



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 863**

51 Int. Cl.:
A63B 37/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08G 61/08 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07839560 .5**
96 Fecha de presentación : **15.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2081653**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Núcleo de pelota de golf.**

30 Prioridad: **17.10.2006 US 852219 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.09.2011

73 Titular/es: **FIRESTONE POLYMERS, L.L.C.**
381 West Wilbeth
Akron, Ohio 44301, US

72 Inventor/es: **Pawlow, James;**
Robertson, Christopher;
Graves, Daniel y
Barry, Mitch

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 863 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Núcleo de pelota de golf

Campo de la divulgación

La presente divulgación se refiere a elastómeros para núcleos de pelotas de golf.

5 Antecedentes de la divulgación

Los núcleos de pelotas de golf se hacen generalmente usando un polibutadieno elastomérico que puede reticularse. Normalmente, el polibutadieno es un polímero no funcional y tendrá poca interacción con otros compuestos que constituyen el núcleo de la pelota de golf. Un polímero convencional para uso como núcleo de una pelota de golf es un cis-1,4-polibutadieno medio o alto que contiene ramificaciones y/o grupos 1,2-vinilo. En muchos casos, el polibutadieno se prepara por sistemas de polimerización de tipo aniónico o de metal de transición (Ziegler-Natta).

En otros casos, el polibutadieno se reticula con caucho natural u otros elastómeros. Otros tipos de elastómeros pueden incluir neopreno, poliisopreno y monómero de etileno-propileno-dieno y combinaciones de los mismos. En cuanto a los agentes de reticulación, el diacrilato de cinc y el peróxido son agentes de reticulación para aplicaciones en pelotas de golf. Finalmente, otros compuestos tales como cargas o adyuvantes de procesamiento pueden estar mezclados en la formulación de caucho para formar el núcleo de la pelota de golf.

Existe una necesidad continua de elastómeros que se espera que sean iguales, y quizás más eficaces, en la producción de núcleos de pelotas de golf.

Resumen de la divulgación

(borrado)

20 (borrado)

(borrado)

(borrado)

La presente invención se refiere a un núcleo de pelota de golf que comprende un interpolímero elastomérico preparado mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de al menos 2 monómeros de olefinas cíclicas, en la que dichos al menos 2 monómeros de olefinas cíclicas se seleccionan del grupo constituido por ciclopropeno, ciclobuteno, benzociclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, 1,3-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-cicloheptadieno, ciclododeceno, 1,5,9-ciclododecatrieno y una mezcla de los mismos, teniendo dicho interpolímero una cristalinidad de 0 a aproximadamente el 30%, una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -80°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol, estando cada una de las propiedades determinadas por los procedimientos de prueba descritos en este documento.

Descripción detallada de la divulgación

La presente divulgación se refiere a interpolímeros elastoméricos compuestos por al menos dos monómeros de olefinas cíclicas diferentes, interpolímeros que se preparan mediante el procedimiento de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) e interpolímeros que se caracterizan por ser no cristalinos como se mide por la técnica de DSC descrita en este documento, tener una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a aproximadamente -80°C y tener un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol.

La presente divulgación también se refiere a un procedimiento para preparar los interpolímeros de olefinas cíclicas no cristalinos que comprende usar un procedimiento de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) que incluye un catalizador de metátesis con apertura de anillo y un terminador de la polimerización. El procedimiento para preparar los interpolímeros de olefinas cíclicas no cristalinos requiere que al menos uno de los monómeros de olefinas cíclicas esté presente en una cantidad de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85% en moles, y que la cantidad restante de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15% en moles comprenda el (los) otro(s) monómero(s) de olefinas cíclicas.

Los interpolímeros de olefinas cíclicas no cristalinos, que son interpolímeros de al menos dos olefinas cíclicas, comprenden adecuadamente al menos un grupo funcional.

Los interpolímeros pueden usarse en la producción de compuestos de caucho, neumáticos y similares y según la

presente invención se usan en núcleos de pelotas de golf.

(borrado)

En más detalle, los interpolímeros elastoméricos de la presente divulgación comprenden interpolímeros de al menos dos, o más, monómeros de olefinas cíclicas diferentes. Los dos o más monómeros de olefinas cíclicas diferentes se interpolimerizan por polimerización por metátesis con apertura de anillo. Los interpolímeros resultantes de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) se caracterizan por no tener cristalinidad (no cristalinos), tener una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a aproximadamente -80°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos aproximadamente 40 kg/mol. En otra realización, la temperatura de transición vítrea (T_g) puede oscilar de aproximadamente -80°C a aproximadamente -130°C , y en otra realización más de aproximadamente -90°C a aproximadamente -120°C . En otra realización, el peso molecular promedio en número (M_n) puede variar de al menos aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol, en otra realización de aproximadamente 60 kg/mol a aproximadamente 200 kg/mol, en otra realización de aproximadamente 60 kg/mol a aproximadamente 150 kg/mol, y en otra realización más de aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 100 kg/mol. La determinación de la propiedad no cristalina de los interpolímeros en este documento se logra por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la preparación de los interpolímeros pueden usarse dos monómeros de olefinas cíclicas diferentes cualesquiera o más que puedan someterse a polimerización por metátesis con apertura de anillo. Tipos de olefinas cíclicas que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, alquenos cíclicos; dienos cíclicos, trienos cíclicos, polienos cíclicos y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos de monómeros que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, ciclopropeno, ciclobuteno, benzociclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, 1,3-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-cicloheptadieno, ciclododeceno, 1,5,9-ciclododecatrieno, derivados de los mismos y similares, y combinaciones de los mismos.

En otra realización, los interpolímeros en este documento que no tienen cristalinidad pueden comprender al menos uno o más grupos funcionales. En otra realización, el interpolímero comprende al menos dos grupos funcionales. En otra realización, el al menos un grupo funcional puede localizarse en un extremo terminal del interpolímero. En otra realización, el grupo funcional puede ser un grupo lateral. Si el interpolímero es multifuncional, los grupos funcionales pueden localizarse en cualquier combinación del (de los) extremo(s) terminal(es) y/o grupo(s) lateral(es) del interpolímero. En otra realización, el grupo funcional puede ser un grupo iónico y, en otra realización, un grupo funcional que puede formar enlaces iónicos con un óxido metálico, preferentemente un óxido metálico usado como carga en una formulación de caucho para núcleos de pelotas de golf. Un ejemplo de un grupo funcional tal es un grupo ácido carboxílico. Ejemplos de otros grupos funcionales adecuados incluyen amidas, aminas, ésteres, sulfonatos, anhídrido succínico, grupos hidroxilo, nitrilos y sales metálicas de ácidos carboxílicos. En el caso de un interpolímero multifuncional, los grupos funcionales anteriormente mencionados pueden estar presentes en cualquier combinación de los mismos. Los grupos hidroxilo se usan en este documento para describir una agrupación $-\text{OH}$, además de una agrupación en la que el átomo de H ha sido sustituido con uno o más átomos.

En una realización, los interpolímeros en este documento que no tienen cristalinidad tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos aproximadamente 40 kg/mol. En otra realización, el peso molecular promedio (M_n) de los interpolímeros oscila de aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol, en otra realización de aproximadamente 60 kg/mol a aproximadamente 200 kg/mol, en otra realización de aproximadamente 60 kg/mol a aproximadamente 150 kg/mol, y en otra realización de aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 100 kg/mol. En otra realización, el M_n es al menos aproximadamente 49 kg/mol; en otra realización al menos aproximadamente 75 kg/mol; en otra realización al menos aproximadamente 100 kg/mol; y en otra realización al menos aproximadamente 110 kg/mol. El M_n se determina usando técnicas convencionales de GPC usando calibración universal con las constantes de Mark-Houwink apropiadas. El procedimiento de GPC se describe en detalle en este documento.

Las cantidades relativas de los dos o más monómeros de olefinas cíclicas que comprenden los interpolímeros pueden variarse. Puede usarse cualquier cantidad, siempre que el interpolímero resultante sea no cristalino. Las cantidades serán una función del objetivo final para el que va a usarse el interpolímero. Por ejemplo, en una realización particular, un copolímero comprende una relación de unidades de monómero que oscila de aproximadamente 3,0:1,0 a aproximadamente 1,0:3,0, y en otra realización de aproximadamente 2,0:1,0 a aproximadamente 1,0:2,0, y en otra realización más de aproximadamente 1,5:1,0 a aproximadamente 1,0:1,5, y adicionalmente de aproximadamente 1,0:1,0.

En otra realización de la presente divulgación se proporciona un procedimiento para producir los interpolímeros en este documento que no tienen cristalinidad que comprenden al menos dos o más monómeros de olefinas cíclicas. El procedimiento comprende polimerización por metátesis con apertura de anillo de al menos dos o más monómeros de olefinas cíclicas en presencia de un catalizador de polimerización por metátesis con apertura de

anillo, y terminación de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP). Ejemplos de monómeros de olefinas cíclicas adecuados se han descrito en este documento. El procedimiento para preparar los interpolímeros de olefinas cíclicas no cristalinos requiere que al menos uno de los monómeros de olefinas cíclicas esté presente en una cantidad de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85% en moles, y que la cantidad restante de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15% en moles comprenda el (los) otro(s) monómero(s) de olefinas cíclicas.

En un ROMP típico, los monómeros de olefinas cíclicas que pueden someterse a polimerización por metátesis con apertura de anillo se mezclaron en un recipiente de reacción y se pusieron en contacto con un catalizador de metátesis ROMP mientras se agitaban a un intervalo de temperatura al que se produce la reacción de metátesis ROMP. La reacción se realiza opcionalmente en presencia de un disolvente. Si se utiliza un disolvente, la concentración de los monómeros está por encima de la concentración de monómero en equilibrio. La reacción continúa hasta que se logra el nivel deseado de conversión de monómero e intervalo de peso molecular o hasta que la concentración de monómero esté por debajo de la concentración de monómero en equilibrio. En este momento se induce la desactivación del catalizador y termina la reacción. Entonces, el polímero producido se saca del recipiente de reacción.

Con respecto al procedimiento de ROMP en este documento, la concentración de monómero en equilibrio es la concentración de monómero por debajo de la cual no se produce polimerización adicional a una temperatura dada. Además, la desactivación del catalizador puede inducirse usando un desactivador de catalizadores, que es un resto que termina la actividad de una especie catalítica cuando se pone en contacto con las especies catalíticas. Para más información, ROMP se describe en K.J. Ivin y J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Capítulo 11 (1997), que se incorpora por este documento por referencia.

Puede usarse cualquier catalizador de polimerización por metátesis con apertura de anillo para iniciar la polimerización por metátesis con apertura de anillo. Tipos adecuados de catalizadores de metátesis ROMP incluyen un catalizador *in situ*, un catalizador de metátesis soportado y un catalizador de un único sitio. Un ejemplo de un catalizador *in situ* es el producto de reacción de un haluro de metal de transición y un compuesto de alquilo que incluye un elemento del grupo IIIB de la IUPAC, por ejemplo, B, Al, Ga, In y Tl. Para más información sobre los catalizadores *in situ*, en este documento se incorpora por referencia K.J. Ivin y J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Capítulo 2 (1997).

Con respecto al procedimiento de ROMP, catalizadores de metátesis soportados adecuados para la polimerización por metátesis con apertura de anillo son muy conocidos. En detalle, un catalizador de metátesis ROMP soportado es cualquier tipo de catalizador de ROMP que está unido químicamente a o físicamente impregnado en un sustrato de material de soporte y puede iniciar una reacción de metátesis. Ejemplos de materiales de soporte incluyen materiales porosos tales como talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos y materiales resinosos tales como poliolefina o compuestos poliméricos. Para más información sobre catalizadores de metátesis ROMP soportados se hace referencia a K.J. Ivin, J.C. Mol *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* (Capítulo 2) y R.H. Grubbs (ed) *Handbook of Metathesis*, vol. 2, Capítulo 2.10, que se incorporan en este documento por referencia en su totalidad. Ejemplos de catalizadores de metátesis soportados incluyen poliestireno reticulado unido a carbenos de metal de rutenio y óxido de molibdeno térmicamente activado impregnado en alúmina.

Con respecto, además, al procedimiento de ROMP, como catalizador puede usarse cualquier catalizador de un único sitio que sea adecuado para la polimerización por metátesis con apertura de anillo de los monómeros de olefinas cíclicas que van a lograrse. En detalle, un catalizador de un único sitio puede describirse como un catalizador compuesto únicamente por una especie molecular que contiene un único sitio catalítico bien definido. Los catalizadores de un único sitio para el procedimiento de ROMP son muy conocidos.

Ejemplos de catalizadores de un único sitio del procedimiento de ROMP se denominan en lo sucesivo catalizadores de tipo Grubbs y catalizadores de tipo Schrock. Los catalizadores de tipo Grubbs y de tipo Schrock son catalizadores muy conocidos.

En más detalle, los catalizadores de tipo Grubbs son catalizadores de complejos de metales de transición de un único sitio que pueden iniciar una reacción de metátesis ROMP. Las características estructurales clave de los catalizadores de Grubbs son la presencia de un doble enlace metal-carbono de carbeno activo y un átomo central de metal de transición de bajo estado de oxidación rico en electrones tal como rutenio u osmio.

Los catalizadores de tipo Schrock son una clase de complejos de metales de transición de un único sitio que pueden iniciar una reacción de metátesis. Las características estructurales clave de los catalizadores de Schrock son la presencia de un doble enlace metal-carbono de alquilideno activo y un átomo central de metal de transición temprano de alto estado de oxidación deficiente en electrones tal como tungsteno o molibdeno.

Para más información sobre catalizadores de tipo Schrock se hace referencia a R. R. Schrock *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 3748. "Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions", cuyo contenido se incorpora por este documento por referencia.

5 Para más información sobre catalizadores de tipo Grubbs se hace referencia a R. H. Grubbs *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006) 45, 3760. "Olefin-metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials", cuyo contenido se incorporan en este documento por referencia.

En una o más realizaciones, el catalizador de ROMP incluye un catalizador de ROMP basado en rutenio o basado en osmio. Pueden usarse cualquier catalizador de ROMP basado en rutenio o basado en osmio que sea eficaz para las reacciones de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

10 El procedimiento de ROMP puede incluir aislar el interpolímero. Técnicas a modo de ejemplo que pueden usarse para aislar el interpolímero incluyen eliminar con vapor los disolventes del interpolímero, secar en tambor o coagular el interpolímero en un material no disolvente adecuado tal como isopropanol, o destilación de disolvente o monómero sin reaccionar.

15 El procedimiento de ROMP también puede usarse para producir interpolímeros que contienen uno o más grupos funcionales en el extremo de la cadena, en el esqueleto del polímero o como un grupo lateral. En una realización, el interpolímero funcionalizado se forma a partir de la polimerización por metátesis con apertura de anillo de una mezcla de monómeros de olefinas cíclicas en la que al menos un monómero contiene un grupo funcional integral. En otra realización, el interpolímero funcionalizado se forma a partir de la polimerización por metátesis con apertura de anillo de una mezcla de monómeros de olefinas cíclicas y un alqueno aditivo que contiene un grupo funcional. 20 También es posible añadir al menos un grupo funcional a la cadena de polímero a lo largo del esqueleto o en el extremo de la cadena después de completarse la reacción de ROMP. En una realización, el anhídrido maleico se añade a la cadena del polímero, produciendo un grupo anhídrido succínico.

25 En la realización del procedimiento de ROMP para producir los interpolímeros es posible introducir aditivos para controlar el peso molecular y/o poner funcionalidad en los extremos de las cadenas del interpolímero. En una realización, el aditivo es ácido trans- β -hidromucónico o similares.

Ejemplos de disolventes que pueden usarse en la ROMP incluyen, pero no se limitan a, disolventes orgánicos que son inertes bajo las condiciones de ROMP. Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres, hidrocarburos alifáticos, alcoholes, cetonas o mezclas de los mismos. Ejemplos de disolventes útiles incluyen benceno, tolueno, *p*-xileno, cloruro de metileno, dicloroetano, diclorobenceno, 30 tetrahidrofurano, cloroformo, *n*-hexano, ciclohexano, isómeros de hexano, heptano, éter dietílico, pentano o mezclas de los mismos. En una realización, el disolvente puede purificarse desgasificando con una atmósfera inerte. Si se desea, el disolvente puede secarse.

35 Las reacciones de ROMP se producen en un amplio intervalo de temperaturas. En una realización, la reacción de ROMP puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente menos 50°C a la temperatura límite de la mezcla de monómeros de olefinas cíclicas. En otra realización, la temperatura oscila de menos 40°C a aproximadamente 120°C.

40 Las reacciones de ROMP normalmente se producen a temperaturas que están a o por debajo de la temperatura límite del monómero de olefinas que tiene la temperatura límite más baja. La temperatura límite es la temperatura por encima de la cual no puede existir un polímero específico. A la temperatura límite, la tasa de despolimerización es la misma que la tasa de polimerización.

Puede usarse cualquier cantidad de catalizador que permita que se logre la ROMP y se prepare el interpolímero. En una realización, la cantidad de catalizador usada es aproximadamente 0,0001 moles de catalizador a aproximadamente 10 moles de catalizador por 100 moles de monómero.

45 El orden en el que se combinan los reactivos en la ROMP no está limitado. En una realización, los monómeros de olefinas se combinan para formar una mezcla, y entonces el catalizador de ROMP se añade a la mezcla.

El progreso de la reacción de ROMP puede controlarse por técnicas convencionales, por ejemplo, cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, HPLC, espectroscopía de resonancia magnética nuclear y análisis del % de sólidos totales. En una realización, la reacción se termina añadiendo un desactivador de catalizadores que reacciona con el catalizador de ROMP, tal como éter etilvinílico.

50 El procedimiento de ROMP para preparar los interpolímeros puede llevarse a cabo continuamente, semicontinualmente o por lotes.

5 Todo lo de la descripción anterior referente al procedimiento de ROMP, excepto el uso de las cantidades especificadas de los monómeros de olefinas cíclicas descritos en este documento que se producen en la preparación de interpolímeros elastoméricos no cristalinos, es aplicable a la preparación de interpolímeros elastoméricos por metátesis que tienen un nivel de cristalinidad que oscila de más del 0% a aproximadamente el 30%.

10 En la preparación de composiciones de caucho en este documento, incorporando cualquiera de los interpolímeros de olefinas cíclicas que tienen cristalinidad que oscila de 0 a aproximadamente el 30% puede usarse cualquier caucho. Cauchos adecuados incluyen, pero no se limitan a, cualquier caucho natural, cauchos sintéticos y mezclas de los mismos. Los elastómeros sintéticos normalmente se derivan de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Estos monómeros de dieno conjugados pueden estar copolimerizados con otros monómeros tales como monómeros aromáticos de vinilo. Otros elastómeros gomosos pueden derivarse de la polimerización de etileno junto con una o más alfa-olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

15 Elastómeros gomosos útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclohidrina y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener miles de estructuras macromoleculares que incluyen forma lineal, ramificada y de estrella. En una realización, los elastómeros incluyen caucho natural, isopreno, copolímeros de estireno-butadieno y caucho de butadieno, y mezclas de los mismos, como resultado de su uso común en la industria de los neumáticos.

20 Las composiciones de caucho y las composiciones de los núcleos de pelotas de golf en este documento pueden prepararse según cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de caucho pueden combinarse o mezclarse usando equipo de mezcla y procedimientos convencionalmente empleados en la materia, tales como amasadoras, molinos de rodillos y extrusoras.

25 Las composiciones de caucho pueden comprender otros componentes que son conocidos y convencionales en las composiciones de caucho tales como cargas y materiales aditivos tales como, pero no limitados a, agentes de curado (para una divulgación general de agentes de vulcanizado adecuados puede referirse a Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, vol. 20, pág. 365-468, particularmente "Vulcanization Agents and Auxiliary Materials" pág. 390-402), activadores, retardantes y aceleradores; aditivos de procesamiento tales como aceites; resinas incluyendo resinas adherentes; plastificantes; pigmentos; cargas adicionales, ácidos grasos; óxido de cinc; ceras; antioxidantes; antiozonantes; agentes peptizantes; y similares. Como es conocido para aquellos expertos en la materia, los aditivos mencionados anteriormente se seleccionan y se usan comúnmente en cantidades convencionales. Por ejemplo, sin limitación, una mezcla combinada de los componentes del neumático normalmente contiene elastómeros, cargas, aceites/adyuvantes de procesamiento, antidegradantes, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre, aceleradores y agentes de acoplamiento. Tales mezclas combinadas pueden tener tales componentes adicionales en las siguientes cantidades:

35 Cargas: de aproximadamente 0 a aproximadamente 150 phr, y en otra realización de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr;

Aceites/adyuvantes de procesamiento: de aproximadamente 0 a aproximadamente 75 phr, y en otra realización de aproximadamente 0 a aproximadamente 40 phr;

40 Antidegradantes: de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 phr, y en otra realización de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 phr;

Ácido esteárico: de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 phr, y en otra realización de aproximadamente 0 a aproximadamente 3 phr;

45 Óxido de cinc: de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 phr, y en otra realización de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 phr;

Azufre: de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 phr, y en otra realización de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 phr; y

Agente de acoplamiento: de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 phr, y en otra realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 phr.

50 Cargas que pueden usarse incluyen negro de humo, sílice pirogénica, sílice coloidal, sílice, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y almidón.

Los adyuvantes de procesamiento incluyen comúnmente una amplia categoría de sustancias que mejoran diversos aspectos del procedimiento de moldeo de composiciones vulcanizables y vulcanizados. Por ejemplo, los adyuvantes de procesamiento pueden evitar la aglomeración de cargas y reducir la viscosidad.

5 Ciertas cargas adicionales pueden utilizarse como adyuvantes de procesamiento, incluyendo arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado), aluminio hidratado, mica y sulfato de sodio. En una realización se usan principalmente micas que contienen alúmina y sílice.

10 Pueden emplearse agentes de curado del caucho, incluyendo sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 20, pág. 365-468, (3ª ed. 1982), particularmente Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402, y A.Y. Coran, Vulcanization en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2ª ed., 1989), que se incorporan en este documento por referencia. Los agentes de vulcanizado pueden usarse solos o en combinación.

15 Los aceleradores que pueden usarse adecuadamente incluyen tiazoles, ditiocarbamatos, ditioposfatos, guanidinas, sulfenamidas, sulfenimidas y tiurames. Ejemplos específicos incluyen 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) y 1,3-difenilguanidina.

También puede emplearse aceites, ceras, agentes inhibidores de la prevulcanización, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos, peptizantes y óxido de cinc.

20 En la preparación de las composiciones de caucho, en una realización se prepara una mezcla madre inicial que incluye el componente de caucho y las cargas de refuerzo, además de otros aditivos no curativos opcionales tales como aceite de procesamiento, antioxidantes y similares. Después de prepararse la mezcla madre pueden seguir una o más etapas de remolienda opcionales en las que tanto no se añaden componentes a la primera mezcla como se añaden el resto de los componentes de no curado, en una realización, para reducir la viscosidad del compuesto y mejorar la dispersión de la carga de refuerzo. La etapa final del procedimiento de mezclado es la adición de los agentes de vulcanizado a la mezcla.

25 En más detalle con referencia al procedimiento de la mezcla madre, la composición de caucho vulcanizable puede prepararse formando una composición de mezcla madre inicial que incluye elastómero y otros componentes. Para evitar la vulcanización prematura, esta composición inicial generalmente excluye cualquier agente de vulcanizado.

30 Una vez se procesa la composición de mezcla madre inicial, los agentes de vulcanizado pueden introducirse y mezclarse en la mezcla madre inicial para formar una mezcla final. Componentes adicionales tales como aceleradores pueden añadirse a la mezcla final durante esta etapa. En una realización, la mezcla final se prepara a bajas temperaturas que no inician el procedimiento de vulcanización.

35 Lo siguiente es apropiado con respecto a las formulaciones y sistemas para pelotas de golf. Los sistemas de curado típicos usados en núcleos de pelotas de golf consisten en un iniciador de radicales libres tal como peróxidos orgánicos, un agente de reticulación de sal metálica y un agente de cocurado tal como imidas orgánicas insaturadas o monómeros multifuncionales tales como cianurato de trialilo. Ejemplos de los agentes de reticulación de sal metálica incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de cinc y magnesio. Agentes de cocurado tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y N,N-m-fenilfenil-dimaleimida están disponibles para uso. Iniciadores de peróxido tales como peróxido de dicumilo están disponibles para uso.

40 En la preparación de núcleos de pelotas de golf y pelotas de golf pueden utilizarse los interpolímeros elastoméricos descritos en este documento que se preparan por ROMP.

45 Para uso en la preparación de núcleos para pelotas de golf y pelotas de golf son adecuados interpolímeros elastoméricos que comprenden al menos dos monómeros de olefinas cíclicas, preparándose el interpolímero mediante una polimerización por metátesis con apertura de anillo de los al menos dos monómeros de olefinas cíclicas y caracterizándose el interpolímero por no tener cristalinidad, una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -80°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol, estando cada una de las propiedades determinadas por los procedimientos de prueba descritos en este documento. Con respecto a estos interpolímeros, la T_g puede oscilar de aproximadamente -80°C a aproximadamente -130°C en una realización, y en otra realización de aproximadamente -90°C a aproximadamente -120°C . Además, el M_n puede variar de al menos 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol, en una realización, y en otras realizaciones de aproximadamente 60 a aproximadamente 200 kg/mol, y de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 kg/mol.

50 Para uso en la preparación de núcleos para pelotas de golf y pelotas de golf también son adecuados interpolímeros elastoméricos que comprenden al menos dos monómeros de olefinas cíclicas, preparándose el interpolímero se prepara mediante una polimerización por metátesis con apertura de anillo de los al menos dos monómeros de

olefinas cíclicas y caracterizándose el interpolímero por tener una cristalinidad que oscila del 0 a aproximadamente el 30% en una realización, y en otras realizaciones del 0 al 25%, del 0 a aproximadamente el 20%, del 0 a aproximadamente el 10%, del 0 a aproximadamente el 5%, del 0 a aproximadamente el 2% y el 0%, una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -80°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol, estando cada una de las propiedades determinadas por los procedimientos de prueba descritos en este documento. Con respecto a estos interpolímeros, la T_g puede oscilar de aproximadamente -80°C a aproximadamente en una realización, y en otra realización de aproximadamente -90°C a aproximadamente -120°C . Además, el M_n puede variar de al menos 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol, en una realización, y en otras realizaciones de aproximadamente 60 a aproximadamente 200 kg/mol, y de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 kg/mol. Además, en una realización, la cristalinidad puede variar de más del 0 a aproximadamente el 30% en una realización, y en otras realizaciones del 0 al 25%, del 0 a aproximadamente el 20%, del 0 a aproximadamente el 10%, del 0 a aproximadamente el 5%, del 0 a aproximadamente el 2%, y el 0%.

Se espera que los interpolímeros preparados por metátesis en este documento, tanto si tienen como si no tienen cristalinidad, tengan un equilibrio adecuado de rigidez e histéresis dinámica. Se espera además que los presentes polímeros preparados por metátesis, tanto si tienen como si no tienen cristalinidad, tengan un equilibrio satisfactorio de coeficiente de restitución y propiedades de respuesta a la compresión de forma que pueda producirse un núcleo de pelota de golf y pelota de golf útiles. Se espera que los presentes interpolímeros, tanto si tienen como si no tienen cristalinidad, también tengan aplicaciones en las áreas del caucho para neumáticos, además de cómo plásticos u otros tipos de compuestos de caucho. Plásticos particulares de interés incluyen ABS y HIPS.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la presente divulgación y para ayudar a un experto en la materia en la preparación y el uso de los mismos. Los ejemplos no están previstos de ningún modo para limitar de otra forma el alcance de la divulgación.

Ejemplos

Procedimientos de prueba

CRISTALINIDAD Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

El grado de cristalinidad de los interpolímeros producidos en este documento por la ROMP de los monómeros de olefinas cíclicas se determina del siguiente modo. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los interpolímeros producidos en este documento por la ROMP de monómeros de olefinas cíclicas se determina del siguiente modo:

Las propiedades térmicas de los interpolímeros se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) convencional. Usando un TA Instruments DSC 2910, una muestra de 10 mg del interpolímero se enfría de temperatura ambiente a -150°C a una tasa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y luego se calienta a 100°C a una tasa de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Los datos de flujo de calor recogidos durante el barrido térmico se usaron para evaluar las transiciones térmicas del interpolímero.

Los polímeros que tienen suficiente estereorregularidad de cadenas pueden cristalizar a temperaturas entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión. Sin embargo, a diferencia de los líquidos orgánicos de bajo peso molecular, la cristalización completa nunca es posible y de ahí que los polímeros cristalizables se consideren materiales semicristalinos con niveles de cristalinidad típicos que oscilan del 15% al 70% como se determinan usando técnicas convencionales de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como se conoce comúnmente, la cristalinidad (X_c) en porcentaje puede evaluarse por DSC a partir del área del pico de fusión endotérmico (A), que se integra con respecto a la línea de referencia del flujo de calor subyacente, dividiendo este área entre el calor de fusión (ΔH_f) tabulado para el polímero de interés. Esto se indica en la siguiente ecuación:

$$X_c = 100 * A/\Delta H_f$$

Tanto A como ΔH_f son en unidades de J/g y X_c se expresa en %

Para los polímeros reivindicados en este documento, el calor de fusión informado para cis-1,4-polibutadieno es el valor conocido más apropiado para la determinación de la cristalinidad en porcentaje. Este valor es $170,4 \text{ J/g}$ [L. Mandelkern y R.G. Alamo, "Thermodynamic Quantities Governing Melting", en J. E. Mark, ed., Physical Properties of Polymers Handbook (AIP Press: Woodbury, NY, 1996).

En la determinación del nivel de cristalinidad del interpolímero se entiende que un interpolímero se considera que es no cristalino si el interpolímero no muestra una transición de fusión endotérmica a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) cuando se usa la técnica de DSC anterior. En otras palabras, $X_c = 0$ para interpolímeros no cristalinos. Hay un cambio de etapa en el flujo de calor frente a la respuesta a la temperatura en la transición vítrea. La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura correspondiente al punto

medio en la etapa endotérmica en el flujo de calor según la práctica convencional.

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NÚMERO (M_n) - El peso molecular promedio en número (M_n) de los interpolímeros producidos en este documento por la ROMP de monómeros cíclicos se determina por el siguiente procedimiento:

- 5 Se realizó cromatografía de exclusión molecular (GPC) en el disolvente tetrahidrofurano usando un modelo 150-C de Waters con un detector de índice de refracción. Las mediciones de GPC se realizaron con respecto a patrones de poliestireno y los resultados se convirtieron luego en datos de peso molecular numérico aplicando el enfoque de calibración universal usando datos de la dependencia del peso molecular de la viscosidad intrínseca. Las constantes de Mark-Houwink para cis-1,4-polibutadieno se usaron para la calibración universal. El peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) se determinaron a partir de la distribución de peso molecular basándose en las definiciones muy conocidas de estos promedios.

- 15 **PRUEBA DE COMPRESIÓN** - La compresión PGA se determina colocando una pelota de golf en un aparato que tiene la forma de una pequeña prensa con un yunque superior e inferior. El yunque superior está en reposo sobre un troquel de resorte de 200 libras (90,7 kg) y el yunque inferior tiene un intervalo de desplazamiento lineal de aproximadamente 0,300 pulgadas (7,6 mm) por medio de un mecanismo de manivela. En su posición abierta, el espacio entre los yunques es suficiente para permitir un espacio de al menos 0,100 (2,5 mm) pulgadas después de la inserción de la pelota de prueba. Como el yunque inferior está elevado por la manivela y el espacio está cerrado, el aparato aplica una fuerza de compresión y presiona la pelota contra el yunque superior accionado por resorte. Cuando se alcanza el punto de equilibrio del resorte, la desviación del yunque superior se mide con un micrómetro. Cuando se prueba una bola en la que la desviación del yunque superior es 0,200 pulgadas (5,1 mm), la pelota se considerará que tiene una compresión PGA de "0". En la práctica, las pelotas de calidad para torneos tienen clases de compresión de aproximadamente 50 a 100, que significa que el yunque superior fue desviado un total de 0,150 pulgadas (3,8 mm) a 0,100 pulgadas (2,5 mm). El dispositivo de compresión se fabrica por O K Automation of Sinking Spring, PA.

- 25 **COEFICIENTE DE RESTITUCIÓN (COR)**: - El coeficiente de restitución es la relación de la velocidad entrante frente a la velocidad saliente de una pelota de golf (o núcleo) medida prendiendo fuego al núcleo con un cañón de aire a velocidades de 100 a 144 pies por segundo (30,5 a 45,7 metros/segundo). La pelota rebota de una plancha de acero sólida gruesa y las dos velocidades se miden electrónicamente. La máquina se produce por Hye Precision Products, Perry, GA.

30 **EJEMPLO 1**

- Una mezcla de carga compuesta por 1,3 kg (1,6 l) de ciclohexano sin olefina, 0,75 kg (0,97 l, 11,0 moles) de ciclopenteno y 0,51 kg (0,57 l, 3,1 moles) de 1,5,9-ciclododecatrieno se cargó en un reactor de 1 galón de volumen, se purgó con nitrógeno y se agitó (49,5% de sólidos). Una disolución de 0,90 g de ácido *trans*- β -hidromucónico (6,2 mmoles) en 100 ml de etanol absoluto se cargó en el recipiente y el contenido del reactor se calentó a 40°C. Se añadió una disolución compuesta por 0,21 g (0,25 mmoles) de catalizador de Grubbs de 2ª generación de polimerización por metátesis con apertura de anillo de rutenio en 50 ml de tolueno desgasificado al reactor. En el plazo de 20 minutos empezó a producirse la polimerización de los monómeros y se observó un aumento de la temperatura de reacción a 43°C. Entonces, el producto resultante se agitó a una temperatura constante de 40°C durante 2 horas adicionales. En ese momento se añadieron 4 ml de éter etilvinílico para terminar la polimerización. Después de agitar 12 horas adicionales, la disolución de interpolímero se coaguló entonces en una mezcla de isopropanol/BHT (hidroxitolueno butilado), produciendo un material sólido elastomérico blanco. El interpolímero elastomérico resultante tenía las siguientes características: no cristalino; $M_n = 49,2$ kg/mol; $M_w/M_n = 1,6$; $T_g = -97,7^\circ\text{C}$. La composición de interpolímero fue 45:55 por ciento en moles de unidades de butenilo:pentenilo. El catalizador utilizado en este ejemplo se denomina comercialmente "Catalizador de Grubbs de segunda generación". Este catalizador se fabrica por Materia, Inc. (Pasadena, CA, EE.UU.) y el catalizador es comercializado por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE.UU.). El nombre químico del catalizador es (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutenio.

EJEMPLO 2

- 50 Una mezcla de carga compuesta por 1,1 kg (1,4 l) de ciclohexano desolefinado, 0,73 kg (0,95 l, 10,9 moles) de ciclopenteno y 0,51 kg (0,57 l, 3,1 moles) de 1,5,9-ciclododecatrieno se cargó en un reactor de 1 galón de volumen, se purgó con nitrógeno y se agitó (52,6% de sólidos). Una disolución de 0,90 g de ácido *trans*- β -hidromucónico (6,2 mmoles) en 100 ml de etanol absoluto se cargó en el recipiente y el contenido del reactor se calentó a 55°C. Se añadió una disolución compuesta por 0,49 g (0,6 mmoles) de catalizador de Grubbs de 2ª generación de metátesis de rutenio en 50 ml tolueno desgasificado al reactor. En el plazo de 10 minutos empezó a producirse la polimerización del monómero y se observó un aumento de la temperatura de reacción a 71°C. Entonces, la

disolución de polímero resultante se enfrió a 40°C y se agitó durante 2 horas adicionales. En ese momento se añadió una disolución de 5 ml de éter etilvinílico en 50 ml de ciclohexeno para terminar la polimerización. Después de agitar 12 horas adicionales, el polímero se aisló entonces mediante coagulación en una mezcla de isopropanol/BHT (hidroxitolueno butilado), produciendo un material sólido elastomérico. El polímero resultante tenía las siguientes características: $M_n = 58,5$ kg/mol; $M_w/M_n = 1,67$; $T_g = -95,6^\circ\text{C}$ y era no cristalino. La composición de interpolímero fue 53:47 por ciento de unidades de butenilo:pentenilo. El catalizador utilizado en este ejemplo se denomina comercialmente "Catalizador de Grubbs de segunda generación". Este catalizador se fabrica por Materia, Inc. (Pasadena, CA, EE.UU.) y el catalizador es comercializado por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE.UU.). El nombre químico del catalizador es (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden) dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutenio.

EJEMPLO 3

El polímero del Ejemplo 1 se mezcló y se curó en una formulación de núcleo de pelota de golf. La formulación contenía 100 partes por cien partes de caucho (phr) de polímero, 23 phr de diacrilato de cinc, 20 phr de óxido de cinc, 0,2 phr de antioxidante (Ciba Irganox 1076) y 0,5 phr de peróxido (t-butilperoxidiiisopropil-benceno; Vulcup R de Geo Specialty Chemical). Todos los componentes, excepto el peróxido, se mezclaron en un lote de 300 gramos en una mezcladora interna Brabender Plasticorder a una velocidad de mezclado de 60 rpm durante 5 minutos. La temperatura inicial fue 75°C y la temperatura final del lote fue 105°C. El peróxido se añadió posteriormente al compuesto usando un molino de dos rodillos a 60°C. Se formaron núcleos esféricos con diámetros iguales a 1,54 pulgadas (39,1 mm) a partir de la mezcla final curando en moldes durante 20 minutos a 160°C. El coeficiente de restitución (COR) se determinó para los núcleos usando un cañón de aire. En esta prueba, los núcleos tienen una velocidad inicial de aproximadamente 143 pies por segundo (45,6 m/s) antes de impactar una plancha de acero. Para este ejemplo se midieron un valor de compresión de 34 y un COR de 0,68.

EJEMPLO 4

El polímero del ejemplo 2 se mezcló y se curó en una formulación de núcleo de pelota de golf. La formulación contenía 100 partes por cien partes de caucho (phr) de polímero, 23 phr de diacrilato de cinc, 20 phr de óxido de cinc, 0,2 phr de antioxidante (Ciba Irganox 1076) y 0,5 phr de peróxido (t-butilperoxidiiisopropil-benceno; Vulcup R de Geo Specialty Chemical). Todos los componentes, excepto el peróxido, se mezclaron en un lote de 300 gramos en una mezcladora interna Brabender Plasticorder a una velocidad de mezclado de 60 rpm durante 5 minutos. La temperatura inicial fue 75°C y la temperatura final del lote fue 105°C. El peróxido se añadió posteriormente al compuesto usando un molino de dos rodillos a 60°C. Se formaron núcleos esféricos con diámetros iguales a 1,54 pulgadas (39,1 mm) a partir de la mezcla final curando en moldes durante 20 minutos a 160°C. El coeficiente de restitución (COR) se determinó para los núcleos usando un cañón de aire. En esta prueba, los núcleos tienen una velocidad inicial de aproximadamente 143 pies por segundo (45,6 m/s) antes de impactar con una plancha de acero. Para este ejemplo se midieron un valor de compresión de 32 y un COR de 0,69.

La realización a modo de ejemplo se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas. Obviamente a otros se les ocurrirán modificaciones y alteraciones tras la lectura y el entendimiento de la descripción detallada precedente.

REIVINDICACIONES

1.- Un núcleo de pelota de golf que comprende:

5 un interpolímero elastomérico preparado mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de al menos 2 monómeros de olefinas cíclicas, en la que dichos al menos 2 monómeros de olefinas cíclicas se seleccionan del grupo constituido por ciclopropeno, ciclobuteno, benzociclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, 1,3-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-cicloheptadieno, ciclododeceno, 1,5,9-ciclododecatrieno y una mezcla de los mismos, teniendo dicho interpolímero una cristalinidad de 0 a aproximadamente el 30%, una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -80°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol, estando cada una de las propiedades determinadas por los procedimientos de prueba descritos en este documento.

10 2.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero elastomérico tiene una cristalinidad del 0%, una temperatura de transición vítrea (T_g) que oscila de menos de -80°C a aproximadamente -130°C y tiene un peso molecular promedio en número (M_n) que oscila de al menos aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol.

15 3.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) que oscila de menos de -80°C a aproximadamente -130°C .

4.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de al menos 40 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol.

20 5.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene una cristalinidad del 0 a aproximadamente el 20%.

6.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene una cristalinidad del 0%.

7.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene una cristalinidad del 0%, una temperatura de transición vítrea (T_g) de menos de -80°C a aproximadamente -130°C y un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 40 kg/mol a aproximadamente 200 kg/mol.

25 8.- El núcleo de una pelota de golf de la reivindicación 1, en el que el núcleo está curado con un iniciador de radicales libres.