(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1822885 B
(45)授权公告日 2010.09.08

(21)申请号 200480020508.2

(22)申请日 2004.05.19

(30)优先权数据
60/472,185 2003.05.21 US
60/472,635 2003.05.22 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.01.16

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2004/016412 2004.05.19

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/103487 EN 2004.12.02

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 J·C·陈

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王景朝

(51)Int.Cl.
A63B 37/00(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)
D01F 6/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2002045501 A1,2002.04.18, 权利要求1、说明书第[0036]、[0046]、[0049]-[0052]段.
WO 0214422 A1,2002.02.21, 全文.
WO 02079319 A2,2002.10.10, 全文.
US 6183382 B1,2001.02.06, 全文.

审查员 王华

权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54)发明名称

由有机纤维微浆粕改性的组合物制备的制品

(57)摘要

本发明公开了各种模塑制品,例如高尔夫球的包覆层、外壳和内核、整体热塑性高尔夫球以及鞋类的鞋后踵和鞋头衬,所述模塑制品用有机纤维制备的微浆粕改性的包含热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的组合物制备。所述组合物比通常的离聚物组合物更坚韧、坚固且更耐磨损。本发明还公开了制备包含所述组合物的高尔夫球的方法。

CN 1822885 B

1. 一种高尔夫球，所述高尔夫球的至少一个选自包覆层、外壳、中间层、内核和中心的部件包含含有以下组分的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米且平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，且搅拌该有机纤维和介质；并且其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

2. 权利要求 1 的高尔夫球，其中所述有机纤维包括连续的纤维、不连续的纤维、浆粕或类纤维。

3. 权利要求 2 的高尔夫球，其中所述有机纤维由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。

4. 权利要求 3 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺或其混合物。

5. 权利要求 4 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。

6. 权利要求 1 的高尔夫球，其中所述组合物包含：

(i) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自 C_3-C_8 α，β－烯属不饱和羧酸，Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体，其中所述烷基具有 1-8 个碳原子，其中 X 为 E/X/Y 共聚物重量的 2-30％，Y 最高达 E/X/Y 共聚物重量的 50％；

(ii)0.05-10％重量的由有机纤维制备的微浆粕；和

(iii)5-66％重量的一种或多种有机酸或其盐，使得组分 (ii) 和组分 (iii) 共占 5-70％重量，其中所述共混物中所有组分的总的羧酸官能团至少部分被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

7. 权利要求 6 的高尔夫球，其中所述有机纤维由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。

8. 权利要求 7 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。

9. 权利要求 6 的高尔夫球，其中所述组合物还包含至少一种其他的聚合物，所述聚合物选自非离聚热塑性聚合物。

10. 权利要求 1 的高尔夫球，其中所述组合物包含选自共聚醚酯或共聚醚酯酰胺的热塑性弹性体。

11. 权利要求 10 的高尔夫球，其中所述组合物包含选自共聚醚酯的热塑性弹性体。

12. 权利要求 11 的高尔夫球，其中所述共聚醚酯中的聚醚链段得自四氢呋喃的聚合反应，聚酯链段得自 1,4- 丁二醇和邻苯二甲酸的聚合反应。

13. 权利要求 1 的高尔夫球，其中所述热塑性弹性体、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯为那些其中所述聚醚链段得自 1,3- 丙二醇的聚合反应的物质。

14. 权利要求 1 的高尔夫球，其中所述组合物包含热塑性聚氨酯或热固性聚氨酯。

15. 权利要求 1 的高尔夫球，其中将足量的填料加至所述高尔夫球的一个或多个部件中，用来调整所述高尔夫球的质量以满足高尔夫管理机构的规定。

16. 一种高尔夫球，所述高尔夫球的至少一个选自包覆层、外壳、中间层、内核和中心的部件包含主要由以下组分组成的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

17. 权利要求 16 的高尔夫球，其中所述有机纤维包括连续的纤维、不连续的纤维、浆粕或类纤维。

18. 权利要求 17 的高尔夫球，其中所述有机纤维由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。

19. 权利要求 18 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺或其混合物。

20. 权利要求 19 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。

21. 权利要求 16 的高尔夫球，其中所述组合物主要由以下组分组成：

(i) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自 C_3-C_8 α，β－烯属不饱和羧酸，Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体，其中所述烷基具有 1-8 个碳原子，其中 X 为 E/X/Y 共聚物重量的 2-30%，Y 最高达 E/X/Y 共聚物重量的 50%；

(ii)0.05-10%重量的由有机纤维制备的微浆粕；和

(iii)5-66%重量的一种或多种有机酸或其盐，使得组分 (ii) 和组分 (iii) 共占 5-70%重量，其中所述共混物中所有组分的总的羧酸官能团至少部分被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

22. 权利要求 21 的高尔夫球，其中所述有机纤维由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。

23. 权利要求 22 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。

24. 一种整体高尔夫球，所述高尔夫球包含含有以下组分的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

25. 权利要求 24 的高尔夫球，其中所述组合物包含：

(i) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自 C_3-C_8 α，β－烯属不饱和羧酸，Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体，其中所述烷基具有 1-8 个碳原子，其中 X 为 E/X/Y 共聚物重量的 2-30%，Y 最高达 E/X/Y 共聚物重量的 50%；

(ii)0.05-10%重量的由有机纤维制备的微浆粕；和

(iii)5-66%重量的一种或多种有机酸或其盐，使得组分 (ii) 和组分 (iii) 共占

5-70％重量，其中所述共混物中所有组分的总的羧酸官能团至少部分被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子中和。

26. 权利要求 25 的高尔夫球，其中所述有机纤维由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。

27. 权利要求 26 的高尔夫球，其中所述芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。

28. 一种制备权利要求 1 的高尔夫球的方法，所述方法包括得到高尔夫球内核，随后在所述内核上形成包覆层，所述包覆层包含含有以下组分的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

29. 一种制备权利要求 1 的高尔夫球的方法，所述方法包括制备球体，其中至少一个选自外壳、中间层、内核和中心的部件包含含有以下组分的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低；和

在所述球体上形成包覆层。

30. 一种制备权利要求 24 的高尔夫球的方法，所述方法包括将包含以下组分的组合物模塑成高尔夫球形状：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

31. 一种鞋类结构部件，所述部件选自鞋后踵、鞋头衬和中底，所述部件包含含有以下组分的组合物：

(a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

(b) 体积平均长度为 0.01-100 微米和平均表面积为 25-500m^2/g 的微浆粕，其中所述微浆粕由有机纤维通过包括下述步骤的方法制备：将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，和将所述有机纤维和所述介质搅拌；其中所述搅拌导致纤维的直径降低。

由有机纤维微浆粕改性的组合物制备的制品

发明领域

[0001] 本发明涉及由有机纤维微浆粕改性的组合物制备的制品。更具体地讲，所述组合物包含至少一种由有机纤维制备的微浆粕改性的聚合物，所述聚合物选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯-脲、热塑性聚氨酯或热固性聚氨酯。所述组合物比通常的组合物更坚韧、坚固且更耐磨损。所述组合物适用于制备模塑件的模塑应用。将微浆粕分散于有机分散剂，随后通过共混或缩聚反应掺入热塑性或热固性聚合物，掺入的分散剂可导致额外的性能改变。例如，掺入了微浆粕的脂肪酸分散体并同时或随后进行中和的离聚物组合物可用于制备高尔夫球的包覆层、外壳(mantle)和内核以及整体的热塑性高尔夫球。所述组合物还可用于制备鞋类的鞋后踵、鞋头衬和中底。

[0002] 发明背景

[0003] 离聚树脂(离聚物)为烯烃(例如乙烯)和不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸)以及任选的软化单体的共聚物，该共聚物中的至少部分酸性基团用金属(例如钠、锂、钙、镁或锌)离子中和。离聚物为具有改善的性能(例如改善的弹性、刚度、韧性、耐用性等)的热塑性树脂，用于巴拉塔树胶上的高尔夫球包覆层结构(如下所示)。由于离聚物的弹性、韧性、耐用性和飞行特性，由E.I.du Pont de Nemoursand Company销售的商标为″Surlyn®″和Exxon Corporation销售的商标为″Escor®″和商标为″lotek″的各种离聚树脂已成为包覆于常规的巴拉塔树胶(天然的或合成的橡胶)上的高尔夫球包覆层结构的选择材料。较软的巴拉塔树胶包覆层虽然具有增强的可用性，但缺少反复使用所需的耐用性和耐割伤性。

[0004] 热塑性弹性体的实例有共聚醚酯和共聚醚酯酰胺。包含聚醚酯弹性体的组合物例如描述于US 6,562,457、6,599,625、5,128,185、4,937,314和4,906,729，所述聚醚酯弹性体包含聚三亚甲基醚酯(polytrimethylene ether ester)软链段和四亚甲基或三亚甲基酯硬链段。另外，聚1,3-丙二醇醚酯酰胺描述于US 6,590,065。

[0005] 1,3-丙二醇(″PDO″)为制备聚合物的通用结构单元。例如，聚对苯二甲酸1,3-丙二醇酯或″PTT″作为聚合物或纤维是众所周知的且有市售的，适用于许多产品用途。衍生自PDO的其他聚合物包括基于聚醚和聚醚的共聚物。其中有聚1,3-丙二醇醚(polytrimethylene etherglycol)(″PO3G″)及其嵌段共聚物衍生物。PO3G为由PDO缩聚制备的低分子量的聚醚型多元醇，已在许多专利和专利应用中有所描述。PO3G具有许多用途，特别用于热塑性弹性体以及其他的用途。现今PO3G衍生物由于比其他的聚合物具有出色的韧性和伸长性，主要用于纤维。

[0006] 高尔夫球行业已开发了由聚氨酯组合物制备的高尔夫球包覆层。这些包覆层兼具耐磨损性和柔软性，使得能控制自旋并具有好的可用性。由于具备所需的各种性能，多种具有聚氨酯包覆层(例如Titleist的Pro V-1)的优质高尔夫球为更专业的运动员提供了更好的控球性。

[0007] 衍生自PO3G的聚氨酯和聚氨酯-脲描述于美国专利申请公开2004/0030060。

[0008] 除了具有改进的耐用性，较硬的包覆层会最大程度地减少球的自旋并能使球离开

球棒面后飞得更直。虽然某些打高尔夫的人喜爱飞行距离最远和具有低自旋特性的高尔夫球，但是其他打高尔夫的人喜爱更柔软的、更具弹性的且能控制自旋的高尔夫球。由于打高尔夫的人不同的喜好，希望继续研究具有所需性能和更耐用和更坚韧的高尔夫球。因此，开发用于高尔夫球包覆层、外壳和中间层等的材料是有用的，所述材料同时具备硬度、弹性和好的耐磨损性，并具有改进的热稳定性和熔融加工性。

[0009] 现有的衍生自二聚物的商品离聚物的性能根据金属阳离子的种类和用量、基础树脂的分子量和组成（即乙烯和甲基丙烯酸和/或丙烯酸基团的相对含量）而变化。还可通过加入共聚单体来改性离聚物以改变其物理性能。例如，由烯烃（例如乙烯）、不饱和羧酸和其他共聚单体（例如（甲基）丙烯酸烷基酯）制备的三元共聚物提供了更柔软的树脂，可将该树脂中和为更柔软的离聚物。若要提供更硬的离聚物，可在共聚物中使用较高百分含量的羧酸部分。由于单体与聚合物相分离，在连续的聚合釜中难以制备酸含量高的乙烯酸共聚物。可使用如 US 5,028,674 所述的“增溶技术”或可使用比制备较低酸含量的共聚物通常所需的压力稍高的压力来避免这个难点。尽管有这些权宜之计，在乙烯酸共聚物中以共聚单体形式掺入的含有羧酸的部分的用量有固有的限制。

[0010] 另一种改变热塑性组合物性能的方法为将热塑性树脂（例如乙烯酸共聚物或离聚物）与其他组分共混。这种方法使得人们除了改变共聚物中单体的百分比之外，还可通过控制组合物中存在的改性剂的数量和种类来更容易地改变组合物的性质。此外，这种掺入改性剂的方法可以更容易更低成本地生产聚合物组合物，人们可制备较少的基础树脂，随后通过掺入改性剂改性以获得所需的性能。

[0011] 或者，可将改性剂与一种或多种热固性树脂的共聚单体共混，随后与其他的共聚单体混合来将组合物改性。这种方法使得人们除了改变组成共聚物的各共聚单体的百分比之外，还可通过控制组合物中存在的改性剂的数量和种类来改变组合物的性质。这些方法特别用于改性共聚醚酯、共聚醚酯酰胺、聚氨酯和聚氨酯-脲。

[0012] 本发明提供了热塑性或热固性组合物及其在制品（例如高尔夫球）中的用途，通过掺入作为改性剂的有机纤维微浆粕，所述热塑性或热固性组合物比通常的热塑性组合物更坚韧、坚固且更耐磨损。

[0013] 2002 年 11 月 15 日提交的美国专利申请 10/295,455 涉及在液体组分中制备有机纤维微浆粕的方法，并公开了该液体组分可为含水液体、一种或多种液体聚合物、一种或多种溶剂或其组合。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明的一个目标为提供一种高尔夫球，所述高尔夫球具有良好耐磨损性的包覆层。

[0016] 本发明的另一个目标为提供一种高尔夫球，所述高尔夫球有利地结合了自旋性和耐用性。

[0017] 本发明的再一个目标为提供一种高尔夫球，所述高尔夫球具有由易于加工的材料制成的坚韧的包覆层、外壳、中间层、内核和/或中心。

[0018] 因此，本发明提供了一种高尔夫球，所述高尔夫球的至少一个选自包覆层、外壳、中间层、内核和中心的部件包含主要由以下组分组成的组合物：

[0019] (a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯-脲、热塑性聚氨

酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

[0020] (b) 由有机纤维制备的微浆粕。

[0021] 本发明提供了一种高尔夫球，所述高尔夫球的至少一个选自包覆层、外壳、中间层、内核和中心的部件包含含有以下组分的组合物：

[0022] (a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

[0023] (b) 由有机纤维制备的微浆粕。

[0024] 本发明还提供了一种高尔夫球，所述高尔夫球的包覆层、外壳、中间层、内核和／或中心由所述组合物制成，所述组合物还包含至少一种选自非离聚热塑性聚合物的其他组分。

[0025] 本发明还涉及制备具有上述包覆层、外壳、中间层、内核和／或中心的高尔夫球的方法，所述方法包括得到高尔夫球内核，随后在所述内核上形成由上述组合物形成的包覆层、外壳、中间层、内核和／或中心。本发明还涉及制备上述高尔夫球的方法，所述方法包括将上述组合物模塑成高尔夫球的外壳、中间层、内核和／或中心的形状，随后在其上形成包覆层。

[0026] 本发明还涉及一种整体高尔夫球，所述高尔夫球包含含有以下组分的组合物：

[0027] (a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的组合物；和

[0028] (b) 由有机纤维制备的微浆粕。

[0029] 本发明还涉及制备上述整体高尔夫球的方法，所述方法包括将上述组合物模塑成高尔夫球的形状。

[0030] 上述微浆粕改性的组合物或其与非离聚热塑性聚合物的共混物可模塑加工后用于高尔夫球，例如用于制备两片、三片或多片（多层）高尔夫球的包覆层和／或中间层、内核和中心以及整体高尔夫球。

[0031] 本发明还提供了一种鞋类结构部件，所述部件选自鞋后踵、鞋头衬和中底，所述部件包含含有以下组分的组合物：

[0032] (a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

[0033] (b) 由有机纤维制备的微浆粕。

[0034] 发明详述

[0035] “共聚物”是指含有两种或多种不同单体的聚合物。术语“二聚物”和“三元共聚物”是指分别含有两种和三种不同单体的聚合物。“各种单体的共聚物”等是指其单元衍生自各种单体的共聚物。

[0036] 有机纤维

[0037] 本发明的组合物及由其制备的高尔夫球使用本领域已知的有机纤维。所述有机纤维的形式可为连续的长丝、直接制备或由连续的长丝切成的短纤维、浆粕 (pulp) 或类纤维。

[0038] 絮凝物 (floc) 通常包含短纤维，通过将连续的长丝切成短的长度而无需显著原纤化制备；短纤维的长度可为几乎任何长度，但对于增强纤维通常为约 1-12mm，对于待纺

成纱的短纤维可高达数厘米。适用于本发明的短纤维为 US 5,474,842 所公开的增强纤维。常见的市售的絮凝物的实例有 1.5mm 的 Kevlar ® 6F561Floc，由 DuPont(Wilmington, Delaware) 提供。

[0039] 通过精制纤维以原纤化纤维材料的短小碎片来制备浆粕。还可通过流延聚合物材料的聚合溶液，固化后研磨并细微化制成浆粕。这种方法公开于 US 5,028,372。浆粕颗粒与短纤维不同，浆粕颗粒具有众多延伸自各浆粕颗粒的原纤维或触丝。这些原纤维或触丝提供细微的、头发状的锚刺用以增强复合材料并使得该浆粕具有非常高的表面积。典型的市售的浆粕的实例有 Kevlar ® 1F361，由 E.I.du Pontde Nemours and Company(Wilmington, Delaware) 提供。

[0040] 类纤维基本为薄片状结构，可根据 US 5,209,877、5,026,456、3,018,091 和 2,999,788 所公开的方法制备。所述方法包括在剧烈搅拌下，将有机聚合物的溶液加至液体中使类纤维聚沉，所述液体不能溶解所述聚合物且与所述溶液的溶剂混溶；将已聚沉的类纤维湿磨，随后从液体中分离；将该已分离的类纤维通过合适的方法干燥，得到具有高表面积的类纤维的簇；随后将该簇开纤得到颗粒状的类纤维产物。由在 Mississauga, Ontario, Canada 的 DuPont Canada Inc. 出版的编号为 H-67192 10/98 的产品信息小册子说明了称作 F20WDuPont 类纤维的典型的类纤维的薄膜状的物理结构。

[0041] 适用于本发明的有机纤维可由以下材料制备：脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯、多氟烃、酚醛树脂、聚苯并咪唑、聚亚苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或其混合物。更优选由芳族聚酰胺、聚苯并噁二唑、聚苯并咪唑或其混合物制备的聚合物。最优选的有机纤维包括由芳族聚酰胺聚合物聚对苯二甲酰对苯二胺和 / 或聚间苯二甲酰间苯二胺制备的纤维。这种纤维还称为芳族聚酰胺纤维。例如，聚对苯二甲酰对苯二胺为衍生自对苯二胺和对苯二甲酸的缩聚物。在纤维中的聚合物链是高度取向的，强的链间键合提供高的拉伸强度、韧性和耐割性。本文所用的“芳族聚酰胺”是指其中至少有 85％的酰氨键 (-CONH-) 与两个芳环直接相连的聚酰胺。可与芳族聚酰胺一起使用添加剂。可使用最高达 10％重量的其他聚合物材料与芳族聚酰胺共混，或可使用芳族聚酰胺中的 10％的二元胺被其他二元胺替代的共聚物，或可使用芳族聚酰胺中的 10％的二元酰氯被其他二元酰氯替代的共聚物。优选公开于 US 3,869,430、3,869,429、3,767,756 和 2,999,788 中的芳族聚酰胺有机纤维。这些芳族聚酰胺有机纤维以及这些纤维的各种形式以 Kevlar ® 纤维购自 E.I.du Pont deNemours and Company, Wilmington, Delaware, 例如 Kevlar ® AramidPulp1F543、1.5mm 的 Kevlar ® Aramid Foc 6F561、DuPont Nomex ® 芳族聚酰胺类纤维 F25W。

[0042] 其他合适的聚合物纤维商品例如有 Zylon ® PBO-AS(聚 (对 - 亚苯基 -2,6- 苯并二唑)) 纤维、Zylon ® PBO-HM(聚 (对 - 亚苯基 -2,6- 苯并二唑)) 纤维、Dyneema ® SK60 和 SK71 超高强度聚乙烯纤维 (均购自 Toyobo，日本)、Celanese Vectran ® HS 浆粕、EFT 1063-178(购自 Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut)、CFF 原纤化丙烯酸类纤维 (购自 Sterling Fibers, Inc., Pace, Florida) 以及 Tiara AramidKY-400S Pulp(购自 Daicel Chemical Industries, Ltd., 1 Teppo-Cho, SakaiCity, 日本)。

[0043] 适用于本发明的有机纤维还包括天然纤维，例如纤维素、棉和羊毛纤维。

[0044] 上述有机纤维可转化为微浆粕，所述微浆粕的体积平均长度为 0.01-100 微米，优选 1-50 微米，或者 0.1-10 微米。本文所用的体积平均长度是指：

[0045]

$$\frac{\sum(\text{给定长度的纤维数})\times(\text{每根纤维的长度})^4}{\sum(\text{给定长度的纤维数})\times(\text{每根纤维的长度})^3}$$

[0046] 通常，包含纤维状有机材料的微浆粕的平均表面积为 25-500m^2/g，优选 25-200m^2/g，更优选 30-80m^2/g。

[0047] 上述纤维的微浆粕可这样制备，将有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触，随后在装置（例如超微磨碎机、介质研磨机或球磨机）中搅拌该混合物。搅拌为将纤维的尺寸降低和将纤维改性的过程，其中有机纤维反复与固体组分（例如钢球）接触，该固体组分例如用超微磨碎机的一个或多个搅拌浆叶保持搅拌状态，从而将纤维破碎。与常规用来减小纤维长度的研磨和切碎方法不同的是，虽然表面积和原纤化程度有某些增加，但是超微磨碎过程中尺寸减小是由于有机纤维纵向分离为直径明显更小的纤维和长度减少这两种原因。纤维长度可缩短一个、两个或甚至更多个数量级。待审的美国专利申请 10/295,455 提供了更多的关于有机纤维微浆粕制备的信息。

[0048] 树脂

[0049] 热塑性组合物为加压加热时可流动的聚合物材料。熔体流动指数（MI）为在一定的温度和压力条件下，聚合物通过特定的毛细管的质量流速。本文所记录的熔体流动指数根据 ASTM 1238，于 190℃、2160g 负载下测量，所记录的 MI 值的单位为克 /10 分钟。

[0050] 热固性组合物为这样制备的聚合物材料，将各种共聚单体混合，随后在模具中加热该混合物，制成所需形状的共聚物。

[0051] 热塑性弹性体的实例有共聚醚酯和共聚醚酯酰胺。

[0052] US 3,651,014、3,766,146 和 3,763,109 中详细地讨论了共聚醚酯。优选的共聚醚酯聚合物为其中的聚醚链段得自四氢呋喃的聚合反应，聚酯链段得自 1,4- 丁二醇和邻苯二甲酸的聚合反应的共聚醚酯聚合物。当然，向共聚醚酯中掺入的聚醚单元越多，则该聚合物越柔软。

[0053] 有机微浆粕改性的共聚醚酯可这样制备，首先制备微浆粕在二醇（例如 1,4- 丁二醇）中的分散体。在上述用于制备有机微浆粕的超微磨碎方法中，使用二醇作为液体组分，可很容易地制备这种分散体。在加热搅拌的反应器中，将该分散体与聚 1,4- 丁二醇醚以及邻苯二甲酸二甲酯一起混合。通过蒸馏和进一步加热除去甲醇制备该缩聚物。美国专利申请 10/428,294 更详细地说明了制备微浆粕在缩聚用共聚单体中的分散体及其随后的聚合反应。

[0054] 其他优选的热塑性弹性体为那些其中聚醚链段得自 1,3- 丙二醇的聚合反应的热塑性弹性体。

[0055] 可用于制备本发明所用的 PO3G 组合物的聚 1,3- 丙二醇醚可通过 1,3- 丙二醇的酸催化的缩聚反应来制备，优选采用美国公开专利申请 2002/7043A1 和 2002/10374A1 所描述的方法。这些聚 1,3- 丙二醇醚的许多特征与由氧杂环丁烷制备的聚 1,3- 丙二醇醚不同。最值得注意的是，这些聚 1,3- 丙二醇醚包含不饱和的端基（主要为烯丙基端基），其含量为

约 0.003- 约 0.015meq/g，优选至少约 0.005meq/g，优选最高达约 0.014meq/g，更优选最高达约 0.012meq/g。在一个优选的实施方案中，聚 1,3- 丙二醇醚包含高于 0.005meq/g，甚至更优选至少为 0.006meq/g 的不饱和端基。

[0056] 所述聚 1,3- 丙二醇醚的数均分子量 (Mn) 为约 1,000- 约 4,000，优选最高达 3,000。

[0057] 所述聚 1,3- 丙二醇醚的多分散性优选为 1.5-2.1。使用聚 1,3- 丙二醇醚的共混物可调节多分散性。

[0058] 本文所用的术语“聚 1,3- 丙二醇醚组合物”或“PO3G 组合物”是指包含三亚甲基醚单元的组合物。这类组合物为聚 1,3- 丙二醇醚的衍生物，包括含聚三亚甲基醚软链段的聚醚酯弹性体、含聚三亚甲基醚软链段的聚醚酯酰胺弹性体、聚氨酯和聚氨酯 - 脲，所述聚氨酯和聚氨酯 - 脲由以下的物质反应制备 :(a) 聚 1,3- 丙二醇醚、(b) 二异氰酸酯和 (c) 二醇或二胺扩链剂。PO3G 组合物可单独存在或与其他聚合物共混。

[0059] 下文所述的为用于本发明的制品中的具体的聚 1,3- 丙二醇醚 (PO3G) 组合物。在本文中，这些组合物也称作聚 1,3- 丙二醇醚衍生物。应认识到的是，这些组合物可单独存在，或者以与其他 PO3G 组合物的共混物或与其他聚合物的共混物形式存在。

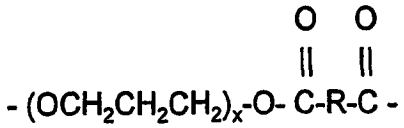
[0060] 聚 1,3- 丙二醇醚酯弹性体

[0061] 用于本发明的制品中的聚 1,3- 丙二醇醚酯弹性体包含三亚甲基醚重复单元。特别可用的聚 1,3- 丙二醇醚酯弹性体包含约 60- 约 90％重量的聚 1,3- 丙二醇醚酯软链段和约 10- 约 40％重量的三亚甲基酯或四亚甲基酯硬链段。

[0062] 在本文中，“聚 1,3- 丙二醇醚酯软链段”和“软链段”是指聚合的醚二醇和二羧酸等价物形成酯连接的反应产物，其中至少 40％重量的用于形成软链段的聚合的醚二醇为聚 1,3- 丙二醇醚 (PO3G)。

[0063] 当 PO3G 用于形成软链段时，所述软链段所含单元可用以下的结构表示 :

[0064]

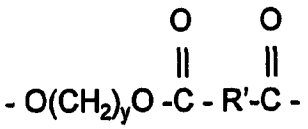


[0065] 其中 x 优选约 17- 约 86，R 表示在从二羧酸等价物中除去羧酸官能团后残留的二价基团。

[0066] “硬链段”是指一种或多种二醇和二羧酸等价物形成酯连接的反应产物，其中至少 50％摩尔的用于形成硬链段的二醇为 1,3- 丙二醇或 1,4- 丁二醇。

[0067] 所述硬链段所含单元可用以下的结构表示 :

[0068]



[0069] 其中 $O(CH_2)_yO$ 表示二醇，使得在至少 50％摩尔的硬链段中 y 为 3 或 4，其中 R′ 表示在从二羧酸等价物中除去羧酸官能团后残留的二价基团。在大多数情况下，用于制备本发明的聚醚酯的软链段和硬链段的二羧酸等价物是相同的。

[0070] 所述硬链段还可用最高达 50％摩尔 (优选最高达 25％摩尔，更优选最高达 15％摩

尔）的二醇的混合物来制备。所述二醇混合物可为 1,3- 丙二醇与 1,4- 丁二醇的混合物，或者其中之一与其他二醇的混合物。优选所述二醇的分子量小于 400g/mol。其他的二醇优选脂族二醇，可为无环的或环状的。优选的二醇具有 2-15 个碳原子，例如 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、乙二醇、异丁二醇、1,5- 戊二醇、2- 甲基 1,3- 丙二醇、2,2- 二甲基 1,3- 丙二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、二羟基环己烷、环己烷二甲醇、对苯二酚二 (2- 羟乙基）醚。特别优选具有 2-8 个碳原子的脂族二醇。最优选选自乙二醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇的二醇混合物。

[0071] “二羧酸等价物”是指从制备本发明的组合物的角度出发的二羧酸和它们的等价物及其混合物。所述等价物为在与二醇的反应中作用与二羧酸基本相同的化合物。

[0072] 所述二羧酸等价物可为芳族的、脂族的或脂环族的。在这点上，“芳族二羧酸等价物”为其中每个羧基与苯环体系中的碳原子相连的二羧酸等价物，例如下面所提及的那些。“脂族二羧酸等价物”为其中每个羧基与完全饱和的碳原子或为烯烃双键的一部分的碳原子相连的二羧酸等价物。如果所述碳原子在环上，则该等价物为“脂环族二羧酸等价物”。

[0073] 只要取代基不影响聚合反应或对聚醚酯产物的性能有不利的影响，所述二羧酸等价物可包含任何取代基或其组合。二羧酸等价物包括二羧酸、二羧酸的二酯和能形成二酯的衍生物，例如酰卤（例如酰氯）和酸酐。

[0074] 特别优选的二羧酸等价物选自二羧酸和二羧酸的二酯。更优选二羧酸的二甲酯。

[0075] 优选芳族二羧酸或其二酯，或含有少量的脂族或脂环族二羧酸或二酯。仍更优选芳族二羧酸的二甲酯。

[0076] 有代表性的芳族二羧酸有对苯二甲酸、联苯二甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸；对苯二甲酸二甲酯、联苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯；及其混合物。有代表性的脂族和脂环族二羧酸为癸二酸、1,3- 环己烷二羧酸、1,4- 环己烷二羧酸、己二酸、十二烷二酸、戊二酸、丁二酸、乙二酸、壬二酸、辛二酸、环戊烷二羧酸、十氢 -1,5-(或 2,6-) 萘二羧酸以及 1,1- 环丁烷二羧酸酯 (dicarboxylate)。

[0077] 上述芳族和脂族二羧酸的二酯、酰卤和酸酐形式的二羧酸等价物也可用于制备本发明的聚醚酯。有代表性的芳族二酯包括对苯二甲酸二甲酯、联苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯和萘二甲酸二甲酯。特别优选的二羧酸等价物为苯二羧酸的等价物，特别是那些选自对苯二甲酸和间苯二甲酸及其二酯（特别是二甲酯，即对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯）的等价物。此外，可使用两种或多种二羧酸等价物。例如，对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯可与少量的其他二羧酸等价物一起使用。在一个实施例中，使用对苯二甲酸二酯和间苯二甲酸二酯的混合物。

[0078] 聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺

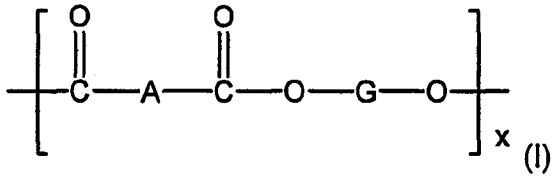
[0079] 用于本发明的高尔夫球的一层或多层的聚 1,3- 丙二醇醚 - 酯 - 酰胺包含聚三亚甲基醚软链段，在本文中称为聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺。这些聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺包含聚酰胺硬链段或嵌段，这些链段通过酯键与聚醚软链段或嵌段相连。因此，聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺有时称为嵌段共聚物。通过羧基封端的聚酰胺（或其酸等价物）与聚 1,3- 丙二醇醚反应制备。

[0080] 在本文中，当提到聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺、羧基封端的聚酰胺或其酸等价物、聚 1,3- 丙二醇醚等时，应理解为指的是一种或多种该类物质。因此，例如当提及至少 40％重

量的用于形成软链段的聚合的醚二醇为聚 1,3- 丙二醇醚时，应理解为可使用一种或多种聚 1,3- 丙二醇醚。

[0081] 认为聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺的通用结构可参考下式 (I)：

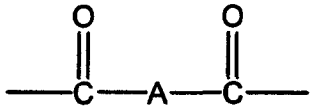
[0082]



(I)

[0083] 其中

[0084]



(II)

[0085] 表示含有端羧基或其酸等价物的聚酰胺链段，且

[0086] -O-G-O- (III)

[0087] 为聚醚链段，x 为 1 至最多平均约 60，其中至少 40％重量的聚醚链段包含聚三亚甲基醚单元。(A 和 G 用于描述由聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺和原料确定的链段)。

[0088] 优选聚酰胺链段的平均摩尔质量至少约 300，更优选至少约 400。优选聚酰胺链段的平均摩尔质量最高达约 5,000，更优选最高达约 4,000，最优选最高达约 3,000。

[0089] 优选聚三亚甲基醚链段的平均摩尔质量至少约 800，更优选至少约 1,000，还更优选至少约 1,500。优选聚三亚甲基醚链段的平均摩尔质量最高达约 5,000，更优选最高达约 4,000，最优选最高达约 3,000。

[0090] 聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺包含至少一个聚醚酯酰胺重复单元。优选其包含最高达平均约 60 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选平均至少约 5 个，更优选至少约 6 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选最高达平均约 30 个，更优选最高达约 25 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。

[0091] 优选聚酰胺链段 (有时也称为硬链段) 的重量百分含量至少为约 10％重量，最优选至少约 15％重量，并优选最高达约 60％重量，更优选最高达约 40％重量，最优选最高达约 30％重量。优选聚三亚甲基醚链段 (有时也称为软链段) 的重量百分含量最高达约 90％重量，更优选最高达约 85％重量，并优选至少约 40％重量，更优选至少约 60％重量，最优选至少约 70％重量。

[0092] 用于制备本发明的聚 1,3- 丙二醇醚酯酰胺的羧基封端的聚酰胺或其酸等价物 (例如二酸酐、二酰氯或二酯) 是众所周知的。在有关其他的聚亚烷基酯酰胺制备的许多专利和出版物中有关于它们的描述，例如 US 4,230,838、4,252,920、4,331,786、4,349,661 和 6,300,463。

[0093] 优选的聚酰胺为那些二羧酸封端的聚酰胺，并且最优选直链的脂族聚酰胺，可通过常用的制备这种聚酰胺的方法制得，制备方法例如有内酰胺、氨基酸或二胺与二酸的缩聚反应，该方法例如描述于 US 4,331,786。

[0094] 优选的聚醚酯酰胺为那些其中的羧基封端的聚酰胺衍生自内酰胺或氨基酸与二羧酸的缩聚反应的聚醚酯酰胺。二羧酸用作链限制剂，选择恰当的内酰胺或氨基酸与二羧

酸的比率，使得聚酰胺硬链段具有最终所需的摩尔质量。优选的内酰胺含有 4-14 个碳原子，例如十二烷内酰胺、己内酰胺和十一烷内酰胺。最优选十二烷内酰胺。优选的氨基酸含有 4-14 个碳原子，包括 11- 氨基十一烷酸和 12- 氨基十二烷酸。二羧酸可为直链脂族的、脂环族的或芳族二羧酸。优选的二羧酸含有 4-14 个碳原子。二羧酸的实例有丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。最优选直链的脂族二羧酸，特别是己二酸和十二烷二酸。

[0095] 所述聚酰胺还可为二羧酸和二胺的缩合产物。在这种情况下，使用过量的二酸以保证存在羧基端基。选择恰当的二酸与二胺的比率，使得聚酰胺硬链段具有最终所需的摩尔质量。可使用直链的脂族或脂环族二酸。优选的二羧酸含有 4-14 个碳原子，最优选含有 4-14 个碳原子的直链的脂族二羧酸。二羧酸的实例有丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸和十二烷二酸。最优选十二烷二酸。优选含有 4-14 个碳原子的直链的脂族二胺。最优选 1,6- 己二胺。衍生自上述二酸和二胺的聚酰胺的实例有尼龙 6,6、6,9、6,10、6,12 和 9,6，分别为 1,6- 己二胺与己二酸、壬二酸、癸二酸、1,12- 十二烷二酸以及壬二胺与己二酸的缩合产物。

[0096] 聚氨酯和聚氨酯 - 脲

[0097] 热塑性聚氨酯为线形或轻微支化的聚合物，所述聚合物由硬嵌段和软弹性嵌段组成。热塑性聚氨酯可这样制备，将软的羟基封端的弹性聚醚或聚酯与二异氰酸酯 (例如二苯甲烷二异氰酸酯 (methylenediisocyanate)(MDI) 或甲苯二异氰酸酯 (TDI)) 反应。这些聚合物可使用二醇、二胺、二酸或氨基醇扩链。异氰酸酯与醇的反应产物称为聚氨酯，这些嵌段较硬且熔点较高。这些硬的、高熔点的嵌段是造成聚氨酯的热塑性的原因。

[0098] 聚氨酯还可为热固性的，其中共聚单体在模具中混合并加热，以形成具有所需形状的共聚物。

[0099] 用于本发明的制品的聚氨酯和聚氨酯 - 脲可通过以下物质反应制备 :(a) 二醇，例如聚 1,3- 丙二醇醚 ;(b) 二异氰酸酯和 (c) 二醇或二胺扩链剂。

[0100] 聚 1,3- 丙二醇醚如上所述。

[0101] 用于由聚醚二醇、二异氰酸酯和二醇或二胺制备聚氨酯和聚氨酯 - 脲的任何二异氰酸酯可用于本发明。这类二异氰酸酯包括甲苯 -2,4- 二异氰酸酯、甲苯 -2,6- 二异氰酸酯 (″ TDI″)、二苯基甲烷 -4,4′ - 二异氰酸酯或 (″ MDI″)、二环己基甲烷 -4,4′ - 二异氰酸酯 (″ H_{12}MDI″)、3,3′ - 二甲基 -4,4′ - 联苯二异氰酸酯 (″ TODI″)、1,4- 苯二异氰酸酯、反式 - 环己烷 -1,4- 二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯 (″ NDI″)、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (″ HDI″)、4,6- 二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯 (″ IPDI″) 及其组合。由于更易购得，因此优选 MDI、HDI 和 TDI。

[0102] 当使用二醇扩链剂时，由于聚 1,3- 丙二醇醚和醇与异氰酸酯键合形成氨基甲酸酯键，从而形成聚氨酯。当使用二胺扩链剂时，由于聚 1,3- 丙二醇醚与异氰酸酯键合形成氨基甲酸酯键且胺键与异氰酸酯键合形成脲键，从而形成聚氨酯 - 脲。

[0103] 用于由聚醚二醇、二异氰酸酯和二醇或二胺扩链剂制备聚氨酯和聚氨酯 - 脲的任何的二醇或二胺扩链剂可用于本发明。

[0104] 用于制备本发明所用的聚氨酯的二醇扩链剂包括乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、二乙二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、2,

2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、2,2,4- 三甲基 -1,5- 戊二醇、2- 甲基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇、1,4- 二（羟基乙氧基）苯、对苯二甲酸双羟乙酯 (bis(hydroxyethylene)terephthalate)、对苯二酚二 (2- 羟乙基）醚及其组合。优选乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇和 2- 甲基 -1,3- 丙二醇。

[0105] 用于制备本发明所用的聚氨酯的二胺扩链剂包括 1,2- 乙二胺、1,6- 己二胺、1,2- 丙二胺、4,4′ - 亚甲基 - 双 (3- 氯苯胺）（还称为 3,3′ - 二氯 -4,4′ - 二氨基二苯基甲烷，″ MOCA″ 或″ Mboca″ ）、二甲硫基甲苯二胺（″ DMTDA″ ）、4,4′ - 二氨基二苯基甲烷（″ DDM″ ）、1,3- 二氨基苯、1,4- 二氨基苯、3,3′ - 二甲氧基 -4,4′ - 二氨基联苯、3,3′ - 二甲基 -4,4′ - 二氨基联苯、4,4′ - 二氨基联苯、3,3′ - 二氯 -4,4′ - 二氨基联苯及其组合。

[0106] 制备这种聚氨酯和聚氨酯 - 脲的方法描述于美国专利申请公开 2004/0030060。

[0107] 微浆粕可分散于二醇 (glycol)、二胺、氨基二醇、二醇 (di-ol)（例如 1,4- 丁二醇或 1,3- 丙二醇）中。随后可将微浆粕分散体与用于制备聚氨酯的其他共聚单体合并并混合。混合和聚合后，微浆粕有效地掺入热塑性或热固性聚氨酯中。

[0108] 离聚物

[0109] 离聚树脂（“离聚物”）为烯烃（例如乙烯）和不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸）以及任选的软化共聚单体的共聚物，其中用至少一种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子（例如锂、钠、钾、镁、钙或锌）或这些阳离子的组合中和共聚物中的部分酸性基团，使得热塑性树脂表现出增强的性能。例如，“乙烯 /（甲基）丙烯酸（简写为 E/(M)AA)”是指乙烯（简写为 E) 与丙烯酸（简写为 AA) 和 / 或甲基丙烯酸（简写为 MAA) 的共聚物，该共聚物随后可被一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子至少部分中和，形成离聚物。

[0110] 用于本发明的离聚物包括如下所述的至少部分被中和的含有约 2- 约 30％重量的 (M)AA 的 E/(M)AA 二聚物。

[0111] 酸共聚物可任选包含破坏 (disrupt) 聚合物结晶度的第三种“软化”单体。当 α - 烯烃为乙烯时，这些酸共聚物可描述为 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自 α，β - 烯属不饱和羧酸，特别是丙烯酸和甲基丙烯酸，Y 衍生自软化共聚单体。优选的软化共聚单体为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1-C_8 烷基酯。X 和 Y 的百分含量范围很宽，X 通常最高达聚合物的约 35％重量，Y 通常最高达聚合物的约 50％重量。

[0112] 可采用本领域已知的方法制备 α - 烯烃、C_3-C_8 α，β - 烯属不饱和羧酸和软化单体的共聚物，由所述共聚物可制备上述可熔融加工的离聚物。所述共聚物包括乙烯酸共聚物，例如乙烯 /（甲基）丙烯酸、乙烯 /（甲基）丙烯酸 / 马来酸酐、乙烯 /（甲基）丙烯酸 / 马来酸单酯、乙烯 / 马来酸、乙烯 / 马来酸单酯、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）丙烯酸乙酯三元共聚物。

[0113] 用于本发明的离聚物组合物被至少一种碱金属、碱土或过渡金属阳离子至少部分中和。优选组合物中至少 30％，或者至少 45％，或者至少 50％，或者至少 60％的可用的酸部分被中和。阳离子选自锂 *、钠 *、钾、镁 *、钙、钡、铅、锡或锌 *(* 表示为优选的阳离子）或这些阳离子的组合。

[0114] 中和可这样实现，首先制备 E/(M)AA 共聚物，随后使用含有碱金属、碱土金属或过渡金属阳离子的无机碱处理该共聚物。由共聚物制备离聚物的方法在本领域是众所周知的。所述共聚物为可熔融加工的、至少部分中和的乙烯和 C_3-C_8 α，β－烯属不饱和羧酸的共聚物。所得到的离聚物可与改性剂和／或其他聚合物熔融共混。用有机酸（盐）将离聚物改性的方法在本领域是众所周知的。为了获得所需的较高的中和度，可进一步中和所得到的离聚物的共混物。

[0115] 将离聚物与有机酸和有机纤维微浆粕共混制备用于本发明的组合物。所述有机酸和微浆粕通常制备成微浆粕在有机酸中的分散体，随后与离聚物共混。在上述制备有机微浆粕的超微磨碎方法中，使用有机酸作为液体组分，可容易地这样制备这种分散体。待审的美国专利申请 10/428,294 更详细地说明了这种分散体的制备。或者，将未中和的乙烯酸共聚物、有机酸和有机纤维微浆粕熔融共混，随后原位中和。在这种情况下，可用一步法达到所需的中和度。

[0116] 如上所述，乙烯酸离聚物可与有机纤维微浆粕和有机酸或其盐熔融共混。可任选用于本发明的有机酸特别是那些非挥发性的和非渗移性 (no-migratory) 的有机酸。非挥发性是指在与酸共聚物熔融共混的温度下该试剂不挥发。非渗移性是指在通常的存储条件（室温）下该试剂在聚合物的表面不起霜。可用于本发明的有机酸包括脂族单官能的（饱和的、不饱和的或多不饱和的）有机酸，特别是那些具有 6-36 个碳原子的有机酸。优选脂肪酸。用于本发明的具体的有机酸包括己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、二十二烷酸、芥酸、油酸和亚油酸，特别是具有 6-36 个碳原子的脂族单官能的有机酸。优选异硬脂酸、亚油酸和油酸。

[0117] 特别是，本发明的有机纤维微浆粕改性的酸共聚物离聚物可通过以下方法制备：

[0118] (a) 将 (1) 一种或多种乙烯与 α，β－烯属不饱和 C_3-C_8 羧酸共聚物或一种或多种其可熔融加工的离聚物（包括与任选加入的软化单体的共聚物）与 (2) 足量的有机纤维微浆粕和 (3) 非挥发性非渗移性的有机酸熔融共混，并同时或随后

[0119] (b) 在所加的水存在下，加入足量的阳离子来源，使所有的酸性部分（包括那些在酸共聚物和非挥发性非渗移性的有机酸中的酸）达到所需的中和度。

[0120] 可用于本发明的离聚物、有机纤维微浆粕和有机酸的共混物可这样制备，将有机纤维微浆粕和有机酸与单独制备的可熔融加工的离聚物熔融共混，随后任选用相同或不同的阳离子进一步中和，使所得到的离聚物、有机纤维微浆粕和有机酸盐的共混物达到所需的中和度。或者，将未中和的乙烯酸共聚物、有机纤维微浆粕和有机酸熔融共混，随后原位中和。在这种情况下，可采用一步法达到所需的中和度。

[0121] 例如，含有（甲基）丙烯酸的乙烯共聚物可与有机纤维微浆粕和油酸（或其他有机酸）熔融共混，随后用阳离子源原位中和，使至少部分油酸和酸共聚物中的酸部分转化为各种中和程度（中和程度可最高达并包括 100％）的有机纤维微浆粕改性的油酸改性的离聚物。

[0122] 含有混合离子的组合物可这样制备，用其他阳离子源处理已部分中和的离聚物（或其共混物）。例如，至少部分被钠中和的离聚物共混物可通过与一定量的氢氧化镁熔融加工进行改性，氢氧化镁的量要足以将至少部分剩余的酸官能团中和成含有钠和镁离子混合物的离聚物。

[0123] 下面将描述一个非限制性的熔融共混的实施例。使用 Werner &Pfleiderer(W&P) 双螺杆挤出机，将中和酸共聚物和有机酸中的目标量（标称％中和度）的酸所需的浓缩物形式的化学计量的氢氧化镁与酸共聚物预混合成共混粒料。将共混物粒料与有机纤维微浆粕和有机酸熔融混合，随后在所加的水存在下，在 W&P 双螺杆挤出机中进行中和。

[0124] 有机纤维微浆粕和有机酸加入的量要足以使该共聚物的韧性和耐用性比未改性的共聚物有提高。有机纤维微浆粕加入的量为约 0.05- 约 10％重量，或者约 0.1- 约 5％重量，或者约 0.1- 约 3％重量，或者约 0.1- 约 1％重量。有机酸加入的量为约 5- 约 66％重量，有机酸的加入量使得有机纤维微浆粕和有机酸的总重量占组合物或共聚物总重量的约 5- 约 70％。或者，有机纤维微浆粕和有机酸加入的量为约 10- 约 60％重量，或者约 15-50％重量、25-50％重量、30-45％重量、35-45％重量。有机酸的量为微浆粕量的 10-120 倍，或者 20-100 倍，或者 30-100 倍。例如，通过向组合物中掺入 1-3％重量的微浆粕在有机酸中的分散体，使得有机酸与微浆粕的比率为约 30- 约 100。

[0125] 其他组分

[0126] 以 100 重量份微浆粕改性的共混物计算，所述组合物任选可包含最高达 200 重量份的热塑性非离聚聚合物和 / 或最高达 170 重量份的填料。所述组合物可包含其他的添加剂，例如稳定剂和加工助剂。

[0127] 如上所述，上述微浆粕改性的组合物还可与其他非离聚热塑性聚合物共混。所述其他热塑性聚合物组分可选自共聚醚酯、共聚醚酰胺、弹性聚烯烃、苯乙烯 - 二烯嵌段共聚物、热塑性聚氨酯等，这些类型的聚合物为本领域所公知。

[0128] 非离子热塑性树脂的非限制性的实例有热塑性弹性体，例如聚氨酯；聚脲；聚酰胺；聚酯；共聚醚酯；共聚醚酰胺；共聚醚聚氨酯；共聚醚脲；PEBAX（一类基于聚醚 - 嵌段 - 酰胺 (polyether-block-amide) 的嵌段共聚物，由 Atochem 提供）；苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物；苯乙烯（乙烯 - 丁烯）- 苯乙烯嵌段共聚物等；聚酰胺（低聚物和聚合物）；聚酯；聚烯烃，包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯 - 丙烯共聚物、弹性聚烯烃等；乙烯与各种极性共聚单体（例如乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸酯、一氧化碳、含环氧基的共聚单体等）的共聚物；通过共聚或接枝反应用马来酸酐、环氧化物等官能化的聚合物；弹性体，例如 EPDM；金属茂催化的聚乙烯和聚丙烯及共聚物；热固性弹性体碾碎的粉末等。

[0129] 共聚醚酰胺为本领域所公知，例如描述于 US 4,331,786。共聚醚酰胺包含直链和规则的聚酰胺硬链段以及聚醚软链段。

[0130] 弹性聚烯烃为由乙烯和高级伯烯烃（例如丙烯、己烯、辛烯）以及任选的 1,4- 己二烯和 / 或亚乙基降冰片烯或降冰片二烯组成的聚合物。所述弹性聚烯烃可用马来酸酐官能化。

[0131] 嵌段苯乙烯 - 二烯共聚物由聚苯乙烯单元和聚二烯烃单元组成。所述聚二烯烃单元衍生自聚丁二烯、聚异戊二烯单元或二者的共聚物。在为共聚物的情况下，可将聚烯烃氢化得到饱和的橡胶状的主链链段。这些材料通常称为 SBS、SIS 或 SEBS 热塑性弹性体，还可用马来酸酐将其官能化。

[0132] 填料

[0133] 选择本发明的任选的填料组分，通过使用其他材料来改变有机微浆粕改性的组合物的密度。高尔夫球优选的密度为未填充的聚合物的密度至 1.8g/cm^3。通常，填料为无机

填料，密度大于约 4g/cm^3，优选大于 5g/cm^3，填料的存在量占组合物总重量的 0- 约 60％。可用填料的实例有氧化锌、硫酸钡、硅酸铅、碳化钨、氧化锡和其他众所周知的相应的盐及其氧化物。当离聚物未完全中和时，优选所述填料物质对上述聚合物组分是非活性的或几乎非活性的。如果离聚物完全被中和，可使用活性填料。一定级别的氧化锌，例如购自 ZincCorporation(America) 的 XX503R 级氧化锌，不与任何的游离酸反应产生交联，特别是当离聚物未完全被中和时，优选在 MI 中的小粒 (adrop in MI)。

[0134] 其他任选的添加剂包括可用作增白剂或填料的二氧化钛、其他的颜料、荧光增白剂、表面活性剂、加工助剂等。

[0135] 微浆粕改性的组合物在高尔夫球中的用途

[0136] 本文所述的微浆粕改性的共混物可用作本领域已知的一种或多种材料的替代物，其用量为本领域已知的用于高尔夫球的包覆层、外壳、中间层、内核和中心或整体高尔夫球的用量。用于高尔夫球包覆层的材料的实例参见 US 4,274,637、4,264,075、4,323,247、4,337,947、4,398,000、4,526,375、4,567,219、4,674,751、4,884,814、4,911,451、4,984,804、4,986,545、5,000,459、5,068,151、5,098,105、5,120,791、5,155,157、5,197,740、5,222,739、5,253,871、5,298,571、5,321,089、5,328,959、5,330,837、5,338,038、5,338,610、5,359,000、5,368,304、5,567,772、5,757,483、5,810,678、5,873,796、5,902,855、5,971,870、5,971,871、5,971,872、5,973,046、5,976,443、6,018,003、6,096,830 以及 PCT 专利申请公开 WO 99/48569。

[0137] 根据本发明制备的高尔夫球包含由本文所述的微浆粕改性的共混物制成的包覆层或内层替代任何常规的高尔夫球包覆层或内层材料，例如 Surlyn ® 离聚物树脂、巴拉塔橡胶或热固性 / 热塑性聚氨酯等。所述高尔夫球具有传统的凹痕花纹，为了美观可涂覆聚氨酯涂层或刷上油漆，但是这种涂层和 / 或油漆不能影响球的性能。但是，涂层和 / 或油漆会影响球的耐磨损性。更具体地讲，与未涂覆的球相比，这种涂层和 / 或漆层可提高耐磨损性。就本发明而言，认为任何涂层和 / 或漆层不是高尔夫球包覆层的一部分。

[0138] 两层 (two-piece) 高尔夫球

[0139] 本文所用的术语“两层球”是指高尔夫球包含内核和覆盖层。这些两层球这样制造，首先由热固性或热塑性组合物模塑内核，使用可缩回的顶针将这些预制的内核放入注塑模腔中，随后在内核的周围注塑包覆层材料。或者，可在内核上压塑包覆层材料制备包覆层。本文所述的微浆粕改性的共混物可用作这种高尔夫球的内核或优选作为这种高尔夫球的包覆层用于制备本发明的高尔夫球。

[0140] 三层 (three-piece) 高尔夫球

[0141] 本文所用的术语“三层球”是指高尔夫球包含中心、缠绕中心的常规的弹性线圈和包覆层。可通过已知的技术制造三层高尔夫球，例如描述于 US 4,846,910 的技术。本文所述的微浆粕改性的共混物可作为这种高尔夫球的包覆层和 / 或中心用于制备本发明的高尔夫球。

[0142] 多层高尔夫球

[0143] 本文所用的术语“多层球”是指高尔夫球包含内核、包覆层和介于所述内核和包覆层之间的一层或多层外壳或中间层。这些多层球这样制造，首先模塑或制备内核，在内核上压塑或注塑外壳，随后在外壳上压塑或注塑包覆层。本文所述的微浆粕改性的共混物可作

为这种高尔夫球的内核、外壳、中间层或包覆层用于制备本发明的高尔夫球。

[0144] 如上所述，高尔夫球内核可为实心或缠绕的。实心内核可使用压塑或注塑技术整体模塑。而缠绕内核通常可通过将非常高弹性的线围绕在实心中心或填有液体的球中心来制备。如本文所述，可在内核上涂覆另外的外壳层以制备多层球。就本发明而言，术语实心内核是指没有橡胶带围绕的模塑内核。

[0145] 整体高尔夫球

[0146] 本文所用的术语“整体球”是指由热塑性组合物模塑的高尔夫球（即没有弹性线圈、内核或外壳），其中整个球为均匀的实心球。所述整体模塑球具有传统的凹痕花纹，为了外观美观，可涂覆聚氨酯涂层或刷上油漆，但是这种涂层和/或漆层不影响球的性能。这些整体球通过直接注塑技术或通过压塑技术制造。本文所述的微浆粕改性的共混物与通常用于制备高尔夫球的其他材料用于制备本发明的高尔夫球。

[0147] 包含本文所述的微浆粕改性的共混物或其与非离聚热塑性树脂的共混物的高尔夫球的包覆层、外壳、中间层、内核、中心包括在本发明中。在两层、三层或多层高尔夫球的热塑性或热固性内核上、在内核或缠绕在热塑性或热固性中心周围的线圈上注塑或压塑上述微浆粕改性的共混物（含有或不含填料、其他组分和其他的热塑性塑料）制成覆盖层、外壳或中间层。

[0148] 用于本发明实践的弹性和压缩性的特定组合在很大程度上取决于所需高尔夫球的类型（即整体、两层、三层或多层）和如下详述的所得到的高尔夫球所需的性能类型。此外，高尔夫球必须符合美国高尔夫协会（U.S.G.A.）质量规定（45g）。优选球的总体密度为约 1.14g/cm^3。在两层、三层或多层球中，可按需向内核、外壳和/或包覆层中加入上述填料以符合质量规定。根据球的其他层的组成，本发明的包覆层或中间层可使用本文所述的上述填料改性的微浆粕改性的组合物制备，以符合质量规定。

[0149] 值得注意的是，使用上述填料改性的微浆粕改性的共混物的整体高尔夫球满足 U.S.G.A. 的质量规定（45g）。优选使用足量的填料，使得球的总体密度为 1.14g/cm^3。

[0150] 本发明的高尔夫球可使用包括但不局限于高尔夫球领域中目前众所周知的模塑方法来制备。例如，可在绕制的或实心模塑的内核上注塑或压塑本文所述的新型包覆层或外壳来制备高尔夫球，制备的高尔夫球的直径为约 1.680-1.800 英寸，通常不必具有约 45g 的质量。

[0151] 如本文所述，可使用模塑的方法围绕着内核形成包含微浆粕改性的共混物的包覆层或外壳来制备本发明的高尔夫球。例如，在使用压塑方法的情况下，于例如约 380- 约 450° F 下，通过往带有凹痕的高尔夫球体模具中的置于内核周围的光滑半球壳体中注射形成包覆层组合物，随后于例如 200-300° F 下压塑 2-10 分钟，随后在 50-70° F 下冷却 2-10 分钟，以将壳体熔合在一起形成整体的球。在使用一种注塑方法的情况下，围绕置于高尔夫球形状的模子中心的内核直接注射包覆层或外壳组合物，并保持一段时间，模塑温度为约 50-100° F。

[0152] 整体球、内核和中心可通过类似的注塑方法制备。

[0153] 模塑后，制得的高尔夫球可进行各种后续加工，例如抛光、油漆和作记号。

[0154] 除了可用于高尔夫球，本文所述的微浆粕改性的组合物还可用于制备鞋类的鞋后踵、鞋头衬和中底。鞋类的构件（例如鞋后踵、鞋头衬和中底）对鞋的结构提供形状支撑。

[0155] 本文所使用的术语“鞋后踵”是指为鞋的后跟部分提供形状和结构的硬的、弯曲的部分。

[0156] 本文所使用的术语“鞋头衬”是指为鞋的足尖部分提供形状和结构的硬的、弓形的部分。

[0157] 可将所述组合物注塑或压塑成恰当的形状来制备鞋后踵和鞋头衬。

[0158] 因此，本发明提供了一种鞋类结构部件，所述部件选自鞋后踵、鞋头衬和中底，所述构件包含含有以下组分的组合物：

[0159] (a) 至少一种选自热塑性弹性体、热塑性羧酸基离聚物、聚氨酯－脲、热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯的聚合物；和

[0160] (b) 由有机纤维制备的微浆粕。

[0161] 虽然没有进行进一步完善，相信使用上述说明书的本领域的技术人员可在最广的范围内使用本发明。因此，以下的实施例仅用于举例说明，决不是要限制所公开的内容。

[0162] 实施例的通用方法

[0163] 所用的材料

[0164] 未中和的乙烯－(甲基)丙烯酸共聚物为市售的，购自DuPont，商品名为Nucrel®。离聚物基础树脂为市售的，购自DuPont，商品名为Surlyn®。用于各实施例的离聚物衍生自乙烯－(甲基)丙烯酸共聚物，含有约9-19％重量的甲基丙烯酸，任选包含丙烯酸烷基酯共聚单体，熔体流动指数(MI)为约60。在标准条件下将乙烯－(甲基)丙烯酸共聚物中和以得到离聚物基础树脂。基础树脂的实例有以下的基础树脂(其中E表示乙烯，MAA表示甲基丙烯酸，AA表示丙烯酸，nBA表示丙烯酸正丁酯，％表示存在于共聚物中的共聚单体的％重量，用已中和的可用的羧酸部分的％表示标称中和度，原子表示中和用阳离子)：

[0165] 基础树脂

A：E/23.5％ nBA/9％ MAA，51％中和度，Mg	B：E/19％ MAA，40％中和度，Mg，MI1.1
C：E/15％ MAA，47％中和度，Li，MI2.6.	D：E/15％ MAA，52％中和度，Li，MI1.8
E：E/15％ MAA，59％中和度，Na，MI0.93	F：E/19％ MAA，37％中和度，Na，MI2.6
G：E/19％ MAA，36％中和度，Zn，MI1.3	H：E/19％ MAA，45％中和度，Li，MI1.1

[0166] 液体脂肪酸(例如油酸)用作超微磨碎介质(attriting medium)以及有机纤维微浆粕的载体，用于形成有机纤维微浆粕在脂肪酸中的分散体。以下实施例所用的微浆粕的分散体在15升Premier研磨机中制备。将聚对苯二甲酰对苯二胺浆粕(KEVLAR®浆粕Merge 1F543)与足够量的油酸混合，形成浆粕在油酸中的1％重量的分散体。将188磅(85kg)该1％的分散体加料至研磨机的混合桶中。该分散体以2lbs/分钟(0.9kg/分钟)

的速率加料至 15 升 Premier 研磨机并单程通过该研磨机，随后收集在另一个桶中。重复进行单程加料，共进行 9 次。

[0167] 形成了 1-3％的微浆粕的稳定的油酸分散体。

[0168] 将该分散体注射至含有用氢氧化镁部分中和的熔融离聚物的挤出机中，所述熔融离聚物为乙烯和甲基丙烯酸（19％重量）的共聚物或者为乙烯、丙烯酸正丁酯（23.5％重量）和甲基丙烯酸（9％重量）的共聚物。在原位共混和中和过程中，将有机纤维微浆粕的油酸分散体与离聚物共混，同时 $Mg(OH)_2$ 与离聚物和油酸中的羧酸反应形成镁盐。中和的副产物水从挤出机中真空抽出，包含乙烯酸共聚物的组合物以粒料的形式挤出，所述乙烯酸共聚物中分散有有机纤维微浆粕和油酸盐。

[0169] 比较实施例使用不含有机微浆粕改性剂的基础离聚物或共混物，使用类似的方法制备和挤出。

[0170] 将最初制备成粒料形式的组合物熔融、挤出并模塑成合适的形状，用于机械性能测试。将各种材料注塑成挠曲试条（flex bar）和拉伸试条，并随后测试 Shore D 硬度、室温挠曲模量、Vicat 软化点和室温拉伸性能，用下述的方法测量并记录于表 1。所述组合物还在市售的热固性橡胶内核上模塑，随后测试高尔夫球的性能，例如 Atti 压缩、回弹系数（COR）和耐磨损性。

[0171] 实施例的测试标准

[0172] 熔体流动指数（MI）根据 ASTM D-1238 条件 E，于 190℃、2160g 负载下测量，MI 值的记录单位为克 /10 分钟。

[0173] Shore D 硬度根据 ASTM D-2240 测量。还在两层高尔夫球球体上测量 Shore D 硬度。

[0174] 回弹系数（COR）的测定方法为将树脂注塑为高尔夫球大小的匀称球体，由气动发射炮以气压所决定的速率发射该球体。该球体撞击距测定初始速度点 3 英尺远的钢板，弹回置于测定初始速度点相同位置的速度 - 监控装置。返回的速度除以初始的速度为 COR。初始速度通常使用 125 英尺 / 秒（COR-125）或 180 英尺 / 秒（COR-180）。

[0175] AttiCompression（也称为 PGA 压缩）用来定义高尔夫球的抗变形性，使用 Atti Compression Gauge 压缩计测量。Atti Compression Gauge 用来测量直径为 1.680 英寸的高尔夫球的抗变形性或耐压缩性。在这些实施例中，使用直径约 1.53 英寸的更小的球体。使用垫圈或垫片来补偿直径的差异。测量球体的直径。计算垫片的厚度，使得球体的直径加上垫片的厚度等于 1.680 英寸。随后测量球体和垫片的 PGA 压缩。使用一套不同厚度的垫片，将球体的直径加上垫片的厚度校正在 1.680 英寸 ±0.0025 英寸范围内。测量 PGA 压缩后，将该值进行数学校正以补偿与 1.680 英寸的任何偏差。如果球体的直径加上垫片的厚度小于 1.680 英寸，则小于 1.680 英寸的每 0.001 英寸加上一个压缩单位。如果球体的直径加上垫片的厚度大于 1.680 英寸，则大于 1.680 英寸的每 0.001 英寸减去一个压缩单位。

[0176] 使用以下方法测量耐磨损性：将 D-2 工具钢平板机械加工模拟带有正方形（方框）槽的锐边斜楔，随后安装于在水平面摇摆的摆臂上。将模拟球棒面定向为以 54° 角击打高尔夫球。该机器的运转速度使得球棒头的速度为 140 英尺 / 秒。按照上述方法用各种试验组合物制成球。含有聚氨酯包覆层的参照球是商业可得的。每种组合物至少试验三个

球，每球击打一次。试验后，根据以下的标准（见表A）将各球分级。磨损破坏的特征在于存在凹痕线（indented line）、剥脱或凹槽带。凹痕线为由树脂的永久移位产生的可见的线，但表面没有切割、破坏或中断。剥脱为这样一种磨损，其中树脂位移足以使表面破坏，使得一部分树脂从球的整体上分离。严重的剥脱包括瓣（flap）、须（whisker）或股（strand）。凹槽带为从球体缺失的树脂带，尺寸相应于球棒面的单个凹槽。根据表A中的标准，评定相对应的等级。

[0177] 表A

0	无撞痕
1	球上有一条或多条凹痕线，但树脂未从球体上分离
2	球上有一处或多处剥脱。在一个边缘树脂与球分离，但仍相连
3	严重的剥脱和须。树脂的瓣和股与球体分离，但仍相连
4	一条或多条凹槽带，但在各凹槽带之间树脂未破坏
5	两条或多条凹槽带之间的材料完全缺失

[0178] 可用小数来表示这些等级。例如，几乎没有可见的凹痕线可评定为1.0级，而使树脂产生凸起的很深的凹痕线评定为1.8级。一个剥脱可评定为2.0级，而三个或四个剥脱可评定为2.5级。比起定级为4级或5级的球，评定为3级的球看起来损坏得更厉害，这是由于缺失材料较瓣和/或须更不易注意到。

[0179] 实施例和比较实施例

[0180] 实施例1：在双螺杆挤出机中，在用于标称中和体系中的100％的游离酸化学计量的$Mg(OH)_2$存在下，将基础树脂A与1％的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维微浆粕在油酸中的分散体（如上所述制备）以85 ： 15的共混比率熔融共混。

[0181] 实施例2：在双螺杆挤出机中，在用于标称中和体系中的110％的游离酸的化学计量的$Mg(OH)_2$存在下，将基础树脂A与1％的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维微浆粕在油酸中的分散体（如上所述制备）以65 ： 35的共混比率熔融共混。

[0182] 实施例3：在双螺杆挤出机中，在用于标称中和体系中的100％的游离酸的化学计量的$Mg(OH)_2$存在下，将基础树脂B与1％的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维微浆粕在油酸中的分散体（如上所述制备）以85 ： 15的共混比率熔融共混。

[0183] 表1中记录了如实施例1-3制备的本发明的微浆粕改性的组合物以及未改性的组合物的比较实施例（比较实施例C1和C2）（表1中所列的各组分的百分比为重量百分比）。表1还提供了按照上述方法测定的包含各组合物的试样的性能。

[0184] 表

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较实施例 1	比较实施例 2
基础树脂	A	A	B	A	B
油酸盐(%重量)	15	35	15	0	0
微浆粕(%重量)	0.15	0.35	0.15	0	0
190℃下的熔体流动指数	3.8	0.5	0.6	0.95	1.1
注塑的挠曲试条					
Shore D	39.3	42.5	60.3	46	63.3
挠曲模量(kpsi)	1.9	5.2	36.2	4.8	60.9
Vicate 软化点(°C)	44.7	52.7	54.9	58.9	48.1
室温下的拉伸性能					
杨氏模量(kpsi)	2.35	6.15	36.8	6.32	74.4
屈服点(kpsi)	0.94	1.46	3.3	2.03	3.21
屈服应变(%)	172	132	63	143	30
拉伸强度(kpsi)	0.98	1.46	3.3	2.03	3.21
断裂伸长(%)	207	135	63	149	76
两层高尔夫球的性能					
硬度	36	43	62	未测试	未测试
COR-125	0.757	0.777	0.779	未测试	未测试
COR-180	0.691	0.71	0.717	未测试	未测试
耐磨损性*	1.3	2	2.7	0.5	5

1

[0185] *磨损评定:0-5 级,其中 5 级最差。

[0186] 与使用未改性的离聚物的比较实施例相比,用于本发明的微浆粕-改性的离聚物表现出改进的韧性和耐磨损性。