



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.<sup>3</sup>: A 63 B 37/08  
C 08 L 53/02

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



**FASCICULE DU BREVET** A5

11

**633 722**

21 Numéro de la demande: 8614/79

22 Date de dépôt: 25.09.1979

30 Priorité(s): 26.09.1978 US 945949

24 Brevet délivré le: 31.12.1982

45 Fascicule du brevet  
publié le: 31.12.1982

73 Titulaire(s):  
Abbott Laboratories, North Chicago/IL (US)

72 Inventeur(s):  
Alvon R. Cox, Ashland/OH (US)  
Thomas A. Molyneaux, Mansfield/OH (US)

74 Mandataire:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

**54 Noyau de balle de golf.**

57 Le noyau de balle de golf consiste en une enveloppe pratiquement sphérique contenant une partie centrale liquide. L'enveloppe elle-même consiste en un copolymère séquencé radial non réticulé de butadiène-styrène à une teneur en butadiène de 60 à 80 % en poids et une teneur en styrène de 20 à 40 % en poids, et une matière de charge. La matière de charge représente au moins la moitié du poids de l'enveloppe et le copolymère séquencé présente un poids moléculaire d'au moins 150 000, tel que déterminé par mesure de la viscosité inhérente dans le toluène.

L'utilisation d'un élastomère non réticulé, c'est-à-dire non vulcanisé, permet des vitesses de production plus grandes.

## REVENDEICATIONS

1. Noyau de balle de golf, caractérisé en ce qu'il comprend une enveloppe pratiquement sphérique constituée d'un copolymère séquencé radial non réticulé de butadiène/styrène à une teneur en butadiène de 60 à 80% en poids et une teneur en styrène de 40 à 20% en poids, et d'une matière de charge, et une partie centrale liquide, la matière de charge représentant au moins la moitié du poids de l'enveloppe et le copolymère séquencé radial présentant un poids moléculaire d'au moins 150 000, tel que déterminé par mesure de sa viscosité inhérente dans le toluène.

2. Noyau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enveloppe comprend en outre un diluant qui est une huile.

3. Noyau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enveloppe a une épaisseur de 2,2 à 3,5 mm.

4. Noyau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière de charge est présente en proportions de 60 à 80% du poids de l'enveloppe.

5. Noyau selon la revendication 2, caractérisé en ce que le diluant est présent en proportion de 5 à 20% du poids de l'enveloppe.

6. Noyau selon la revendication 2, caractérisé en ce que le liquide de la partie centrale est un mélange d'eau et de glycérine ou consiste en polyéthylène glycol.

7. Noyau selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matière de charge est du sulfate de baryum.

8. Noyau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère séquencé radial butadiène/styrène a un poids moléculaire d'environ 300 000.

9. Noyau selon la revendication 8, caractérisé en ce que le copolymère contient 70% de butadiène et 30% de styrène.

10. Noyau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère consiste en un copolymère séquencé radial butadiène/styrène au poids moléculaire d'environ 160 000 et en un autre copolymère séquencé radial butadiène/styrène ayant une teneur en butadiène de 60 à 80% en poids et une teneur en styrène de 20 à 40% en poids avec un poids moléculaire d'environ 150 000, la proportion de butadiène et de styrène étant différente dans l'un et l'autre copolymère séquencé.

11. Noyau selon la revendication 10, caractérisé en ce que les copolymères sont présents en proportions égales.

12. Noyau selon la revendication 10, caractérisé en ce que les copolymères sont présents en proportions différentes.

13. Noyau selon la revendication 12, caractérisé en ce que le copolymère ayant un poids moléculaire d'environ 160 000 est présent en proportions prépondérantes.

14. Noyau selon la revendication 10, caractérisé en ce que le copolymère ayant un poids moléculaire de 160 000 est présent à raison de 50 à 75 parties en poids et le copolymère ayant un poids moléculaire de 150 000 à raison de 50 à 25 parties en poids.

La présente invention se rapporte à un noyau de balle de golf.

Les balles de golf de type courant sont actuellement produites sous les formes ci-après:

1. Une construction solide à un composant consistant en une masse homogène formée de polybutadiène, de monomères, de matières de charge, d'antioxydants, d'agents vulcanisants, etc.

2. Une construction à deux composants constituée d'une enveloppe en caoutchouc naturel (Balata) ou en matière plastique Surlyn (marque déposée) à base d'uréthane, et un centre constitué d'une masse homogène solide semblable à celle décrite ci-dessus sous 1.

3. Une structure à trois composants constituée d'une enveloppe de caoutchouc (Balata), de matière plastique Surlyn ou d'une matière analogue; une pelote de fil de caoutchouc naturel et/ou synthétique, et un noyau constitué de polymères naturels ou synthétiques.

4. Une structure à quatre composants, à savoir une enveloppe identique à celle décrite ci-dessus sous 2 et 3; une pelote identique à celle décrite ci-dessus sous 3; une paroi de noyau constituée de caoutchouc naturel et/ou synthétique, et une partie centrale liquide constituée de glycérol, de polyéthylène glycol, d'une solution saline, etc.

La balle de golf dont il est question ci-dessus appartient au type décrit ci-dessus sous 4, et l'invention concerne le noyau dont il a été question sous 4 ci-dessus. Les balles de golf dont les parties centrales sont remplies de liquide sont très appréciées pour les raisons suivantes: le liquide ne peut pas être comprimé; il se déforme au choc du club de golf, ce qui permet une très large souplesse d'opération par le joueur. En effet, pour une compression déterminée, la surface de la balle qui est en contact avec la tête du club au moment du choc est plus importante. Or, la partie correspondante de la construction à quatre composants est coûteuse à la production, car elle exige l'encapsulation d'une quantité exacte de liquide à l'intérieur d'une sphère recouverte de caoutchouc.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3534965, on décrit l'utilisation de copolymères séquencés du type butadiène/styrène et du type styrène/butadiène/styrène pour la préparation d'une balle de golf solide. Pour former la balle, on mélange les copolymères séquencés et on les vulcanise. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3373123, on décrit la préparation d'une balle de golf moulée par vulcanisation de copolymères styrène/butadiène en mélange avec un polytétrahydrofuranne. Dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N°s 4048254 et 4048255, on décrit l'utilisation de mélanges de copolymères séquencés radiaux non vulcanisés avec un troisième polymère pour la préparation de matières thermoplastiques servant à des applications pharmaceutiques. A aucun endroit de la littérature technique antérieure, on ne décrit l'utilisation d'un copolymère séquencé radial du type butadiène/styrène, non vulcanisé, à une teneur spécifique en butadiène et en styrène, en combinaison avec une proportion prépondérante d'une matière de charge, pour la fabrication d'une paroi d'enveloppe d'une partie centrale liquide de balle de golf. On ne trouvera pas non plus d'indication selon laquelle un copolymère séquencé radial non réticulé du type butadiène/styrène peut être utilisé dans des mélanges pour la fabrication de balles de golf à partie centrale liquide avec incorporation à volonté de matière de charge et de diluant, en vue de parvenir à des parties centrales répondant à des exigences précises de fabrication et permettant de grandes vitesses de production.

Les inconvénients de la technique antérieure ont été supprimés par le noyau de balle de golf selon l'invention. Ledit noyau comprend une enveloppe pratiquement sphérique constituée d'un copolymère séquencé radial non réticulé de butadiène/styrène à une teneur en butadiène de 60 à 80% en poids et une teneur en styrène de 40 à 20% en poids, et d'une matière de charge, et une partie centrale liquide, la matière de charge représentant au moins la moitié du poids de l'enveloppe et le copolymère séquencé radial présentant un poids moléculaire d'au moins 150 000, tel que déterminé par mesure de sa viscosité inhérente dans le toluène.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise un copolymère séquencé radial de poids moléculaire 300 000. Dans un autre mode de réalisation particulier, on utilise deux copolymères séquencés radiaux dans lesquels les proportions de butadiène et de styrène et les poids moléculaires sont différents. Ces copolymères peuvent être présents en proportions égales ou différentes. La matière de charge représente au moins la moitié du poids de la composition totale dans tous les modes de réalisation et, en fait, elle représente de préférence de 60 à 80% du poids de la composition de la paroi d'enveloppe. On peut également trouver un diluant en proportions de 5 à 20% du poids de la composition totale de la paroi d'enveloppe.

Les copolymères séquencés radiaux qu'on utilise dans l'invention existent dans le commerce et sont constitués de 60 à 80% en poids de butadiène et de 20 à 40% en poids de styrène. Ces copolymères séquencés radiaux ont un poids moléculaire allant de 150 000 à

300 000, tel que déterminé par une mesure de la viscosité inhérente dans le toluène; et leur densité va de 0,92 à 0,95. Les copolymères séquencés radiaux qu'on préfère sont le Solprène (marque déposée) de la firme Phillips Petroleum Company.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

*Exemple 1:*

<i>Composants</i>	<i>Parties (pour 100 parties de polymère élastomère)</i>
Copolymère séquencé radial (butadiène/styrène 80/20)	75
Copolymère séquencé radial (butadiène/styrène 70/30)	25
Matière de charge (sulfate de baryum)	252
Diluant (huile paraffinique)	25
Antioxydant (phénol faisant l'objet d'un empêchement stérique)	1,0
	378,0

On place le sulfate de baryum et l'antioxydant dans un mélangeur interne du type Banbury à la capacité voulue. On fait fonctionner le mélangeur pendant 30 s, au bout desquelles on ajoute les copolymères séquencés radiaux et le tiers environ de l'huile paraffinique. On mélange ensuite pendant 3 min, au bout desquelles on ajoute encore un tiers de cette huile paraffinique, puis pendant 4 min, au bout desquelles on ajoute le reste de l'huile paraffinique. On mélange pendant encore 1 min, de sorte que la durée de mélange total est de 5 min. On vidange ensuite le contenu du mélangeur, à une température de 100 à 125°C, sur un laminoir dont les cylindres doivent être à une température dans l'intervalle de 75 à 85°C pour évaporation des constituants volatils et refroidissement. La matière refroidie peut être découpée en dés de 3 à 5 mm d'arête pour un moulage subséquent par injection. On forme alors sur un dispositif quelconque approprié de moulage par injection les hémisphères de la paroi d'enveloppe. Les hémisphères sont immergés dans une solution eau/glycérol ou du polyéthylène glycol. Elles sont comprimées l'une sur l'autre, emprisonnant le liquide à l'intérieur de l'ensemble. Elles sont ensuite collées à l'aide d'un adhésif approprié. On congèle ensuite la partie centrale liquide, on l'enveloppe de la manière habituelle par une pelote de fil de caoutchouc naturel et/ou synthétique et on recouvre de caoutchouc naturel (Balata), de matière plastique (Surlyn) ou d'une matière analogue.

*Exemple 2:*

<i>Composants</i>	<i>Parties (pour 100 parties de polymère élastomère)</i>
Copolymère séquencé radial (butadiène/styrène 80/20)	50
Copolymère séquencé radial (butadiène/styrène 70/30)	50
Matière de charge (sulfate de baryum)	490
Diluant (huile paraffinique)	100
Antioxydant (phénol faisant l'objet d'un empêchement stérique)	0,5
	690,5

Les copolymères séquencés radiaux, le sulfate de baryum et l'antioxydant sont placés dans un mélangeur intensif à haute vitesse. On mélange pendant environ 30 s, au bout desquelles on ajoute l'huile paraffinique en faisant tourner le mélangeur à la vitesse de 1200 tr/min. On doit ajouter 40 à 50 parties (pour 100 parties de polymère élastomère) d'huile en 40 à 60 s. On poursuit le mélange à la vitesse de 1500 tr/min, jusqu'à ce que la masse s'écoule librement. A ce moment, on fait tourner le mélangeur à 2000-2500 tr/min pendant encore 30 s. Après environ 1 min 30 s de mélange, on vidange la masse dans un mélangeur à rubans et on refroidit à une

température de 35°C. La masse refroidie et homogène peut alors être mise en granulés de la manière habituelle dans une extrudeuse pour un moulage subséquent par injection et le remplissage de la paroi d'enveloppe, et pour la fabrication finale de la balle de golf, comme décrit dans l'exemple 1.

Le type d'appareil de mélange utilisé dans chaque cas dépend de la forme physique du copolymère séquencé radial mis en œuvre. Ainsi, par exemple, s'il est sous la forme de balles, on utilisera exclusivement un mélangeur interne du type Banbury avec dispositif de refroidissement et vidange. Si le copolymère est à l'état de miettes ou de granulés, on peut également utiliser un mélangeur Banbury, mais on peut aussi utiliser un mélangeur à sec énergétique à haute vitesse, par exemple un mélangeur Welex, Littleford, Henschel ou équivalent, avec un mélangeur à rubans pour le refroidissement. Le mélangeur Banbury accepte les trois formes physiques et présente l'avantage de permettre l'utilisation de quantités plus fortes de matière de charge et de diluant sans crainte de séparation des additifs et du polymère. Par contre, le mélangeur à sec offre l'avantage de cycles plus rapides, d'une consommation moins forte d'énergie, et il permet de supprimer le laminoir de reprise faisant suite au mélangeur Banbury. A partir du mélangeur à sec, la masse peut être envoyée directement dans un appareillage de traitement des matières plastiques, par exemple une machine à mouler par injection.

On trouvera, dans le tableau I, les compositions et certaines propriétés de mélanges utilisables selon l'invention pour la fabrication de parois d'enveloppe de parties centrales liquides de balles de golf, dans lesquels on utilise un seul copolymère séquencé radial. Les mélanges sont effectués comme décrit dans les exemples 1 et 2. On trouvera également dans le tableau I l'élasticité au rebond pour cent et les duretés au duromètre Shore A des divers produits, avec leurs densités.

On pourra constater que, dans tous les cas, la matière de charge, à savoir le sulfate de baryum, constitue une proportion prépondérante en poids du mélange pour paroi d'enveloppe de partie centrale liquide de balle de golf. La matière de charge peut représenter d'environ 60 à 80% du poids de la paroi d'enveloppe. Si le sulfate de baryum (Barytine) constitue la matière de charge préférée, on peut également utiliser les matières de charge ci-après, aux mêmes proportions en poids: carbonate de calcium, silicate d'aluminium, silice colloïdale par voie de flamme (Carbosil), silice, silicate de magnésium, noir de carbone, silicate d'aluminium calciné, silice précipitée hydratée, sulfure de zinc (lithophone), carbonate de magnésium, silicate d'aluminium hydraté, mica broyé humide et dioxyde de silicium.

Le diluant est un constituant facultatif. On peut l'utiliser en proportion d'environ 5 à 20% du poids du mélange pour parois d'enveloppe. Bien qu'on préfère une huile de type paraffinique, plus spécialement d'origine minérale, on peut utiliser d'autres diluants huileux de type naphthénique; les huiles aromatiques sont les moins appréciées.

On trouvera dans le tableau II des indications sur les dimensions, les poids et autres propriétés des parties centrales liquides du noyau de balle de golf selon l'invention. Ce tableau donne l'intervalle précis de dimensions auxquelles on peut parvenir pour la partie centrale liquide de la balle.

Les résultats rapportés dans les tableaux montrent qu'une faible teneur en styrène et une forte teneur en butadiène conduisent à une partie centrale présentant les propriétés très recherchées de dureté et de densité. On pourra également constater que, pour parvenir aux propriétés recherchées dans la partie centrale de la balle de golf, on peut utiliser librement des matières de charge et des diluants.

Les résultats rapportés dans le tableau I montrent qu'un copolymère séquencé radial présentant un poids moléculaire de 300 000 et contenant le butadiène et le styrène dans des proportions respectives de 70 et 30% donne des meilleurs résultats lorsqu'il est utilisé seul. D'autre part, lorsqu'on utilise des mélanges de copolymères séquencés radiaux, ceux-ci, de préférence, présentent des poids moléculaires différents et des proportions relatives différentes entre le butadiène et

le styrène. Toutefois, dans les mélanges préférés, les copolymères peuvent être présents en proportions relatives de 25/75 à 75/25 parties en poids.

On peut donc constater que la composition décrite pour paroi d'enveloppe de partie centrale liquide de balle de golf permet une grande latitude de formulation, laquelle permet elle-même de répondre aux exigences particulières. L'utilisation d'un copolymère séquencé radial non vulcanisé permet également de mouler par

injection plus rapidement, du fait qu'il n'est pas nécessaire de procéder à une vulcanisation ou à une réticulation qui demande du temps. On peut également réutiliser des chutes qui ne répondent pas aux exigences, ce qui n'est pas possible lorsqu'on utilise une matière polymère réticulée. En outre, la technique de moulage par injection avec les thermoélastomères du type butadiène/styrène permet un contrôle précis des dimensions et du poids, ce qui n'est pas le cas du moulage par compression.

Tableau I (a)

Polymère séquencé radial	Poids moléculaire	Styrène (%)	Butadiène (%)	A	B	C	D	E	F	G
1	160 000	20	80	100,0	100,0	100,0	100,0	75,0	75,0	75,0
2	300 000	30	70							
3	150 000	30	70							
4	150 000	40	60					25,0	25,0	25,0
Matière de charge				170,0	180,0	250,0	280,0	200,0	210,0	220,0
Diluant								25,0	25,0	25,0
Antioxydant				1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
				<u>271,0</u>	<u>281,0</u>	<u>351,0</u>	<u>381,0</u>	<u>326,0</u>	<u>336,0</u>	<u>346,0</u>
Dureté Shore A				58	59	65	68	70	70	70
Densité				1,839	1,873	2,124	2,209	1,787	1,820	1,853
Elasticité au rebond (%) (par rapport à des balles solides)								67	67	67

Tableau I (b)

Polymère séquencé radial	Poids moléculaire	Styrène (%)	Butadiène (%)	H	I	J	K	L	M	N
1	160 000	20	80	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
2	300 000	30	70	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
3	150 000	30	70							
4	150 000	40	60							
Matière de charge										
Diluant				25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Antioxydant				1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
				<u>356,0</u>	<u>376,0</u>	<u>378,0</u>	<u>385,5</u>	<u>395,5</u>	<u>405,5</u>	<u>450,5</u>
Dureté Shore A				70	70	70	65	65	65	65
Densité				1,880	1,933	1,940	1,979	2,011	2,037	2,153
Elasticité au rebond (%) (par rapport à des balles solides)				66	66	66				

Tableau I (c)

Polymère séquencé radial	Poids moléculaire	Styrène (%)	Butadiène (%)	O	P	Q	R	S	T	U
1	160 000	20	80	75,0	75,0	75,0	50,0	50,0	50,0	50,0
2	300 000	30	70							
3	150 000	30	70				50,0	50,0	50,0	50,0
4	150 000	40	60	25,0	25,0	25,0				
Matière de charge				350,0	315,0	355,0	450,0	460,0	470,0	480,0
Diluant				25,0	25,0	25,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Antioxydant				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
				<u>475,5</u>	<u>440,5</u>	<u>480,5</u>	<u>625,5</u>	<u>635,5</u>	<u>645,5</u>	<u>655,5</u>
Dureté Shore A				65	65	65	50	50	50	50
Densité				2,212	2,113	2,217	2,115	2,151	2,158	2,169
Elasticité au rebond (%) (par rapport à des balles solides)										

Tableau I (d)

Polymère séquencé radial	Poids moléculaire	Styrène (%)	Butadiène (%)	V	W	X	Y	Z	AA	BB
1	160 000	20	80	50,0	75,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
2	300 000	30	70							
3	150 000	30	70	50,0		50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
4	150 000	40	60		25,0					
Matière de charge				490,0	610,0	450,0	460,0	470,0	480,0	490,0
Diluant				75,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Antioxydant				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
				<u>665,5</u>	<u>810,5</u>	<u>650,5</u>	<u>660,5</u>	<u>670,5</u>	<u>680,5</u>	<u>690,5</u>
Dureté Shore A				50	40	40	40	40	40	40
Densité				2,186	1,982	1,985	2,019	2,032	2,051	2,071
Elasticité au rebond (%) (par rapport à des balles solides)										

Tableau II

Mélange	Poids final exigé (g)	Dimension (mm)	Epaisseur de paroi exigée (mm)	Volume intérieur (cm <sup>3</sup> )	Volume extérieur (cm <sup>3</sup> )	Volume du polymère radial (cm <sup>3</sup> )	Liquide	Poids du liquide (g)	Poids spécifique exigé (g/cm <sup>3</sup> )
1	16,15	27	2,28	5,880	10,262	4,382	Eau et glycérine	6,174	2,2766
2	16,15	27	3,56	4,099	10,262	6,163	Eau et glycérine	4,304	1,9221
3	15,90	27	2,28	5,880	10,262	4,382	Eau et glycérine	6,174	2,2196
4	15,90	27	3,56	4,099	10,262	6,163	Eau et glycérine	4,304	1,8816
5	16,15	27	2,28	5,880	10,262	4,382	Polyéthylène glycol	6,556	2,1894
6	16,15	27	3,56	4,099	10,262	6,163	Polyéthylène glycol	4,570	1,8789
7	15,90	27	2,28	5,880	10,262	4,382	Polyéthylène glycol	6,556	2,1323
8	15,90	27	3,56	4,099	10,262	6,163	Polyéthylène glycol	4,570	1,8383