

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807655.9

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577724C

[22] 申请日 2002.3.28 [21] 申请号 02807655.9

[30] 优先权

[32] 2001.3.29 [33] US [31] 60/279,622

[86] 国际申请 PCT/US2002/010045 2002.3.28

[87] 国际公布 WO2002/079319 英 2002.10.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.29

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 陈 助

[56] 参考文献

WO9847957A 1998.10.29

US6100321A 2000.8.8

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵 红 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

柔软且富有回弹性的乙烯共聚物及其在高尔夫球上的应用

[57] 摘要

具有高回弹(高恢复系数)和柔软性(低 Atti 压缩)的热塑性离聚物组合物,通过具有高熔融指数的乙烯/羧酸/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物经高度中和而制成,及其在高尔夫球零部件中的应用。此类柔软、回弹性离聚物也通过高 MI 乙烯/羧酸/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物与酸共聚物的脂族、单官能有机酸的进一步熔融中和/或共中和,并中和至高程度而制成。

1. 一种包含主要由下列组分组成的可熔融加工的热塑性组合物的组合物:

(a) 一种包含 E/X/Y 共聚物的热塑性组合物, 其中 E 是乙烯, X 是 $C_3 \sim C_8$ α, β -烯键不饱和羧酸, Y 是软化共聚单体, 该软化共聚单体选自 $C_1 \sim C_8$ 烷基的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中

(1) E/X/Y 共聚物在中和前具有至少 100 g/10min 的熔融指数, 按照 ASTM D-1238, 条件 E, 在 190℃ 采用 2160 克重物测定,

(2) X 占到 E/X/Y 共聚物的 4-20wt%, 而 Y 占到 E/X/Y 共聚物的 20-40 wt%, 以及

(3) X 的至少 55% 被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和;

以及

(b) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准, 5-50 wt% 的一种或多种少于 36 个碳原子的脂族、单官能有机酸或其盐,

其中 (a) 和 (b) 的全部酸的大于 90% 被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中 X 占到 E/X/Y 共聚物的 5-15 wt%, Y 占到 E/X/Y 共聚物的 24-35 wt%, E/X/Y 共聚物的熔融指数至少是 150 g/10min, 以及 X 的至少 70% 被中和。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中 X 是甲基丙烯酸或丙烯酸。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中 X 的至少 80% 被中和。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中超过为中和 100% (a) 和 (b) 中酸所需数量的阳离子源被用来中和 (a) 和 (b) 中的酸。

6. 包含权利要求 1 的组合物的ゴルフ球の表层。

7. 包含权利要求 1 的组合物的两件式ゴルフ球の芯。

8. 包含权利要求 1 的组合物的三件式ゴルフ球の中心。

9. 包含权利要求 1 的组合物的多层ゴルフ球の芯、慢层或者一个或多个中间层。

10. 包含权利要求 1 的组合物的整体式ゴルフ球。

柔软且富有回弹性的乙烯共聚物及其在高尔夫球上的应用

技术领域

本发明涉及一种具有高回弹与柔软性独特组合的离聚物组合物。它还涉及此种离聚物在高尔夫球零部件(例如,具有各种各样结构的高尔夫球的表层、慢层(mantles)、中间层、芯和中心以及整体式球)以及其他工业用途(例如,坡跟鞋的热塑性大底、包装薄膜、模塑零件以及运动用品用的回弹性泡沫塑料)的应用。

该离聚物组合物是乙烯、 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键不饱和羧酸和软化共聚单体的可熔融加工的、部分地,特别是高度中和的共聚物,该共聚物具有高熔融指数(MI)。

本发明还涉及上述共聚物与少于36个碳原子的脂族、单官能有机酸或其盐的熔融掺混物,其中共混物中酸部分的至少80%被中和。

相关技术

典型上等高尔夫球包括三件式球和两件式球以及多层球。典型“三件式”球具有球形模塑中心、包缠在中心外面的弹性体线状材料以及热塑性或热固性表层。典型“两件式”球具有球形模塑芯,外面包裹着热塑性材料。典型“多层”球具有球形模塑芯和一或多个介于芯与表层之间的中间层或慢层。

三件式球的中心和两件式球以及多层球的芯传统上采用热固性橡胶如聚丁二烯橡胶制成。采用热固性橡胶,则需要复杂的多步骤加工来制造芯和中心,并且边角料不能循环利用。通过用热塑性塑料替代热固性塑料来解决这些困难的尝试迄今只获得有限的成功。另外,制造上等整体式球的尝试迄今也未成功。参见美国专利5,155,157、英国专利申请2,164,342A和W092/12206(这些参考文献以及本申请任何地方援引的其它参考文献在此一并收作参考用于任何目的)。根据这些参考文献制造的球、芯和中心成本高且缺乏诸如足以使它们用于上等球的耐久性、柔软性(低Atti压缩)和回弹之类的性质。

一种已被应用在高尔夫球零部件以及其他长期应用领域的热塑性塑料是 α -烯烃,特别是乙烯,与 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键不饱和羧酸的共聚物的离聚物。美国专利3,264,272(Rees)公开了由“直接”酸共聚物制造

此种离聚物的方法。“直接”共聚物是将全部单体同时加入进行聚合所制成的聚合物，这不同于接枝共聚物，在接枝共聚物的情况下，另一种单体常常是通过随后的自由基反应而接枝到现有聚合物上的。作为离聚物基础的酸共聚物的制备方法描述在美国专利 4,351,931 中。

该酸共聚物可包含破坏聚合物结晶性的第三“软化”单体。这些酸共聚物，当 α -烯烃是乙烯时，可描述为一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 是乙烯，X 是 α , β -烯键不饱和羧酸，尤其是丙烯酸和甲基丙烯酸，而 Y 是软化共聚单体。优选的软化共聚单体是 $C_1 \sim C_8$ 烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。X 和 Y 可在宽百分率范围上存在，X 一般最高占聚合物的约 35 wt%，Y 一般最高为聚合物的约 50 wt%。

然而，此种基于含“软化”单体的酸共聚物的“较软”离聚物，其回弹通常低于高尔夫球使用所要求的。因此，该“较软”离聚物几乎总是被用于与其他“硬”离聚物的共混物中以期将回弹提高到可接受的范围，这不可避免将加大组合物的挺度。当应用在高尔夫球领域时，掺混的做法只能导致一种折中的性质均衡，例如，中等挺度和中等回弹。从共混物获得的性能折中虽满足近期对性能的需要，然而对高尔夫球性能进一步改进的需要，尤其是柔软与回弹同时均衡地改善则依然达不到。

已知有一系列阳离子可用来中和酸共聚物中的酸部分。中和度已知在宽范围内变化。典型阳离子包括锂、钠、钾、镁、钙、钡、铅、锡、锌、铝和这些阳离子的组合。据报道，大多数离聚物，当酸共聚物被中和为离聚物时，回弹随着中和度的提高而改善并在 50%中和度附近达到峰值。进一步中和将导致更高的机械挺度、高熔体粘度，而回弹的改进却很少。中和度达到 70%或更高，包括高达 100%，虽属已知，但如此高的中和度会导致熔融加工性或诸如伸长和韧性之类性能的损失。对于具有高酸含量的共聚物来说尤其如此。

发明概述

本发明是一种回弹性大大提高、柔软性较高(较低挺度)并依然保持着良好熔融加工性和总体机械性能的高聚物。它是通过一种 α -烯烃酸共聚物的高度中和制成的，其中该共聚物已通过，特别是结合进软化单体而使其结晶性受到破坏，并且具有高 MI(熔融指数)。回弹与柔软同时改进的此种出乎意料的组合据信是，通过分子组成和结构以及

网络拓扑学导致结晶性较大程度的破坏和离子交联的大幅提高造成的，这一结果又是在不牺牲熔融加工性的情况下取得的。

本发明热塑性组合物包含部分地，特别是高度中和的乙烯、 C_3 - α, β -烯键不饱和羧酸和软化单体的共聚物，其中该共聚物具有足够高的MI(按照ASTM D-1238，条件E，在190℃，采用2160克重物测定，以g/10min为单位记录MI的数值)。就是说，基础树脂(乙烯、 C_3 - α, β -烯键不饱和羧酸和软化单体的共聚物)的MI应足够高，以便当基础树脂被高度中和(例如，达酸部分的至少45%，优选50%、55%、70%或80%)时，所产生的中和的树脂具有可按照ASTM D-1238，条件E，在190℃，采用2160克重物测定的某一MI。优选的是，该MI将至少是0.4，优选0.7，更优选1.0或更高。优选的是，基础树脂的MI至少是70，或至少是75，优选至少100，和至少是150。该共聚物是高度中和的、优选至酸共聚物的酸部分的至少50%或，更优选至少55%，至少70%，更优选至少80%，同时却不产生不具有有用物理性质的难加工(不可熔融加工)的聚合物。优选的是，该酸共聚物基础树脂被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

作为上述可熔融加工离聚物的前体的 α -烯烃、 $C_3 \sim C_8$ α, β -烯键不饱和羧酸和软化单体的共聚物可采用技术上已知的方法制备。该共聚物包括丙烯酸共聚物，尤其是乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸丁酯共聚物。

本发明热塑性组合物还包含下列组分的熔融共混物：(1) 乙烯、 $C_3 \sim C_8$ α, β -烯键不饱和羧酸和软化单体的共聚物，具有如上所述高MI，以及(2) 少于36个碳原子的脂族、单官能饱和/或不饱和有机酸或其盐，其中组分(1)和(2)全部酸的大于80%，优选大于90%，更优选100%被中和。通过对组合物如此改性，能够将该酸共聚物高度中和从而显著提高回弹，同时又不损失加工性或诸如伸长和韧性之类的性质。本发明使用的有机酸尤其是那些不挥发和不泳移的。

附图简述

图1是Atti(PGA)压缩对恢复系数(125 ft/s 初始速度)的标绘，显示本发明树脂的模塑球与其他树脂相比的该性质。图1A是图1中标绘的图例。

发明详述

在本公开中，术语“共聚物”被用来指含有 2 或更多种单体的聚合物。术语“各种不同单体的共聚物”是指其单元系由各种不同单体衍生的共聚物。“基本由...组成”是指，所举出的组分是必不可少的，但同时少量其他组分也可以存在，只要它们不贬损本发明的可操作性。术语“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸和/或丙烯酸。同样地，术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

本说明通篇提到的所有参考文献，包括在相关技术中所描述的那些，以及本案例已向其它国家作过申请的那些，均一并收入本文作为参考。

柔软、高回弹离聚物

本发明是一种部分地，优选高度中和的乙烯酸共聚物，其中其结晶性通过包括进软化单体或其他手段而遭到破坏。现已发现，从高 MI 酸共聚物出发，通过将它们高度中和，有可能较有效地破坏其结晶性并提高离子交联。所获得的离聚物可取得回弹与柔软的同时提高，同时不损失熔融加工性和机械性能。

本发明涉及一种既软又富回弹的热塑性离聚物。此类离聚物可通过中和正如下面在“酸共聚物”的标题下更充分地描述的酸共聚物按技术上已知的方法来制备。

此种柔软、高回弹离聚物优选是从 E/X/Y 组合物的酸共聚物的中和所获得的组合物。其中 E 是乙烯，X 是 α , β -烯键不饱和羧酸，而 Y 是软化共聚单体。X 优选以聚合物的 2~30 (优选 4~20, 最优选 5~15) wt% 存在，且 Y 优选以聚合物的 17~40 (优选 20~40, 最优选 24~35) wt% 存在，具有足够高的 MI 和高中和度，二者正如下面在“酸共聚物”标题下所规定并采用所述方法测定，中和是由一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子实现的。

本发明所包括的特别软、富有回弹的离聚物是一种部分中和的乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸丁酯共聚物，具有至少 70 或，优选至少 75 的 MI，以及任何不产生不具有有用物理性质的难加工(不可熔融加工)聚合物的中和水平。优选高中和度。具体地说，酸共聚物的酸部分的至少 50%，或至少 55%，至少 70%，或最优选至少 80% 被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

可用于制造本发明离聚物的阳离子是锂、钠、钾、镁、钙、钡或锌，或者此类阳离子的组合。

本发明还涉及一种“改性”柔软、回弹性热塑性离聚物，它包含下列组分的熔融共混物：(a)具有高MI的酸共聚物或如上所述由它制成的可熔融加工离聚物以及(b)足以基本消除剩余乙烯结晶性的不挥发、不泳移添加剂，其中(a)和(b)的全部酸的80%以上被中和。优选的是，(a)和(b)的全部酸的接近100%或100%被阳离子源中和。优选的是，超过为中和100%(a)和(b)中酸所需数量的阳离子源被用来中和(a)和(b)中的酸。不挥发、不泳移添加剂优选是一种或多种如下所述脂族、单官能有机酸或其盐，尤其是一种或多种少于36个碳原子的脂族、单官能、饱和/或不饱和有机酸或该有机酸的盐，优选硬脂酸或油酸。

此种改性的方法在技术上是已知的。具体地说，本发明改性高度中和、柔软、富有回弹的酸共聚物离聚物可这样制备，

(a)熔融掺混(1)乙烯、 α , β -烯键不饱和 C_3 - 8 羧酸共聚物或其可熔融加工离聚物，它们已通过加入软化单体或其他手段将其结晶性破坏，并且它们具有高MI，与(2)足以基本消除剩余乙烯结晶性的不挥发、不泳移添加剂，于是，同时或随后

(b)加入足量阳离子源以便将全部酸部分(包括酸共聚物中的和有机酸中的那些，如果不挥发、不泳移添加剂是一种有机酸的话)的中和水平提高到大于80%，优选大于90%，优选接近100%，更优选100%。

酸共聚物

本发明用于制造离聚物的酸共聚物优选是具有高熔融指数(MI)的“直接”酸共聚物(高含量软化单体)。特别是，该酸共聚物具有高MI。就是说，该酸共聚物的MI应高到当酸共聚物被高度中和(例如，到酸部分的至少45%，优选50%、55%，70%或80%)时足以使生成的中和树脂具有可按照ASTM D-1238，条件E，在190℃，采用2160克重物测定的某一MI。优选的是，所获得的该MI将至少是0.4，优选0.7，更优选1.0或更高。优选的是，该酸共聚物基础树脂的MI至少是70，或至少是75，至少是100，更优选至少是150。该共聚物是高度中和的，优选中和到，酸共聚物的酸部分的至少50%或，更优选至少55%，至少70%，最优选至少80%，被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和，同时又不产生不具有有用物理性质的难加工(不可熔融加工)

聚合物。

它们优选是 α -烯烃，尤其乙烯、 C_3 - α , β -烯键不饱和羧酸，尤其是丙烯酸和甲基丙烯酸，以及软化单体，选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基基团具有1~8个碳原子，的共聚物。所谓“软化”，指的是结晶性受到破坏(聚合物的结晶度被降低)。

该酸共聚物，当 α -烯烃是乙烯时，可描述为一种E/X/Y共聚物，其中E是乙烯，X是 α , β -烯键不饱和羧酸，Y是软化共聚单体。X优选以聚合物的2~30(优选4~20，最优选5~15) wt%存在，Y优选以聚合物的17~40(优选20~40，最优选24~35) wt%存在。

高酸(X)含量的乙烯-酸共聚物，由于出现单体-聚合物相的分离，难以在连续聚合反应器中制备。然而，此种困难可以通过如采用美国专利5,028,674中描述的“共溶剂技术”或者通过采用比可制备低酸共聚物的压力高一些的压力加以克服。

具体的酸共聚物包括乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸正丁酯、乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸异丁酯、乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸甲酯和乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸乙酯等三元共聚物。

有机酸和盐

本发明使用的有机酸是脂族、单官能(饱和、不饱和/或多不饱和)有机酸，尤其是具有少于36个碳原子的那些。这些有机酸的盐也可使用。这些盐可以是各种各样盐当中任何一种，包括有机酸的钡、锂、钠、锌、铋、钾、铈、镁或钙盐。对本发明特别有用的有机酸包括己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、二十二烷酸、芥酸、油酸和亚油酸。

填料

本发明的任选填料组分被选择用来赋予上面描述的诸组分的共混合物以附加密度。选择应根据不同部分(例如，多层芯或球中的表层、慢层、芯、中心、中间层)和所要求高尔夫球的类型(例如，整体式、两件式、三件式或多件式球)来确定，正如下面将更详细地说明的。一般地，填料将是无机的，具有大于约4 g/cm³，优选大于5 g/cm³的密度，将以占组合物总重量的0~约60 wt%的数量存在。有用的填料的例子包括氧化锌、硫酸钡、硅酸铅和碳化钨乃至高尔夫球中使用的其他熟知的填料。优选的是，该填料是非反应性的或几乎非反应性的并且不

增挺或提高压缩(值),也不显著降低恢复系数。

其他组分

在本发明实施中有用的任选附加添加剂包括酸共聚物蜡(例如, Allied wax AC143, 据信是一种乙烯/16~18%丙烯酸共聚物, 数均分子量 2,040), 它有助于防止填料(例如, 氧化锌)与乙烯共聚物中酸部分之间起反应。其他任选添加剂包括二氧化钛, 用于作增白剂; 还有荧光增白剂; 表面活性剂和加工助剂等。

高尔夫球用材的选择

本发明实施中采用的回弹与压缩的特定组合将在很大程度上取决于所要求高尔夫球的类型(例如, 整体式、两件式、三件式或多层的)以及对制成高尔夫球所要求的性能类型, 正如下面详细描述。

表层

本发明包括包含上面描述的柔软、高回弹离聚物或其与其他离聚物或非离聚物热塑性树脂的共混物的高尔夫球表层。该表层可通过上面描述的柔软、高回弹离聚物(带或不带有机酸或填料、其他组分以及其他热固性塑料, 包括其他离聚物)包裹在两件式高尔夫球的热塑性或热固性芯外面, 或包裹在围绕热塑性或热固性中心缠绕线外面, 或者作为多层高尔夫球外层, 通过注塑或压塑而制成。

多层高尔夫球的优选实施方案

多层球采用熟知的技术制造, 其中注塑或压塑的芯外面通过注塑或压塑包以一个或多个中间层或慢层和外层。芯和/或慢层由上面描述的柔软、高回弹离聚物或其与其他离聚物或非离聚物热塑性树脂注塑或压塑成要求尺寸或厚度的球或层而制成, 其中充填足量填料以提供符合 PGA 规定的重量限制(45 g)的高尔夫球。填料在芯或慢层中的用量可从 0 到约 60 wt% 不等, 具体取决于诸组成部分的尺寸(厚度)和该重量在球中所要求的部位, 条件是最终球应满足要求的重量限制。填料可用在芯但不用在慢层中, 用在慢层中但不用在芯中, 或者用在二者中。虽不拟限制可能的组合, 但本实施方案包括:

- 1、芯, 包含, 在三件式的中心中使用的同一组合物, 而慢层可由任何技术上已知的组合物制成,

- 2、芯, 包含, 在两件式的芯或三件式的中心中使用的同一组合物, 而慢层由本发明组合物制成, 其中可带或不带用以调节到要求重量的

高尔夫球的填料,

3、芯由任何组合物(包括热固性组合物,例如,聚丁二烯橡胶),而慢层由本发明组合物制成,其中可带或不带填料,只要成品高尔夫球的重量符合要求的限制。

两件式高尔夫球优选的实施方案

两件式高尔夫球采用熟知的技术制造,其中表层是包裹着芯注塑或压塑的。就本发明目的而言,此种芯由上面描述的柔软、高回弹离聚物或与其他离聚物或非离聚物热塑性树脂的共混物通过注塑或压塑成要求尺寸的球制成的,其中充填了足量填料以提供约 1.14 g/cm^3 ~ 约 1.2 g/cm^3 的芯密度,具体取决于芯的直径和表层的厚度和组合物,以便生产出一种满足 PGA 规定的重量限制(45 g)的高尔夫球。

三件式高尔夫球优选实施方案

三件式球按照熟知的技术,例如描述在美国专利 4,846,910 中的方法制造。就本发明目的而言,此种三件式球的中心由上面描述的柔软、高回弹离聚物或它与其他离聚物或非离聚物热塑性树脂的共混物通过注塑或压塑成要求尺寸的球而制成,其中充填足量填料以提供约 1.6 g/cm^3 ~ 约 1.9 g/cm^3 的中心密度,具体取决于中心的直径、缠绕层以及表层的厚度和组合物,以便生产出一种满足 PGA 规定的重量限制(45 g)的高尔夫球。

整体式高尔夫球优选实施方案

整体式球可按熟知的注塑或压塑技术制造。它们将具有传统微凹图案并且出于外观的考虑可涂以聚氨酯漆或着色漆,但此种涂层或喷漆将不影响球的性能特征。

本发明整体式球由上面描述的柔软、高回弹离聚物或它与其他离聚物或非离聚物热塑性树脂的共混物通过注塑或压塑成要求尺寸的球而制成,其中充填足量填料以提供满足 PGA 规定的重量限制(45 g)的高尔夫球。优选的是,填料的用量足以使球具有 1.14 g/cm^3 的密度。

实施例

实施例的试验标准

恢复系数(COR)的测定程序是,由空气发球机以由空气压力决定的速度射出一高尔夫球大小的该树脂的注塑光滑球。采用的初速度一般是 125 英尺每秒钟。球撞击到距离测定初速度的点 3 英尺远的钢板上,

弹回的球穿过位于与初速度测定同一点的速度监测装置。该返回速度除以初速度即为 COR。

PGA 压缩被定义为高尔夫球的抗变形能力，采用 Atti 机测定。

熔融指数 (MI) 是按照 ASTM D-1238，条件 E，在 190℃，采用 2160 克重物测定的，MI 的数值以 g/10min 为单位给出。

实例方法

采用 Werner & Pfleiderer (W&P) 双螺杆挤塑机，将为中和酸共聚物中的目标酸量 (Target%Neut.) 所需化学计算量母料形式氢氧化镁，与酸共聚物预掺混为一种粒料共混物。该粒料共混物在 W&P 双螺杆挤塑机中在表 I 中所描述的条件和在外加水存在下熔融混合并进行中和。表 II 中的实例 1~11 和 14~22 就是如此按双螺杆挤塑中和方法制备的。在实例 15、16、18、19 和 20 中，树脂在第一遍通过挤塑机后达到部分中和，随后，为降低 MI，又附加数遍地，连同每遍多于为达到 100%中和所需化学计算量数量的氢氧化镁一起通过挤塑机，其他操作条件则完全相同。

同样的中和方法被用于钠或锂离聚物（表 II 中的实例 12 和 13），其中采用为达到目标中和百分率所需化学计算量母料形式碳酸钠或氢氧化锂与酸共聚物基础树脂预掺混，随后通过 W&P 双螺杆挤塑机在相同工艺条件下熔融混合并中和。

表 III 中的实例 23 是通过上面描述的已经部分中和的酸共聚物与 15 wt%硬脂酸镁在 W&P 双螺杆挤塑机中进行熔融掺混制成的。表 III 中的实例 24 和 25 是通过上面描述的未中和的酸共聚物与 40% wt%硬脂酸镁和氢氧化镁中和剂在 W&P 双螺杆挤塑机中在相同工艺条件下熔融掺混以达到 100%中和而制成的。

表 I: 制备离聚物的挤塑条件

螺杆	区 1	区	区	模头	速率	Vac.
速度		2 ~ 3	4 ~ 9			
rpm	温度℃	温度℃	温度℃	温度℃	lb/h	英寸
100 ~ 300	75 ~ 100	125 ~ 160	140 ~ 260	200 ~ 230	5 ~ 25	28

表II: 柔软且富有回弹的离聚物实例

实例号	树脂组合物	阳离子 种类	目标中 和率, %	离聚物 (g/10min.)
1	E/23.2nBA/8.6MAA/206MI	Mg	85	2.1
2	E/20.7nBA/8.7MAA/206MI	Mg	95	1.1
3	E/17.2nBA/9MAA/203MI	Mg	75	1.1
4	E/23.3nBA/8.5MAA/200MI	Mg	78	0.7
5	E/24.3nBA/9.3MAA/115MI	Mg	65	1.1
6	E/24.2nBA/9.3MAA/78MI	Mg	55	1
7	E/20.0nBA/9.5MAA/204MI	Mg	70	3.4
8	E/20.0nBA/9.5MAA/204MI	Mg	75	0.4
9	E/21.2nBA/9.1AA/114MI	Mg	55	1.4
10	E/21.3nBA/8.7AA/195MI	Mg	65	1.6
11	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Mg	78	1
12	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Na	78	2.5
13	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Li	78	2.3
14	E/25.6nBA/5MAA/207MI	Mg	85	3.2
15	E/26.5nBA/2.4MAA/208MI	Mg	100	22.5
16	E/26.8nBA/5.2MAA/190MI	Mg	100	5.1
17	E/26nBA/9MAA/195MI	Mg	85	4.1
18	E/29.2nBA/5.3MAA/205MI	Mg	100	6.1
19	E/27.6nBA/2.4AA/190MI	Mg	100	20.4
20	E/26.6nBA/4.9AA/195MI	Mg	100	4
21	E/26.8nBA/8.4AA/185MI	Mg	70	2.1
22	E/29.6nBA/5.1AA/208MI	Mg	80	2.1

表III: 含有硬脂酸镁的柔软且富有回弹的离聚物组合物

实例号	树脂组合物	阳离子 种类	目标中 和率, %	硬脂 酸镁	离聚物MI (g/10min.)
23	E/23.2nBA/8.6MAA/206MI	Mg	86	15	0.7
24	E/29.6nBA/5.1AA/208MI	Mg	~ 100	40	3.4
25	E/26.8nBA/5.2MAA/190MI	Mg	~ 100	40	3.7

热塑性球

以上实例的树脂采用表IV中所载注塑条件注塑为 1.53 英寸直径的球以便试验其性能。模塑球在室温下退火 2 周之后接受高尔夫球性能试验, 数据载于表V中。

表IV: 注塑球的模塑条件

	温度, °C
尾	183
中	173
前	173
注嘴	177
模具正/反面	10
熔体	195
	压力 (Kg/cm ²)
注入第一阶段	130
注入第二阶段	110
注入保持阶段	13
	周期时间
封装	10
保压	480
增压	10
固化时间	15
螺杆反退	5.35

表V: 模塑球性能

实例号	代号	PGA (ATTI) 压缩	COR, 125 ft/sec.
1	--	56	0.681
2	--	72	0.678
3	--	89	0.675
4	--	60	0.678
5	--	52	0.675
6	--	49	0.663
7	--	69	0.677
8	--	68	0.684
9	--	61	0.674
10	--	68	0.689
11	--	61	0.671
12	--	61	0.656
13	--	66	0.66
14	--	30	0.668
15	--	2	0.604
16	--	14	0.671
17	--	35	0.672
18	--	5	0.663
19	--	1	0.631
20	--	19	0.692
21	--	31	0.686
22	--	24	0.658
23	--	50	0.735
24	--	73	0.774
25	--	69	0.762

对比例26	离聚物-1	64	0.632
对比例27	离聚物-2	39	0.582
对比例28	离聚物-3	66	0.627
对比例29	离聚物-4	34	0.575
对比例30	离聚物-5	124	0.671
对比例31	离聚物-6	106	0.694
对比例32	离聚物-7	108	0.673

离聚物-1 : E/23.5nBA/9MAA/25MI; Mg 中和到 51% 和 0.95MI

离聚物-2 : E/23.5nBA/9MAA/25MI; Na 中和到 52% 和 1.0MI

离聚物-3 : E/23.5nBA/9MAA/25MI; Li 中和到 47% 和 app. 1.0MI

离聚物-4 : E/23.5nBA/9MAA/25MI; Zn 中和到 51% 和 0.75MI

离聚物-5 : 50/50 离聚物-1的共混物 和 a 37% Na 中和 , 2.6MI

E/19MAA/60MI 离聚物

离聚物-6 : E/15.2nBA/8.78AA/61.4MI; Mg 中和到 78% 和 0.8MI

离聚物-7 : E/15.2nBA/8.78AA/61.4MI; Mg 中和到 65% 和 1.9MI

这些实例显示, 与传统技术生产的现有离聚物相比, 在回弹(较高在 125 ft/s 下的 COR)与柔软(较低 PGA 压缩)之间性能均衡的显著改善。特别值得指出的是, 本发明已做到, 与采用传统技术的共混组合物(对比例 30)相比, 镁离聚物显著改善的回弹与较低挺度的组合。该钠或锂离聚物表现出比来自传统技术的离聚物-2 和离聚物-3 显著提高的回弹。含硬脂酸镁的柔软且富回弹的离聚物组合物显示出除在回弹上明显增加之外仍保持着非常低的挺度。

该柔软且富回弹的离聚物组合物可进一步改性, 用其他离聚物和热塑性弹性体来改良性能, 用无机填料调节比重, 用加工助剂和稳定剂提高高尔夫球各个零部件的加工和稳定性。

正如从图 1 中看出的(有关图 1 中的图例, 请参见图 1A), 采用柔软、回弹、离聚物树脂(SRI 树脂)制造的实例 1~25 的球具有比由传统“软离聚物”, 离聚物-1、离聚物-2、离聚物-3 和离聚物-4 制造的球(位于图中左下区域的每一组中的数据点)高的 COR 或低的 PGA 压缩值。离聚物-1、离聚物-2、离聚物-3 和离聚物-4 的组成载于上面的表

V中。在典型情况下，为增加 COR，将“刚挺或硬离聚物”（部分中和的乙烯、 $C_3\sim_8\alpha, \beta$ -烯键不饱和羧酸共聚物，不含软化单体）加入到“软离聚物”中。在图 1 中，离聚物-1、离聚物-2、离聚物-3 和离聚物-4 的每组数据代表“软离聚物”与各种不同数量各种不同种类“硬离聚物”的共混物。正如从图 1 中看出的，SRI 球（不掺混“硬离聚物”）的数据点位于每种“软离聚物”共混物数据的线性标绘以下。换句话说，SRI 树脂的 Atti (PGA) 压缩低于为将 COR 提高到不掺混“硬离聚物”的 SRI 所达到的水平而将“硬离聚物”掺混到“软离聚物”中所获得的 Atti (PGA) 压缩。

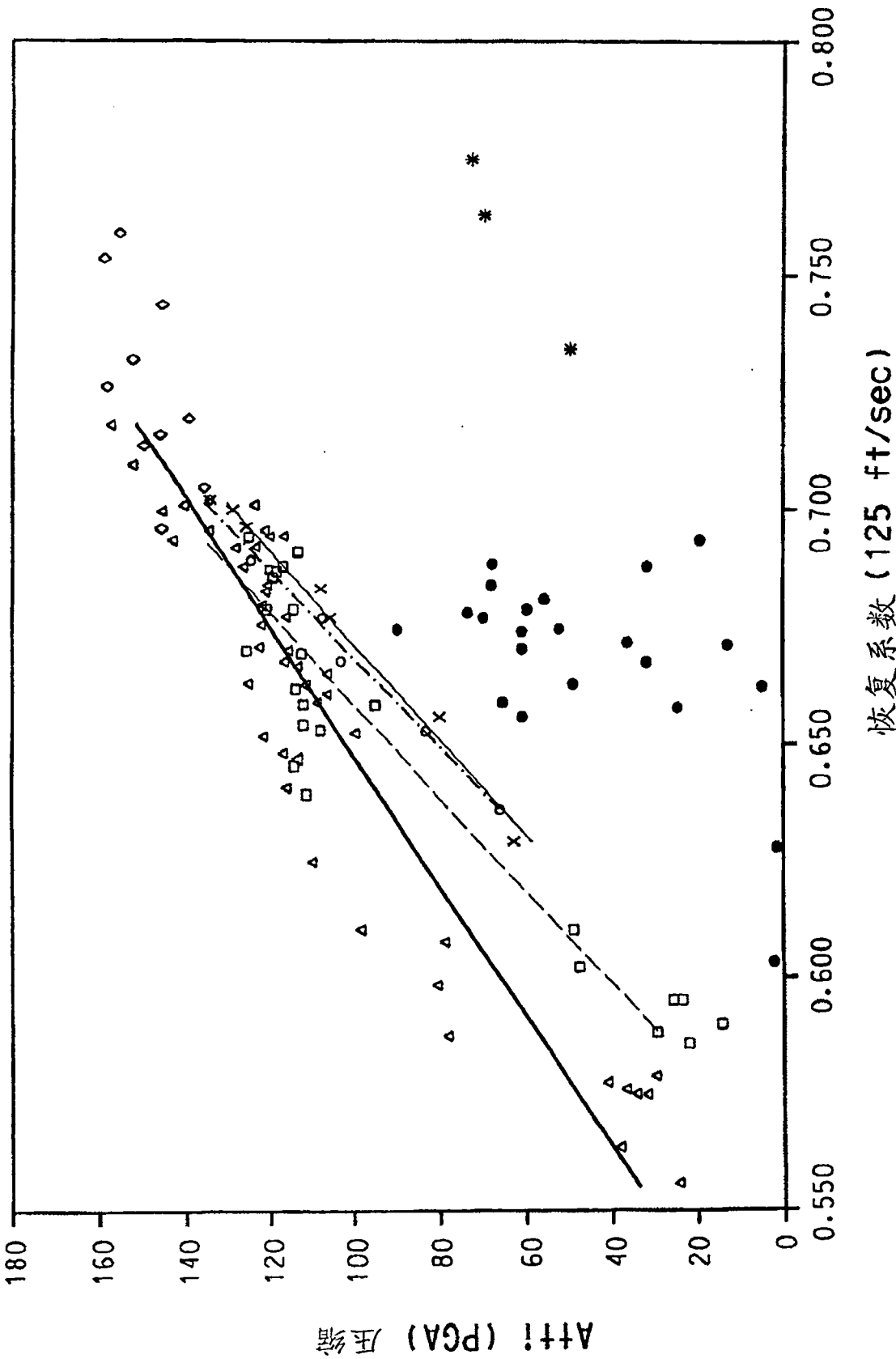


图 1

- △ 离聚物-4及其共混物
- 离聚物-2及其共混物
- 离聚物-1及其共混物
- × 离聚物-3及其共混物
- ◇ 硬离聚物共混物
- SRI的
- * 硬脂酸镁改性的SRI
- 线型(离聚物-4及其共混物)
- - - 线型(离聚物-2及其共混物)
- 线型(离聚物-3及其共混物)
- · - · - 线型(离聚物-1及其共混物)

图 1A