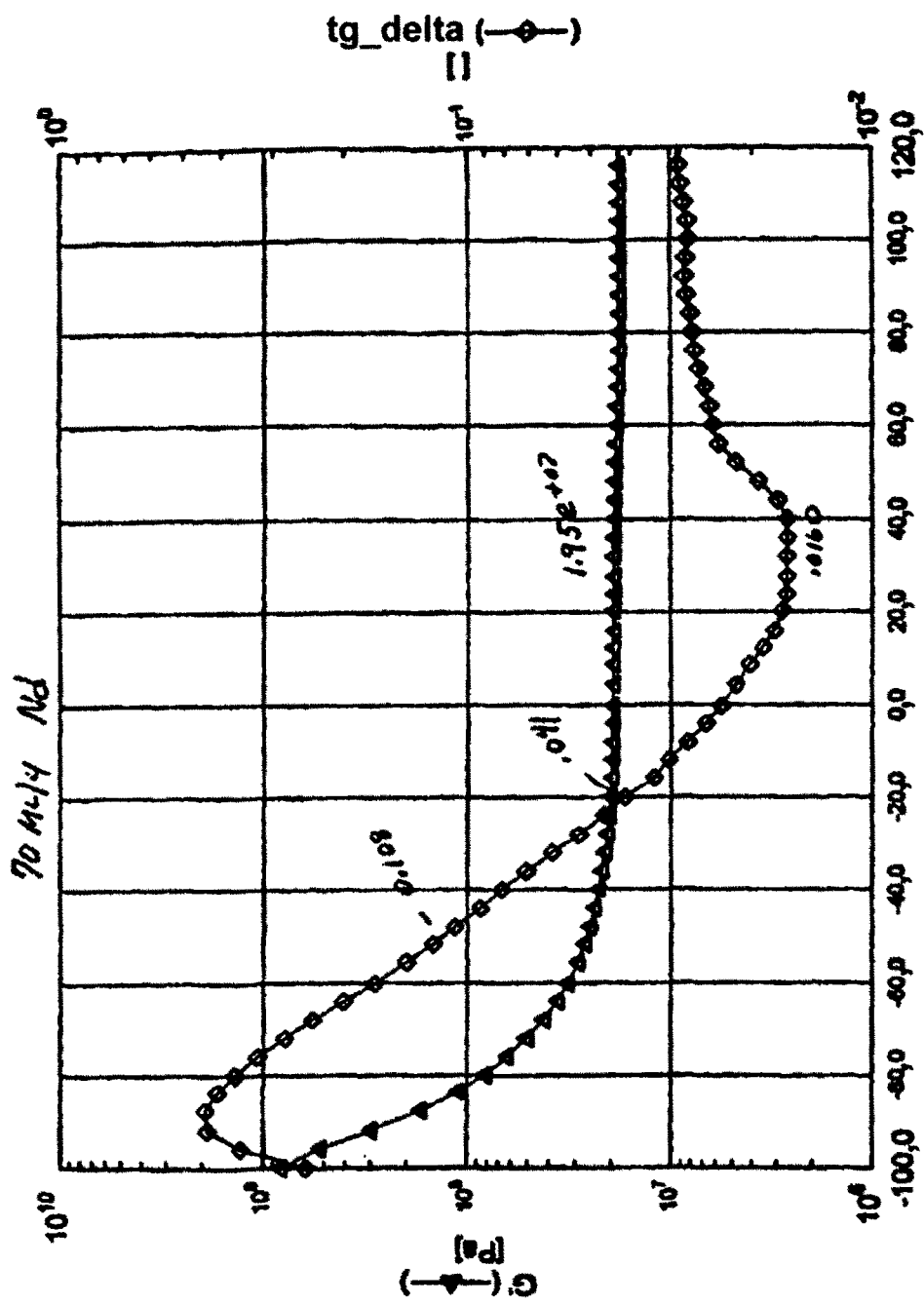
65



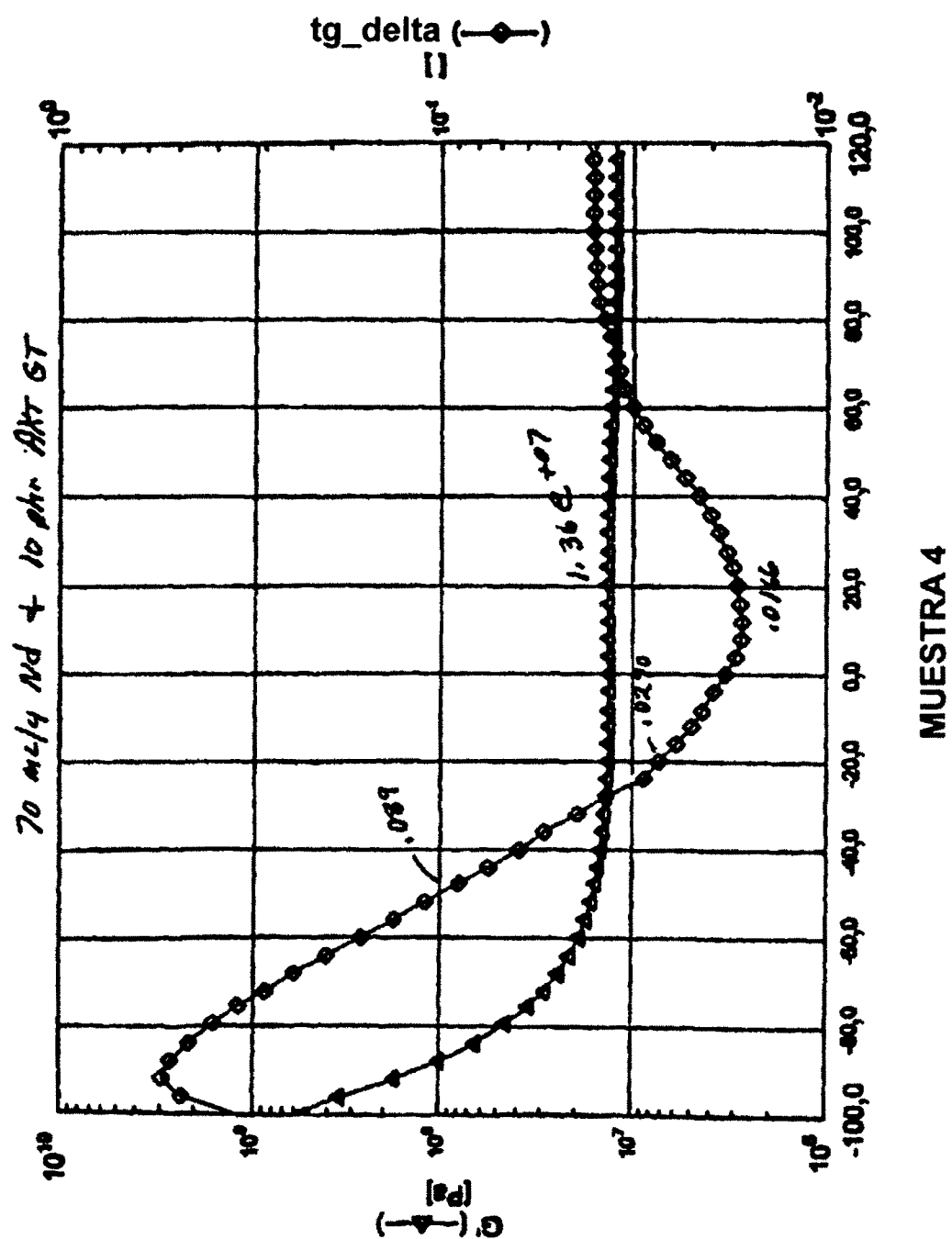
MUESTRA 1

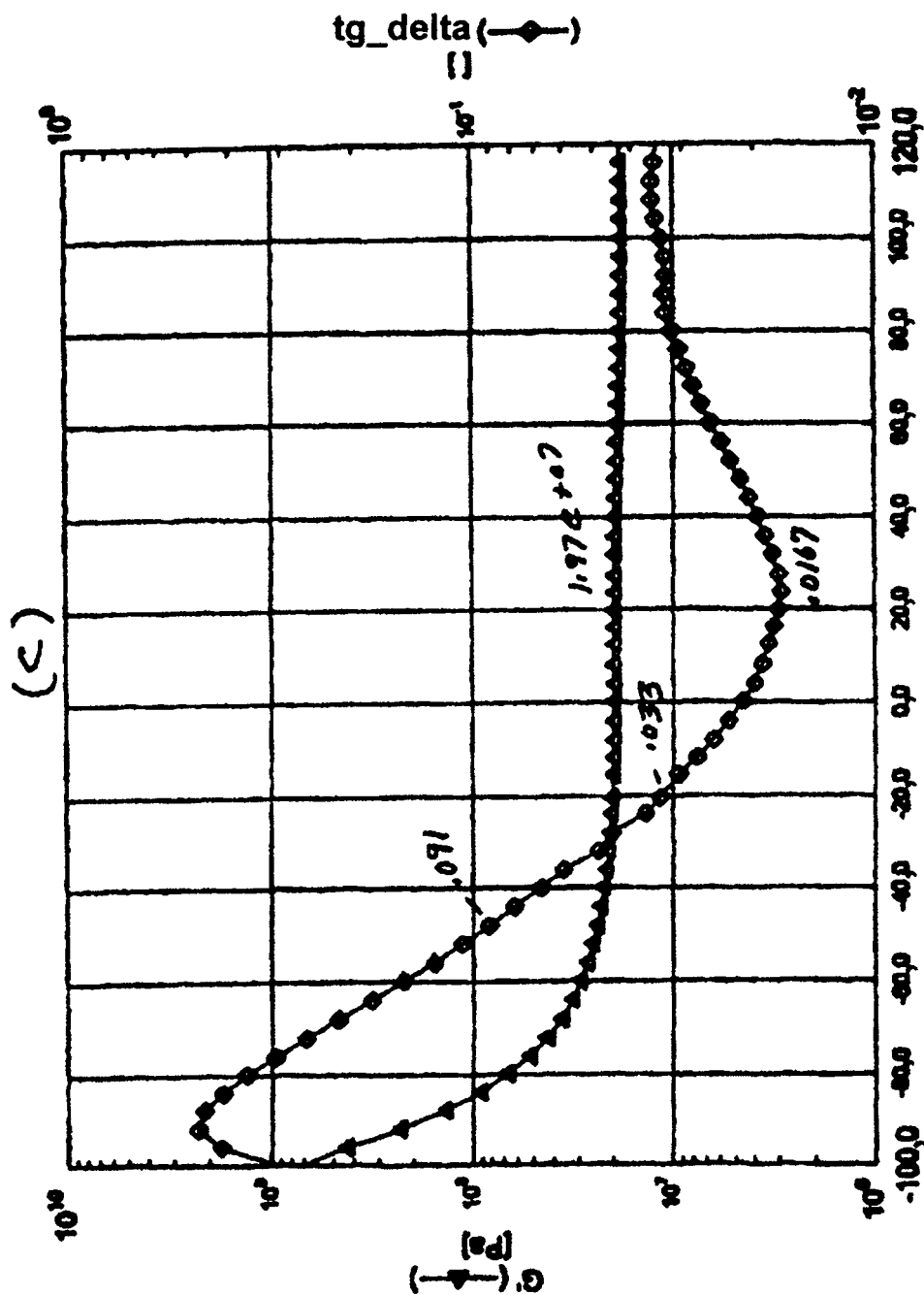


MUESTRA 2

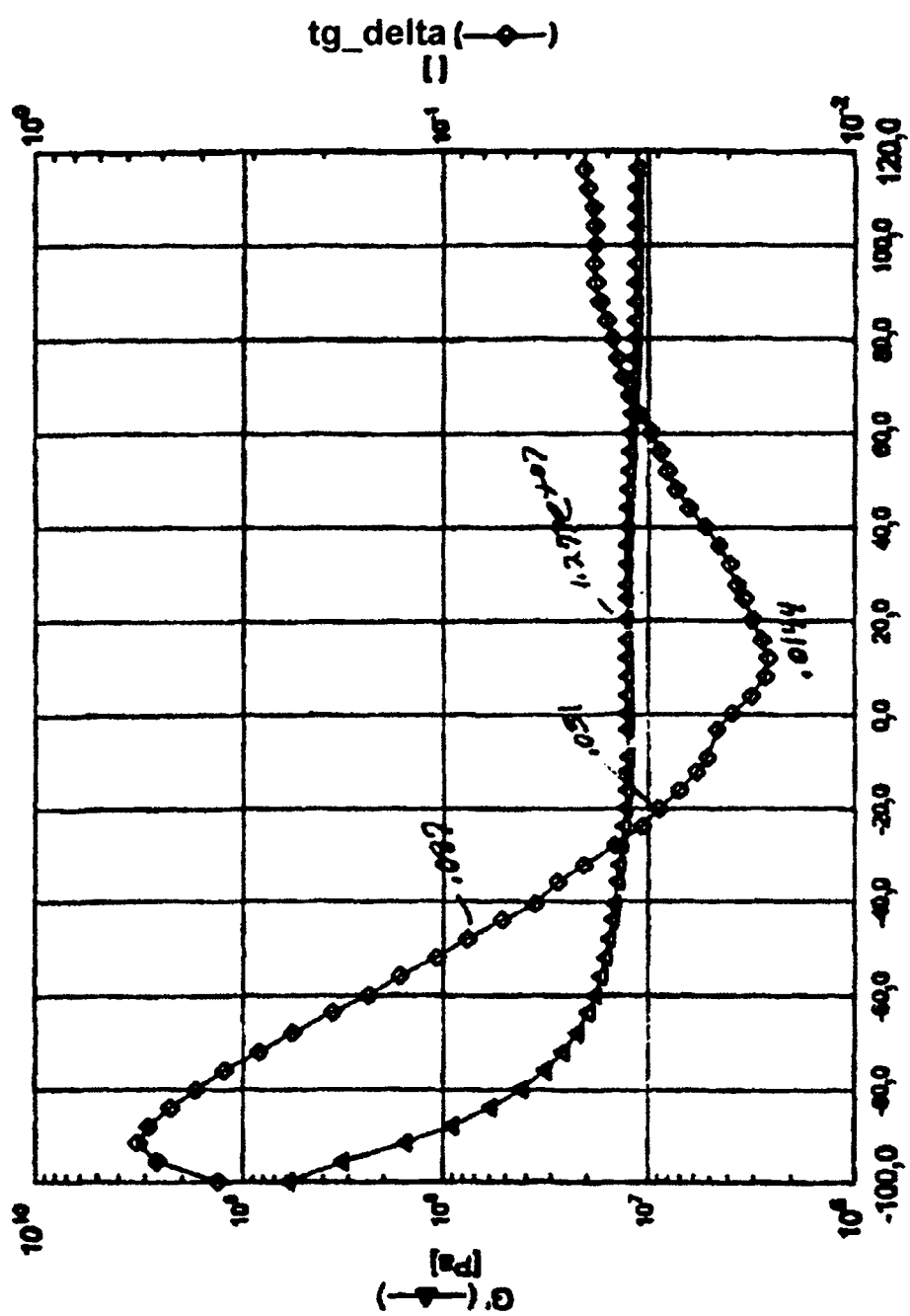


MUESTRA 3

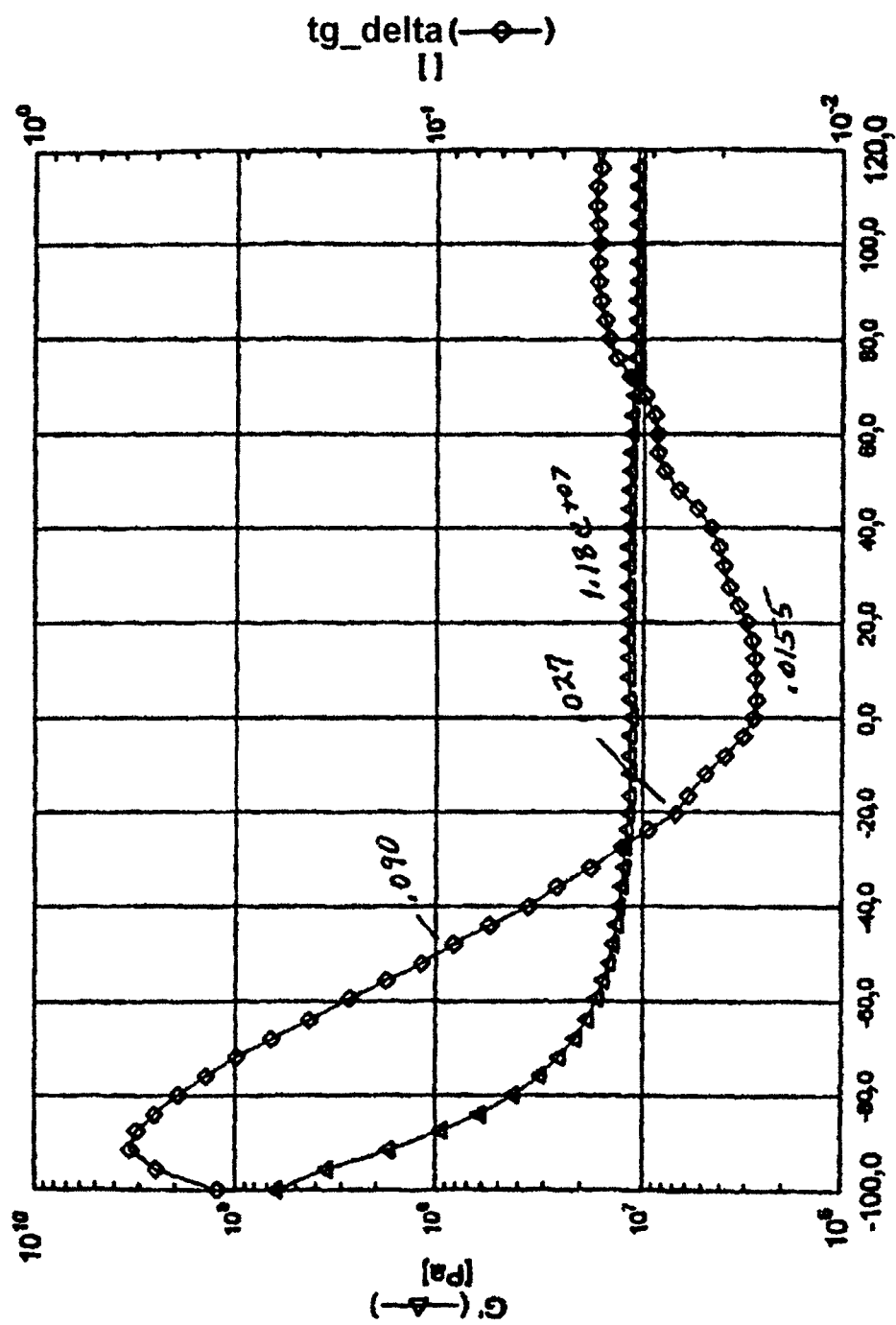




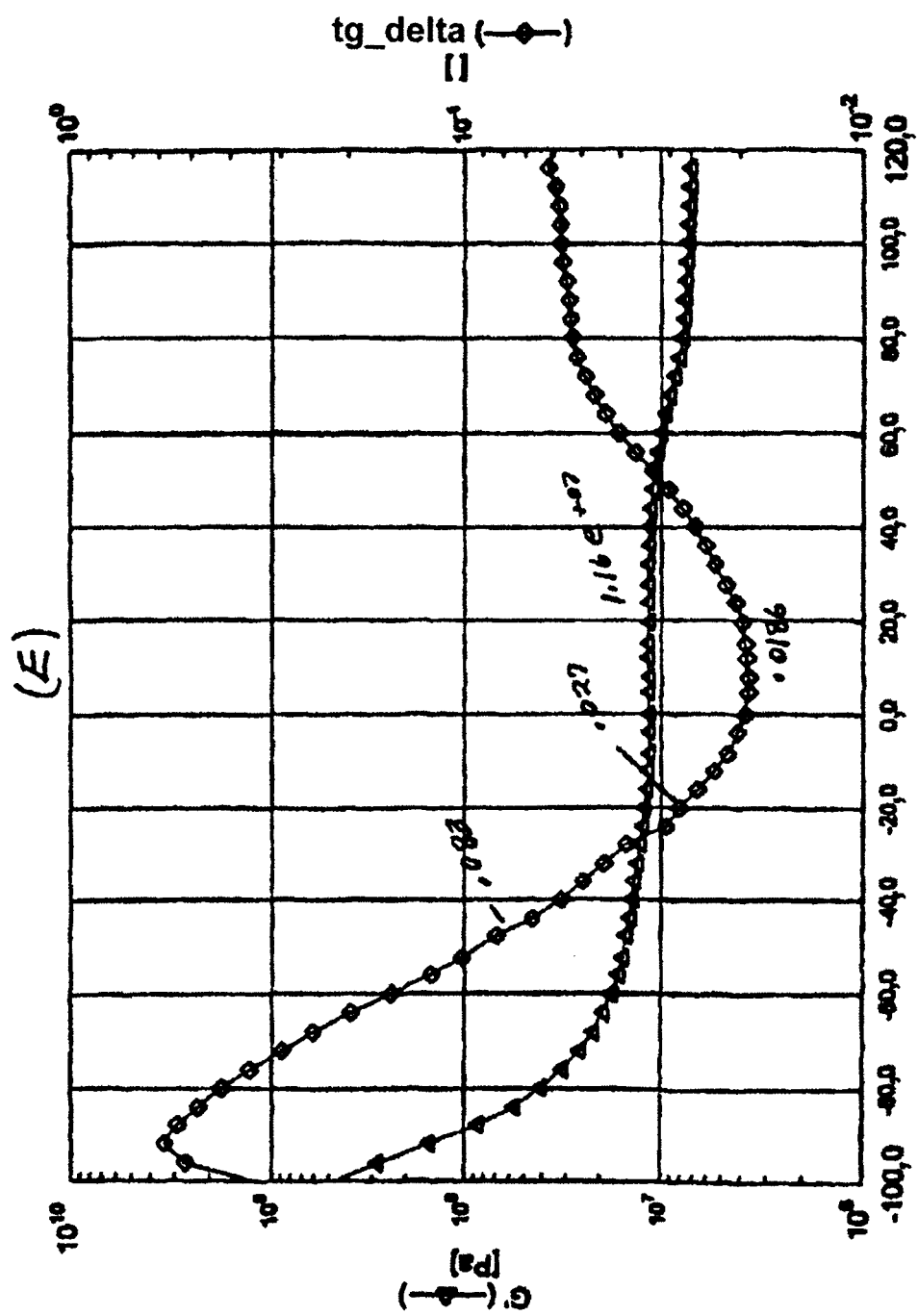
MUESTRA 5



MUESTRA 6



MUESTRA 7



MUESTRA 8