



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0090568  
(43) 공개일자 2014년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A63B 37/02 (2006.01) A63B 37/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0001131  
(22) 출원일자 2014년01월06일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
13/736,993 2013년01월09일 미국(US)  
(뒷면에 계속)

(71) 출원인  
애플워치네트웍스파니  
미합중국, 매사추세츠 02719, 페어헤이븐 브리지 스트리트 333  
(72) 발명자  
설리번 마이클 제이.  
미합중국, 매사추세츠 02719, 페어헤이븐 브리지 스트리트 333  
비네테 마크 엘.  
미합중국, 매사추세츠 02719, 페어헤이븐 브리지 스트리트 333  
코뮤 브라이언  
미합중국, 매사추세츠 02719, 페어헤이븐 브리지 스트리트 333  
(74) 대리인  
안국찬, 양영준

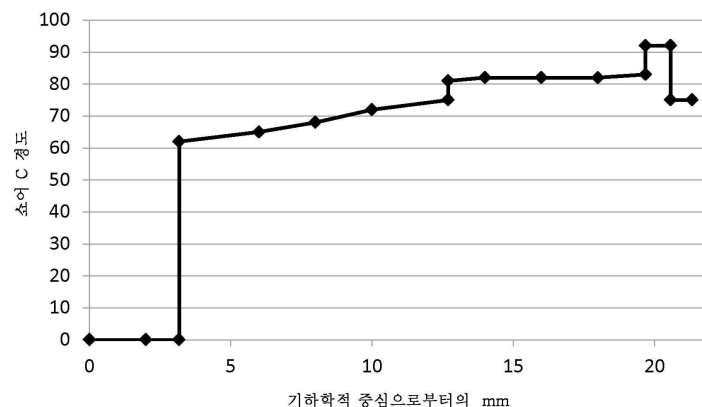
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 중공 중심을 갖는 골프 공

(57) 요약

본 발명에 따른 골프 공은 열경화성 고무 성분으로 형성되고, 외부 표면과, 내부 표면과, 중공 중심을 규정하는 내경을 구비하는 구형 내부 코어 셀 층을 포함하고 있다. 열가소성 외부 코어 층이 셀 층 둘레에 형성된다. 선택적인 내부 커버 층이 외부 코어 층 둘레에 형성되고, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함한다. 외부 커버 층이 코어 또는 선택적인 내부 커버 층 위에 형성되고, 외부 커버는 폴리우레아 또는 폴리우레탄을 포함하며, 선택적인 내부 코어 커버보다 작은 제2 경도를 갖는다. 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1 인치의 직경을 갖는다.

대 표 도 - 도1a



(30) 우선권주장

13/736,997	2013년01월09일	미국(US)
13/737,026	2013년01월09일	미국(US)
13/737,041	2013년01월09일	미국(US)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

중공 코어를 포함하는 골프 공이며, 상기 골프 공은,

제1 재료로 형성된 구형 내부 코어 셸 층으로서, 외부 표면과, 내부 표면과, 중공 중심을 규정하는 내경을 구비하는, 구형 내부 코어 셸 층과,

상기 구형 내부 코어 셸 층 둘레에 배치되고, 제2 재료를 포함하는 외부 코어 층과,

상기 외부 코어 층 둘레에 배치되고, 이오노머 재료를 포함하는 내부 커버 층과,

상기 내부 커버 층 둘레에 배치되고, 폴리우레아 또는 폴리우레탄을 포함하고 내부 커버 층의 경도보다 더 작은 경도를 갖는 외부 커버 층을 포함하고,

상기 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1 인치의 직경을 갖고, 셸 층은 제1 경도 구배를 가지며, 외부 코어 층은 제1 경도 구배와 상이한 제2 경도 구배를 갖는

골프 공.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 재료는 열가소성인

골프 공.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 경도 구배는 5 쇼어 C 이하의 양의 경도 구배인

골프 공.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제2 경도 구배는 양의 경도 구배 또는 음의 경도 구배인

골프 공.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 재료는 열경화성이고, 상기 제2 재료는 열가소성인

골프 공.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 경도 구배는 약 3 내지 25 쇼어 C의 양의 경도 구배인

골프 공.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 재료는 열가소성이고, 상기 제2 재료는 열경화성인  
골프 공.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,  
상기 제1 경도 구매는 5 쇼어 C 이하의 양의 경도 구매인  
골프 공.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,  
상기 제2 경도 구매는 약 3 내지 25 쇼어 C의 양의 경도 구매인  
골프 공.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,  
상기 제1 재료는 열경화성이고, 상기 제2 재료도 열경화성인  
골프 공.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,  
골프 공은 제1 체적을 갖고, 중공 중심은 상기 제1 체적의 약 2% 내지 30%인 제2 체적을 갖는  
골프 공.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,  
상기 구형 내부 코어 셸 층은 125 ft/s의 도입 속도에서 측정될 때에 약 0.700 보다 작은 반발 계수를 갖는  
골프 공.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,  
상기 외부 코어 층은 125 ft/s의 도입 속도에서 측정된 내부 코어 셸 층의 반발 계수보다 10-50% 만큼 더 높은  
125 ft/s의 도입 속도에서 측정된 반발 계수를 갖는  
골프 공.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 코어 층 및 하나 이상의 커버 층에 의해 둘러싸인 중공 중심을 갖는 코어를 구비한 골프 공에 관한 것이다. 임의의 코어 또는 커버층은 소정의 구성에 따라, 양 또는 음의 경도 구매를 가질 수 있다. 보다 상세하게는, 골프 공은 열경화성 "셸 층(shell layer)" 및 열가소성의 적어도 하나의 부가적인 코어층에 의해 둘러싸인 중공 중심을 갖는 코어를 포함한다.

#### 배경기술

[0002] 최근에, 사실상 모든 골프 공은 일반적으로 커버에 의해 둘러싸인 솔리드 코어를 포함하고, 둘 다 솔리드 중심

및 외부 코어 층을 갖는 이중 코어 또는 내부 및 외부 커버 층을 갖는 다중 층 커버와 같은 복수의 층을 갖는 중실 구성이다. 골프 공 코어 및/또는 중심은 열경화성 고무 조성으로부터 기저 고무로서 폴리부타디엔으로 형성된다. 코어는 압축 또는 경도와 같은 임의의 미리 결정된 특성을 갖는 코어를 생성하도록 통상 가열되고 가교결합되어, 선수가 전문가이건, 로우(low) 핸디캡 선수이건, 미드-투-하이(mid-to-high) 핸디캡 선수이건 간에, 특정 선수 그룹에 대한 특성을 갖는 골프 공을 초래한다. 골프 공 제조자의 관점으로부터, 탄성, 내구성, 스핀 및 "필(feel)"과 같은 광범위한 특성을 보여주는 코어를 갖는 것이 바람직하는데, 이는 골프 제조자가 상이한 레벨의 능력에 적합한 골프 공을 제조하고 판매하는 것이 가능하기 때문이다.

[0003] 그러나 상이한 특성을 달성하는 골프 공 구성에 대한 요구는 여전히 남아있다. 과거의 상업적인 성공을 얻지 못한 이러한 신규한 구성은 중공 코어를 갖는 골프 공이다. 이는 코어의 최내측 부분이 셸 층 및 하나 이상의 코어 및 커버 층에 의해 둘러싸인 중공임을 의미한다. 종래에는, 상업적으로 이용가능한 많은 골프 공들이 리퀴드 중심 등의 비-솔리드 중심으로 구성되었으며 중공 중심을 갖는 극히 일부의 골프 공이 구성되었다.

[0004] 특히 참조 문헌 중에, 대략의 방식으로, 적합한 대체로 대안의 구성으로서 중공 코어의 골프 공에 관한 것은 매우 적다. 예를 들어, 미국 특허 제6,315,683호는 중공 코어가 단일 이오노머 커버로 덮히고 열경화성 고무 층이 함유된 특대 크기(1.70인치를 초과하는)의 중공의 솔리드 골프 공에 관한 것이다. 보다 최근에는, 미국 특허 제8,262,508호는 대체로 중공 중심, 중간층, 내부 커버 및 외부 커버를 갖는 골프 공을 개시한다. 중공 중심 및 중간층 모두는 열경화성 고무 조성 및 종래의 '양의 경도 구매'(층의 경도가 층의 내부의 방향으로 더 부드럽게 얻어진다)로부터 형성된다. 중공 '공간'은 0.08 내지 0.5인치의 직경을 갖고 코어 층은 25 내지 55 쇼어 C의 낮은 표면 경도를 갖는다. 골프 공은 더 단단한 이오노머 외부 커버 및 더 부드러운 이오노머 내부 커버에 의해 덮혀진다.

[0005] 그러나, 본 발명의 골프 공은 열경화성 '셸 층', 부가적인 열가소성 코어 층, 선택적으로, 하나 이상의 열경화성 또는 열가소성 중간 층 및 하나 이상의 커버 층에 의해 둘러싸인 중공 코어를 갖는다. 인접한 열가소성 및/또는 열경화성 코어 층의 경도 구매의 변형과 중공 코어 구성의 결합은 중공 코어 구성에서 이전의 시도와 관련된 많은 문제를 해결한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 중공 코어를 포함하는 골프 공에 관한 것이다. 골프 공은 제1 열경화성 고무 조성으로부터 형성된 구형의 내부 코어 셸 층을 포함하며, 셸 층은 외부 표면, 내부 표면 및 중공 중심을 한정하는 내경을 갖는다. 열가소성 외부 코어 층은 셸 층 주위에 배치된다. 선택적인 내부 커버 층은 외부 코어 층 주위에 배치된다. 일실시예에서, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함하고 제1 경도를 갖는다. 바람직하게, 외부 커버 층은 선택적인 내부 커버 층 주위에 형성되고 폴리우레아 또는 바람직하게 폴리우레탄을 포함한다. 외부 커버 층은 바람직하게 선택적인 내부 커버 층의 경도 보다 낮은 경도를 갖는다.

[0007] 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1 인치의 직경을 갖는다. 셸 층은 경도 구매를 한정하도록 대략 3 내지 25 쇼어 C에 의해 내부 표면 경도 보다 큰 표면 경도를 갖는다. 열가소성 외부 코어 층은 제2 경도 구매를 갖는다. 바람직하게, 셸 층은 약 55 쇼어 C 보다 큰 표면 경도를 갖는다. 일 실시예에서, 구형 내부 코어 셸 층은 125ft/s의 도입 속도에서 측정했을 때 약 0.700보다 작은 반발 계수(coefficient of restitution)를 갖는다. 바람직하게, 외부 코어 층은 125ft/s의 도입 속도에서 측정했을 때 내부 코어 셸 층의 반발 계수보다 10-50% 큰 반발 계수를 갖는다.

[0008] 일 실시예에서, 제2 경도 구매는 대략 0 쇼어 C 이다. 대안의 실시예에서, 제2 경도 구매는 약 1 내지 10 쇼어 C의 음의 경도 구매이다. 또 다른 실시예에서, 제2 경도 구매는 약 1 내지 10 쇼어 C의 양의 경도 구매이다. 내부 커버는 약 60 쇼어 D를 초과하는 경도를 갖고 외부 커버 층은 약 60 쇼어 D 미만의 경도를 갖는다. 대안으로서, 골프 공은 제1 체적을 갖고 중공 중심은 제1 체적의 약 2% 내지 30%의 제2 체적을 갖는다.

[0009] 본 발명은 또한 중공 코어를 포함하는 골프 공에 관한 것이며, 골프 공은 제1 열경화성 고무 조성으로부터 형성된 구형 내부 코어 셸 층을 포함하며, 셸 층은 외부 표면, 내부 표면 및 중공 중심을 한정하는 내경을 갖는다. 열가소성 외부 코어 층이 셸 층 위로 형성된다. 셸 층과 외부 코어 층 사이에 열가소성 중간 코어 층이 형성된다. 선택적인 내부 커버 층은 외부 코어 층 주위에 배치되며, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함하고 제1 경도를 갖는다. 외부 커버 층은 바람직하게 내부 커버 층 주위에 배치되며, 폴리우레아 또는 폴리우레탄을 포함하

고 제1 정도 보다 낮은 제2 정도를 갖는다. 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1 인치의 직경을 가지며, 셸 층은 제1 정도 구배를 형성하도록 내부 표면 정도보다 약 3 내지 25 쇼어 C 만큼 큰 표면 정도를 가지며, 열가소성 외부 코어 층 또는 열가소성 중간 코어 층은 제2 정도 구배를 갖는다.

[0010] 일실시예에서, 제2 정도 구배는 약 0 쇼어 C 이다. 대안의 실시예에서, 제2 정도 구배는 약 1 내지 10 쇼어 C 의 음의 정도 구배이다. 또 다른 실시예에서, 제2 정도 구배는 약 1 내지 10 쇼어 C 의 양의 정도 구배이다.

[0011] 본 발명은 또한 중공 코어를 포함하는 골프 공에 관한 것으로서, 골프 공은 제1 열경화성 고무 조성으로부터 형성된 구형 내부 코어 셸 층을 포함하고, 셸 층은 외부 표면, 내부 표면 및 중공 중심을 한정하는 내경을 포함한다. 열가소성 외부 코어 층은 셸 층 상에 형성된다. 셸 층과 외부 코어 층 사이에 열경화성 중간 코어 층이 배치되며, 중간 코어 층은 제1 열경화성 고무 조성과 동일하거나 또는 상이한 제2 열경화성 고무 조성을 포함한다. 내부 커버 층은 선택적으로 외부 코어 층 주위에 배치되며, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함하고 약 60 쇼어 D 보다 큰 정도 구배를 갖는다. 외부 커버 층은 코어 또는 선택적인 내부 커버 층상에 배치되며, 외부 커버는 폴리우레아 또는 폴리우레탄을 포함하고 약 60 쇼어 D 미만의 정도를 갖는다. 중공 중심은 약 0.51 내지 1.1 인치의 직경을 가지며, 셸 층은 제1 정도 구배를 한정하도록 내부 표면 정도보다 약 3 내지 25 쇼어 C 만큼 큰 표면 정도를 가지며, 열가소성 외부 코어 층은 제2 정도 구배를 가지며, 열경화성 중간 코어 층은 제1 또는 제2 정도 구배와 상이한 제3 정도 구배를 갖는다.

[0012] 일 실시예에서, 셸 층은 약 55 쇼어 C 보다 큰 표면 정도를 갖는다. 대안으로서, 구형 내부 코어 셸 층은 125ft/s의 도입 속도에서 측정했을 때 약 0.700보다 작은 반발 계수를 갖는다. 외부 코어 층은 또한 125ft/s의 도입 속도에서 측정했을 때 내부 코어 셸 층의 반발 계수보다 10-50% 큰 반발 계수를 갖는다.

[0013] 일실시예에서, 제2 정도 구배는 대략 0 쇼어 C 이다. 대안의 실시예에서, 제2 정도 구배는 약 3 내지 25 쇼어 C 의 음의 정도 구배이다. 또 다른 실시예에서, 제2 정도 구배는 약 3 내지 25 쇼어 C 의 양의 정도 구배이다. 바람직한 실시예에서, 골프 공은 제1 체적을 갖고 중공 중심은 제1 체적의 약 2% 내지 30%의 제2 체적을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1a는 열경화성(TS)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 일실시예에 대한 쇼어 C 정도 대 중심으로부터의 거리를 나타낸 도면이다.

도 1b는 열경화성(TS)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 제2 실시예에 대한 쇼어 C 정도 대 중심으로부터의 거리를 나타낸 도면이다.

도 2a는 열경화성(TS)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 일실시예에 대한 쇼어 C 정도 대 중심으로부터의 거리를 나타낸 도면이다.

도 2b는 열경화성(TS)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 제2 실시예에 대한 쇼어 C 정도 대 중심으로부터의 거리를 나타낸 도면이다.

도 3a는 열가소성(TP)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 일 실시예를 위한 중공 코어의 중심으로부터의 거리에 대한 쇼어 C 정도를 나타내는 도면이다.

도 3b는 열가소성(TP)/열가소성(TP) 중공 코어 골프 공의 제2 실시예를 위한 중공 코어의 중심으로부터의 거리에 대한 쇼어 C 정도를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 골프 공은 코어와 코어를 둘러싸는 커버를 갖는 골프 공 같은 다층 골프 공을 포함할 수 있지만, 중공 코어를 갖는 코어와, 적어도 하나의 외부 코어 층, 내부 커버 층 및 외부 커버 층으로 형성되는 것이 바람직하다. 코어 또는 커버 층 중 임의의 층은 하나보다 많은 층을 포함할 수 있다. 골프 공의 커버 층은 단일 층일 수 있거나, 내부 커버 층과 외부 커버 층 같은 복수의 층으로 형성될 수 있다.

[0016] 중공 코어는 그 내부에 구형 중공 부분을 포함하는 열경화성 "셸 층"으로 형성된다. 양호한 실시예에서, 골프 공은 열경화성 중공 코어 및 적어도 두 개의 외부 코어 층을 포함하고, 셸 층은 열경화성 재료로 형성되며, 외부 코어 층은 열가소성 재료로 형성되고, 셸 층과 외부 코어 층 사이에 배치된 중간 코어 층은 열가소성 재료로 형성된다. 대안적 양호한 실시예에서, 골프 공은 열경화성 중공 코어와 적어도 두 개의 외부 코어 층을 포함하

고, 셀 층은 열경화성 재료로 형성되고, 외부 코어 층은 열가소성 재료로 형성되고, 셀 층과 외부 코어층 사이에 배치된 중간 코어 층은 열경화성 재료로 형성된다.

[0017] 셀, 외부 코어 또는 중간 코어 층은 각 구성요소의 외부 표면 또는 부분으로부터 최내측 부분을 향해 반경방향 내향으로(즉, 셀 및/또는 코어 층의 외부 표면/부분으로부터 내부 표면/부분을 향해) 측정시 "양의 경도 구매"라 알려진 종래의 "하드-투-소프트" 경도 구매(즉, 층의 최외측 표면/부분이 최내측 표면/부분보다 더 경질임) 또는 "소프트-투-하드" 경도 구매(즉, "음"의 경도 구매) 중 하나를 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용될 때, 경도 구매에 관련한 용어 "음(negative)" 및 "양(positive)"은 측정되는 구성요소의 외부 표면(예를 들어, 외부 코어 층의 외부 표면)에서의 경도 값으로부터 측정되는 구성요소의 최내측 부분(예를 들어, 코어 층의 내부 표면)에서의 경도 값을 감산한 결과를 나타낸다. 예로서, 코어 층의 외부 표면이 내부 표면에서보다 낮은 경도 값을 갖는 경우, 경도 구매는 "음"의 구매(작은 수 - 큰 수 = 음수)인 것으로 간주되고, 크기는 호칭 '음'과 조합하여 감산 결과의 절대값으로서 본원에 개시될 수 있다.

[0018] 본 발명의 열가소성 셀, 중간 코어 층 및 외부 코어 층은 상술한 바와 같이 '양의 경도 구매' 또는 '음의 경도 구매'를 가질 수 있다. 대안적으로, TP 층은 0 쇼어 C 경도 구매  $\pm$  2 쇼어 C를 포함하는 것으로 본 명세서에서 규정되는 '제로 경도 구매'를 가질 수 있다. TP 층 '양의 경도 구매' 또는 '음의 경도 구매'는 약 0 쇼어 C 내지 약 10 쇼어 C, 더욱 바람직하게는, 약 2 쇼어 C 내지 약 8 쇼어 C, 그리고, 가장 바람직하게는 약 3 쇼어 C 내지 약 5 쇼어 C일 수 있다.

[0019] 본 발명의 열경화성 셀, 중간 코어 층 및 외부 코어 층은 상술한 바와 같이 '양의 경도 구매' 또는 '음의 경도 구매'를 가질 수 있다. 대안적으로, TS 층은 0 쇼어 C 경도 구매  $\pm$  2 쇼어 C를 포함하는 것으로 본 명세서에서 규정되는 '제로 경도 구매'를 가질 수 있다. TS 층 '양의 경도 구매' 또는 '음의 경도 구매'는 약 1 쇼어 C 내지 약 30 쇼어 C, 더욱 바람직하게는, 약 2 쇼어 C 내지 약 27 쇼어 C, 더욱 바람직하게는 약 5 쇼어 C 내지 약 25 쇼어 C, 그리고, 가장 바람직하게는 약 10 쇼어 C 내지 약 20 쇼어 C일 수 있다. 다른 적절한 TS '양의 경도 구매' 또는 '음의 경도 구매' 코어 층은 그 전문이 본 명세서에 참조로 통합되어 있는 미국 특허 제 7,537,529호 및 제 7,537,530호에서 찾을 수 있다.

[0020] 다양한 상술한 TS 및 TP 경도 구매 층이 고려되고, '양의 경도 구매' 및/또는 '음의 경도 구매'는 이러한 특성의 다양한 층을 갖는 본 발명의 중공 코어를 형성하기 위해 조합될 수 있다.

[0021] 셀 또는 코어 층의 표면 경도는 특정 층의 대향 반구들로부터 취해진 다수의 측정치의 평균으로부터 얻어짐으로써 구멍 또는 돌출부 같은 임의의 표면 결함부나 분할선 상에서 측정치가 얻어지는 것을 피하는 것이 고려된다. 경도 측정은 ASTM D-2240 "Indentation Hardness of Rubber and Plastic by Means of a Durometer"에 준하여 이루어진다. 중공 코어 또는 코어 층의 만곡 표면에 기인하여, 표면 경도 판독이 이루어지기 이전에 듀로미터 압입기 아래에 이들이 중심설정되는 것을 보증하는 데 주의를 기울여야한다. 0.1 경도 단위까지 판독할 수 있는 캘리브레이팅된 디지털 듀로미터가 모든 경도 측정을 위해 사용되고, 최대 판독치가 얻어진 이후 1초후에 경도 판독치를 취하도록 설정된다. 디지털 듀로미터는 듀로미터의 중량 및 공격률(attack rate)이 ASTM D-2240에 부합되도록 자동 스탠드의 베이스에 부착되고 그 받침부가 자동 스탠드의 베이스에 평행해져야 한다.

[0022] 경도 및 경도 구매 측정을 위해 중공 코어를 준비하기 위하여, 코어(셀 층 또는 하나나 두 개의 코어 층을 구비)는 코어의 직경보다 대략 미세하게 작은 내경을 갖는 반구형 홀더 내로 완전히 압입되고, 그래서, 코어의 기하학적 중심 평면을 동시에 노출된 상태로 남기는 동시에 코어가 홀더의 반구형 부분 내에 적소에 보유된다. 코어는 마찰에 의해 홀더 내에 고정되고, 그래서, 절단 및 연삭 단계 동안 이동하지 않지만, 마찰은 코어의 자연적 형상의 왜곡을 초래할 정도로 과도하지는 않다. 코어는 코어의 분할선이 홀더의 상단부와 대략 평행하도록 고정된다. 코어의 직경은 고정 이전의 이 배향에 대하여 90°로 측정된다. 또한, 측정은 홀더의 저부로부터 코어의 상단부까지 이루어짐으로써 미래의 계산을 위한 기준점을 제공한다. 코어가 이 단계 동안 홀더 내에서 이동하지 않는 것을 보증하면서 락킹이나 다른 적절한 절단 공구를 사용하여 코어의 노출된 기하학적 중심 미소하게 위쪽에서 거친 절단이 이루어진다. 여전히 홀더 내에 있는 코어의 잔여부는 표면 연삭기의 베이스 플레이트에 고정된다. 위에서 측정된 바와 같은 코어의 원래 높이의 정확히 절반이  $\pm 0.004$  inch 이내로 제거되는 것을 보증하면서 노출된 '거친' 코어 표면은 매끄러운 평탄한 표면으로 연삭되어 코어의 중공 중심을 드러내게 되고, 이는 코어의 노출된 표면에 대한 홀더의 저부의 높이를 측정함으로써 확인될 수 있다.

[0023] 홀더 내에 코어를 남겨둔 상태로, 센터 스케어로 코어의 중심이 발견되며, 신중하게 마킹되고, 경도가 중심 마크에서 측정된다. 코어의 중심으로부터 임의의 거리에서의 경도 측정치는 중심 마크로부터 반경방향 외부로 선을 그리고 통상적으로 1 또는 2 mm 증분으로 중심으로부터 거리를 측정 및 마킹함으로써 측정된다. 중공 중심



을 통과하는 평면 상에서 수행된 모든 경도 측정은 코어가 여전히 보유키 내에 있고 그 배향이 교란되지 않아서 테스트 표면이 홀더의 저부에 일정하게 평행한 상태에서 수행된다. 코어 상의 임의의 사전결정된 위치로부터의 경도 차이는 평균 표면 경도에서 적절한 기준점에서의 경도를 감산함으로써 계산된다.

[0024] 셀 층 및/또는 코어 층 중 하나 이상은 적어도 하나의 퍼옥사이드 및 적어도 하나의 반응성 공-작용제로 경화된 폴리부타디엔 고무 같은 적어도 하나의 열경화성 고무를 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있으며, 반응성 공-작용제는 아크릴산 또는 메타크릴산 같은 불포화 카르복실산의 금속 염, 비금속성 공작용제 또는 그 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 적절한 항산화제가 조성물에 포함된다. 유기황 또는 금속 함유 유기 황이나 티올 콤파운드 같은 선택적 '연성 및 금속 작용제'(때때로 cis-to-trans 촉매라 지칭됨)도 코어 구성에 포함될 수 있다. 본 기술 분야의 숙련자들에게 알려진 다른 성분이 사용될 수 있고, 이는 밀도 조절 충전제, 공정 보조제, 가소제, 블로잉 또는 발포 보조제, 황 가속제 및/또는 비 퍼옥사이드 래디컬 소스를 포함하지만 이에 한정되지 않는 것으로 이해된다.

[0025] 다른 고무 및 폴리머와 혼합될 수 있는 베이스 열경화성 고무는 통상적으로 천연 또는 합성 고무를 포함한다. 양호한 베이스 고무는 적어도 40%, 바람직하게는 80% 초과, 그리고, 더욱 바람직하게는 90%를 초과하는 cis 구조를 갖는 1,4-폴리부타디엔이다.

[0026] 바람직한 폴리부타디엔 고무의 예는 LANXESS Corporation으로부터 상업적으로 입수할 수 있는 BUNA®CB22 및 BUNA®CB23, CB1221, CB1220, CB24, 및 CB21; 일본 도쿄의 UBE Industries, Ltd.로부터 상업적으로 입수할 수 있는 UBEPOL®360L 및 UBEPOL®150L 및 UBEPOL-BR 고무; 오하이오주 아콘의 Goodyear로부터 상업적으로 입수할 수 있는 KINEX®7245, KINEX®7265 및 BUDENE 1207 및 1208; SE BR-1220; Polimeri Europa로부터 상업적으로 입수할 수 있는 Europrene® NEOCIS® BR 40 및 BR 60; 및 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd로부터 상업적으로 입수할 수 있는 BR 01, BR 730, BR 735, BR 11, 및 BR 51; PETROFLEX®BRNd-40; 및 Karbochem으로부터 상업적으로 입수할 수 있는 KARBOCHEM®ND40, ND45, 및 ND60을 포함한다.

[0027] Lanxess Corporation으로부터의 Nd- 및 Co- 촉매 그레이드가 가장 양호하지만, 이하의 모든 것이 사용될 수 있다: BUNA CB 21; BUNA CB 22; BUNA CB 23; BUNA CB 24; BUNA CB 25; BUNA CB 29 MES; BUNA CB Nd 40; BUNA CB Nd 40 H; BUNA CB Nd 60; BUNA CB 55 NF; BUNA CB 60; BUNA CB 45 B; BUNA CB 55 B; BUNA CB 55 H; BUNA CB 55 L; BUNA CB 70 B; BUNA CB 1220; BUNA CB 1221; BUNA CB 1203; BUNA CB 45. 또한, JSR(Japan Synthetic Rubber), 일본의 Ube Industries Inc에 의해 판매되는 UBEPOL, 태국의 BST Elastomers에 의해 판매되는 BST; 인도의 Indian Petrochemicals Ltd에서 판매되는 IPCL; 남아프리카의 Karbochem 또는 Karbochem Ltd에 의해 판매되는 NITSU; 브라질의 PETROFLEX; 한국의 LG; 및 한국의 Kuhmo Petrochemical로부터 다수의 적절한 고무를 입수할 수 있다.

[0028] 베이스 고무는 높은 또는 중간 Mooney 점도 고무, 또는 이들의 혼성물을 포함할 수도 있다. "Mooney" 단위는 원료(raw) 또는 가공되지 않은 고무의 가소성을 측정하는데 사용되는 단위이며, ASTM D-1646에 따라 규정된다. Mooney 점도 범위는 약 40 초과인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 60의 범위, 가장 바람직하게는 약 40 내지 52의 범위 내이다.

[0029] 적절한 폴리부타디엔의 상업적 공급원은 50 정도의 Mooney 점도를 갖고 고도의 선형 폴리부타디엔인 Bayer AG의 CB23(Nd-촉매처리) 및 CB1221(Co-촉매처리)을 포함한다. 원하는 경우에, 폴리부타디엔은 코어의 특성을 더욱 개질하기 위해 다른 폴리부타디엔 고무, 천연 고무, 스티렌 부티다엔 고무, 및/또는 이소프렌 고무와 같은 공지된 다른 엘라스토머와 혼합될 수도 있다. 엘라스토머의 혼합물이 사용되는 경우, 코어 조성물 내의 다른 구성 성분의 양은 전형적으로 전체 엘라스토머 혼합물의 100 중량부를 기초로 한다.

[0030] 한 바람직한 실시예에서, 베이스 고무는 Nd-촉매처리 폴리부타디엔, 희토류-촉매처리 폴리부타디엔 고무, 또는 이들의 혼성물을 포함한다. 원하는 경우에, 폴리부타디엔은 코어의 특성을 더욱 개질하기 위해 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 및/또는 스티렌-부티다엔 고무와 같은 다른 엘라스토머와 혼합될 수도 있다. 다른 적합한 베이스 고무는 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 부틸 고무, 할로부틸 고무, 수소화 니트릴 부티다엔 고무, 니트릴 고무, 및 실리콘 고무와 같은 열경화성 재료를 포함한다.

[0031] 적합한 퍼옥시드 개시 작용제는 디쿠밀 퍼옥시드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시) 헥산; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신; 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산; 2,2'-비스(t-부틸퍼옥시)-디-이소-프로필벤젠; 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산; n-부틸 4,4-비스(t-부틸-퍼옥시)발레레이트; t-부틸 퍼벤조에이트; 벤조일 퍼옥시드; n-부틸 4,4'-비스(부틸퍼옥시) 발레레이트; 디-t-부틸 퍼옥시드; 또는 2,5-디-



(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산, 라우릴 퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, α-α 비스(t-부틸퍼옥시) 디이소프로필벤젠, 디(2-t-부틸-퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-t-아밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드를 포함한다. 바람직하게, 고무 조성물은 고무 100 중량부 (phr) 당 약 0.25 내지 약 5.0 중량부 퍼옥시드, 더욱 바람직하게는 0.5 phr 내지 3 phr, 가장 바람직하게는 0.5 phr 내지 1.5 phr을 포함한다. 가장 바람직한 실시예에서, 퍼옥시드는 약 0.8 phr의 양으로 존재한다. 퍼옥시드의 이러한 범위는 존재할 있는 임의의 담체에 대한 확인 없이 퍼옥시드가 100% 활성임을 가정한다. 많은 상업적으로 입수가능한 퍼옥시드가 담체 화합물과 함께 판매되기 때문에, 존재하는 활성 퍼옥시드의 실제 양이 반드시 산출되어야 한다. 상업적으로 입수가능한 퍼옥시드 개시 작용제는 Crompton(Geo Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 디쿠틸 퍼옥시드의 DICUPTM 패밀리(DICUPTM R, DICUPTM 40C 및 DICUPTM 40KE 포함)를 포함한다. 유사한 개시 작용제는 AkroChem, Lanxess, Flexsys/Harwick 및 R.T. Vanderbilt로부터 입수가능하다. 다른 상업적으로 입수가능하며 바람직한 개시 작용제는 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 디(2-t-부틸퍼옥시이소프로필) 벤젠의 혼합물인 Akzo Nobel의 TRIGONOX™ 265-50B이다. TRIGONOX™ 퍼옥시드는 일반적으로 담체 화합물로 판매된다.

[0032] 적합한 반응성 공-작용제(co-agent)는 본 발명의 사용에 적합한 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 및 모노메타크릴레이트의 금속 염을 비제한적으로 포함하며, 금속은 아연, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 주석, 알루미늄, 리튬, 나트륨, 칼륨, 철, 지르코늄, 및 비스무트이다. 아연 디아크릴레이트(ZDA)가 바람직하지만, 본 발명은 이것으로 제한되지 않는다. ZDA는 골프 공에 높은 초기 속도를 제공한다. ZDA의 순도는 다양한 등급일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, ZDA 내에 존재하는 아연 스테아레이트의 양이 적을수록, ZDA의 순도는 높아진다. 약 10% 미만의 아연 스테아레이트를 함유하는 ZDA가 바람직하다. 약 4-8%의 아연 스테아레이트를 함유하는 ZDA가 더욱 바람직하다. 적절한, 상업적으로 입수가능한 아연 디아크릴레이트는 Sartomer Co.의 것이다. 사용될 수 있는 바람직한 ZDA 농도는 약 10 phr 내지 약 40 phr, 더욱 바람직하게는 20 phr 내지 약 35 phr, 가장 바람직하게는 25 phr 내지 약 35 phr이다. 특히 바람직한 실시예에서, 반응성 공-작용제는 약 29 phr 내지 약 31 phr의 양으로 존재한다.

[0033] 단독으로 사용되거나 또는 전술한 것들과 조합되어 사용될 수 있는 추가적인 바람직한 공-작용제는 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 등을 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 당업자는 이러한 공-작용제가 실온에서 액체일 수 있으며, 고무 혼합물에 쉽게 포함되도록 이들 화합물을 적합한 담체에 분산시키는 것이 유리할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0034] 항산화제는 엘라스토머의 산화적 붕괴를 억제 또는 방지하는, 그리고/또는 산소 라디칼에 의해 촉진되는 반응을 억제 또는 방지하는 화합물이다. 본 발명에 사용될 수 있는 몇몇 예시적인 항산화제는 퀴놀린 유형 항산화제, 아민 유형 항산화제, 및 페놀계 유형 항산화제를 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 바람직한 항산화제는 R.T. Vanderbilt로부터 VANOX® MBPC로서 입수가능한 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-t-부틸페놀)을 포함한다. 다른 폴리페놀 항산화제는 VANOX® T, VANOX® L, VANOX® SKT, VANOX® SWP, VANOX® 13 및 VANOX® 1290을 포함한다.

[0035] 적합한 항산화제는 알킬렌-비스-알킬 치환된 크레졸; 치환된 페놀; 알킬렌 비스페놀; 및 알킬렌 트리스페놀을 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 항산화제는 전형적으로 약 0.1 phr 내지 5 phr, 바람직하게는 약 0.1 phr 내지 2 phr, 더욱 바람직하게는 약 0.1 phr 내지 1 phr의 양으로 존재한다. 대안적 실시예에서, 항산화제는 코어층의 경도 구배가 "네가티브"임을 보장하는 양으로 존재하여야 한다. 바람직하게는 약 0.2 phr 내지 1 phr, 더욱 바람직하게는 약 0.3 내지 0.8 phr, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7 phr의 항산화제가 코어 층 제제에 추가된다. 바람직하게는 100% 활성에서 계산된 바와 같은 약 0.25 phr 내지 1.5 phr의 퍼옥시드, 더욱 바람직하게는 약 0.5 phr 내지 1.2 phr, 가장 바람직하게는 약 0.7 phr 내지 1.0 phr이 코어 제제에 추가될 수 있다. ZDA 양은 결과적인 골프 공의 원하는 압축, 스핀, 및 느낌에 적합하게 변경될 수 있다. 큐어 레짐(cure regime)은 약 290° F 내지 350° F, 더욱 바람직하게는 약 300° F 내지 335° F의 범위를 가질 수 있고, 스톡(stock)은 상기 온도에서 약 10분 내지 30분간 유지된다.

[0036] 열경화성 고무 조성물은 선택적인 '연성 및 급속 작용제'를 또한 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "연성 및 급속 작용제"는, 연성이며 신속한 작용제 없이 등가적으로 준비된 코어와 비교하여, 1) 일정한 COR에서 코어를 더욱 연성으로(더 낮은 압축), 또는 2) 코어가 동일한 압축에서 더 높은 COR을 갖도록, 또는 이들의 임의의 조합을 할 수 있는 임의의 화합물 또는 혼성물을 의미한다. 바람직하게, 열경화성 코어 층 조성물은 약 0.05 phr 내지 10.0 phr의 연성 및 급속 작용제를 함유할 수 있다. 한 실시예에서, 연성 및 급속 작용제는 약 0.05 phr 내지 3.0 phr, 바람직하게는 약 0.05 phr 내지 2.0 phr, 더욱 바람직하게는 약 0.05 phr 내지 1.0 phr의 양으로 존재한다. 또 다른 실시예에서, 연성 및 급속 작용제는 약 2.0 phr 내지 5.0 phr, 바람직하게는 약 2.35

phr 내지 4.0 phr, 더욱 바람직하게는 약 2.35 phr to 3.0 phr의 양으로 존재한다. 적절한 연성 및 급속 작용제는 유기황 또는 금속-함유 유기황 화합물, 모노, 디, 및 폴리술피드, 티올, 또는 메르캅토 화합물을 포함하는 유기 황 화합물, 무기 황 화합물, VIA족 화합물, 또는 그의 혼합물을 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 연성 및 급속 작용제 성분은 유기황 화합물 및 무기 황 화합물의 혼성물일 수도 있다.

[0037] 충전제는 열경화성 고무 층 조성물에 추가될 수 있고, 전형적으로 유동학적 특성 및 혼합 특성에 영향을 미치는 처리 보조제 및/또는 화합물, 밀도-조절 충전제, 찢김 강도, 또는 강화 충전제 등을 포함할 수 있으며, 이것으로 제한되지 않는다. 충전제는 텅스텐, 산화아연, 황산바륨, 실리카, 탄산칼슘, 탄산아연, 금속, 금속 산화물 및 염, 리그라인트 (전형적으로 약 30 메쉬 입자 크기로 연마된 재활용 코어 재료) 높은-Mooney-점도 고무 리그라인트, 트랜스-고무 리그라인트 (폴리부타디엔의 하이 트랜스 이성질체를 포함하는 재활용 코어 재료) 등과 같은 재료를 포함한다. 트랜스-리그라인트가 존재할 때, 트랜스 이성질체의 양은 약 10% 내지 60% 사이인 것이 바람직하다. 충전제는 일반적으로 무기질이며, 적절한 충전제는 산화아연 및 산화주석은 물론, 황산바륨, 황산아연, 탄산칼슘, 탄산바륨, 점토, 텅스텐, 탄화텅스텐, 실리카의 어레이, 및 그의 혼합물과 같은 다양한 금속 또는 금속 산화물을 포함한다. 충전제는 당업자가 쉽게 선택할 수 있는 다양한 포말 작용제 또는 취입 작용제를 또한 포함할 수 있다. 충전제는 폴리머, 세라믹, 금속, 및 글래스 마이크로 구체를 포함할 수 있고, 이들은 중공형 또는 중실형, 또는 충전된 것 또는 미충전된 것일 수 있다. 충전제는 골프 공의 밀도를 조절하기 위해 골프 공의 하나 이상의 층에 추가될 수 있다.

[0038] 열경화성 고무 셀 및/또는 코어층은 적어도 하나의 첨가제 및/또는 충전제를 선택적으로 포함할 수 있다. 이들 재료는 본 발명의 열가소성 층 내에도 적절하게 포함된다. 적합한 첨가제 및 충전제는 화학적 취입 및 포말 작용제, 광학적 발광제, 착색제, 형광 작용제, 미백제, UV 흡수제, 광 안정화제, 포말제거 작용제, 처리 보조제, 황산화제, 안정화제, 유연제, 향료 성분, 가소제, 충격 조절제,  $TiO_2$ , 산 코폴리머 왁스, 계면활성제, 성능 첨가제 (예컨대, Honeywell International Inc.로부터 상업적으로 입수가능한 A-C 성능 첨가제, 특히 A-C 저분자량 이오노머 및 코폴리머, A-C 산화처리 폴리에틸렌, 및 A-C 에틸렌 비닐 아세테이트 왁스), 지방산 아마이드 (예컨대, 에틸렌 비스-스테아르아미드 및 에틸렌 비스-올레아미드), 지방산 및 그의 염 (예컨대, 스테아르산, 올레산, 아연 스테아레이트, 스테아르산마그네슘, 아연 올레에이트, 및 마그네슘 올레에이트), 및 산화아연, 산화주석, 황산바륨, 황산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 탄산아연, 탄산바륨, 텅스텐, 탄화텅스텐, 실리카, 납 실리케이트, 리그라인트, 점토, 운모, 활석, 나노-충전제, 탄소 흑색, 글래스 플레이크, 밀드 글래스(milled glass), 플록, 섬유, 및 그의 혼합물과 같은 충전제를 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 적합한 첨가제는 2006년 5월 9일자로 발행된 미국특허 제7,041,721호에 더욱 충실히 설명되어 있으며, 그 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0039] 특정 실시예에서, 입자 조성에 제공되는 첨가제(들) 및 충전제(들)의 전체량은 20질량% 이하, 또는 15질량% 이하, 또는 12질량% 이하, 또는 10질량% 이하, 또는 9질량% 이하, 또는 6질량% 이하, 또는 5질량% 이하, 또는 4질량% 이하, 또는 3질량% 이하이거나, 입자 조성의 전체 질량에 기초하여 0 또는 2 또는 3 또는 5질량%의 하한 및 입자 조성의 전체 질량에 기초하여 9 또는 10 또는 12 또는 15 또는 20 질량%의 상한을 갖는 범위 내이다. 본 실시예의 특정 양태에서, 입자 조성은 카본 블랙, 마이크로- 및 나노-스케일 클레이, 및 (예를 들어, 사우던 클레이 프로덕츠, 아이엔씨(Southern Clay Products, Inc)로부터 상업적으로 입수가능한 클로이사이트(CLOISITE) 및 나노필(NANOFIL) 나노클레이; 나노코르, 아이엔씨(Nanocor, Inc)로부터 상업적으로 입수가능한 나노맥스(NANOMAX) 및 나노머(NANOMER) 나노 클레이, 및 아크조 노벨 폴리머 케미컬스(Akzo Nobel Polymer Chemicals)로부터 상업적으로 입수가능한 퍼칼리트(PERKALITE) 나노클레이)를 포함한 오르가노클레이로부터 선택된 충전제, 마이크로- 및 나노-스케일 활석(talc)(예를 들어, 루제낙 아메리카, 아이엔씨(Luzenac America, Inc)로부터 상업적으로 입수가능한 루제낙 하르(LUZENAC HAR) 고종형비 활석), 글래스(예를 들어, 글래스 플레이크, 밀드(milled) 글래스, 마이크로글래스 및 글래스 파이버), 마이크로- 및 나노-스케일 마이카 및 마이카-계 피그먼트(예를 들어, 더 머크 그룹(The Merck Group)으로부터 상업적으로 입수가능한 이리오딘(IRIODIN) 펄 루스터 피그먼트), 및 이들의 조합체를 포함한다. 특히 충전제의 적절한 조합체는 나노-스케일 충전제와 조합된 마이크로-스케일 충전제 및 무기 충전제와 조합된 유기 충전제를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0040] 본 발명의 열경화성 고무층에 대해, 충전제 및/또는 첨가제는 조성의 전체 질량에 기초하여, 약 50질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 더 바람직하게는 20질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15질량% 이하의 양으로 제공된다. 이와 달리, 본 발명의 열가소성 고무층에 대해, 충전제 및/또는 첨가제는 조성의 전체 질량에 기초하여, 약 10질량% 이하, 더 바람직하게는 6질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하의 양으로 제공된다.

[0041] 입자 조성은 하나 이상의 용융 유동 개질제(melt flow modifier)를 선택적으로 포함한다. 적절한 용융 유동 개

질체는 2160-g 질량을 사용하여 190℃에서 조건 E, ASTM D-1238을 사용하여 측정되는 바와 같이 조성의 용융 유동을 증가시키는 재료를 포함한다. 적절한 용융 유동 개질제의 예는 그 내용이 본 명세서에 참조되어 통합된 미국 특허 번호 제5,306,760호에 개시된 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 지방산 및 지방산염; 이들의 지방아미드 및 염; 그 내용이 본 명세서에 참조되어 통합된 미국 특허 번호 제7,365,128호 및 제8,163,823호에 개시된 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 폴리하이드릭 알콜; 그 내용이 본 명세서에 참조되어 통합된 미국 특허 번호 제7,642,319호에 개시된 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 폴리락트산; 그 내용이 본 명세서에 참조되어 통합된 미국 특허 번호 제8,163,823호 및 미국 특허 출원 공개 번호 제2009/0203469호에 개시된 개질제를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 유동 향상 첨가물은 또한 몬타닉 산, 몬타닉 산의 에스테르 및 그 염, 비스-스테아로일에틸렌디아민(stearoylethylenediamine), 펜타에리스리톨 테트라스테아레이트와 같은 모노- 및 폴리알콜 에스테르, 쌍성이온 복합물, 및 말레산 무수물 변경 버전을 포함한 메탈로센-촉매된 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 왁스, 비스테아라미드와 같은 아미드 왁스 및 알킬렌 디아미드를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 특히 적절한 지방 아미드는 포화지방산 모노아미드(예를 들어, 라우라미드, 팔미타미드, 아라치다미드, 베헨아미드, 스테아라미드 및 12-하이드록시 스테아라미드); 불포화 지방산 모노아미드(예를 들어, 올레아미드, 에루카미드 및 리시놀레아미드); N-치환된 지방산 아미드(예를 들어, N-스테아릴 스테아라미드, N-베헨일 베헨아미드, N-스테아릴 베헨아미드, N-베헨일 스테아라미드, N-올레일 올레아미드, N-올레일 스테아라미드, N-스테아릴 올레아미드, N-스테아릴 에루카미드, 에루실 에루카미드 및 에루실 스테아라미드, N-올레일 팔미타미드, 메틸롤 아미드 (더 양호하게는, 메틸롤 스테아라미드, 메틸롤 베헨아미드); 포화지방산 비스-아미드(예를 들어, 메틸렌 비스-스테아라미드, 에틸렌 비스-스테아라미드, 에틸렌 비스-이소스테아라미드, 에틸렌 비스-히드록시스테아라미드, 에틸렌 비스-베헨아미드, 헥사메틸렌 비스-스테아라미드, 헥사메틸렌 비스-베헨아미드, 헥사메틸렌 비스-히드록시스테아라미드, N,N'-디스테아릴 아디파미드, 및 N,N'-디스테아릴 세바카미드); 불포화 지방산 비스-아미드(예를 들어, 에틸렌 비스-올레아미드, 헥사메틸렌 비스-올레아미드, N,N'-디올레일 아디파미드, N,N'-디올레일 세바카미드); 및 포화 및 불포화 지방산 테트라 아미드, 스테아릴 에루카미드, 에틸렌 비스-스테아라미드 및 에틸렌 비스 올레아미드를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 상업적으로 입수가능한 지방 아미드의 적절한 예는 켐투라 코포레이션(Chemtura Corporation)으로부터 상업적으로 입수 가능한 케마미드(KEMAMIDE) B (베헨아미드/아라치다미드), 케마미드(KEMAMIDE) W40 (N,N'-에틸렌비스스테아라미드), 케마미드(KEMAMIDE) P181 (올레일 팔미타미드), 케마미드(KEMAMIDE) S (스테아라미드), 케마미드(KEMAMIDE) U (올레아미드), 케마미드(KEMAMIDE) E (에루카미드), 케마미드(KEMAMIDE) O (올레아미드), 케마미드(KEMAMIDE) W45 (N,N'-에틸렌비스스테아라미드), 케나미드(KENAMIDE) W20 (N,N'-에틸렌비스올레아미드), 케마미드(KEMAMIDE) E180(스테아릴 에루카미드), 케마미드(KEMAMIDE) E221 (에루실 에루카미드), 케마미드(KEMAMIDE) S180(스테아릴 스테아라미드), 케마미드(KEMAMIDE) S221 (에루실 스테아라미드)와 같은 케마미드(KEMAMIDE) 지방산; 및 크로다 유니버설 엘티디(Croda Universal Ltd)로부터 상업적으로 입수가능한 크로다미드(CRODAMIDE) OR (올레아미드), 크로다미드(CRODAMIDE) ER (에루카미드), 크로다미드(CRODAMIDE) SR (스테레아미드), 크로다미드(CRODAMIDE) BR (베헨아미드), 크로다미드(CRODAMIDE) 203 (올레일 팔미타미드), 및 크로다미드(CRODAMIDE) 212 (스테아릴 에루카미드)와 같은 크로다미드(CRODAMIDE) 지방 아미드를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 중공 골프 공의 셸 층 및, 중간 및 외부 코어층은 또한 이오노머 폴리머와 같은 열가소성 물질 및 고-그리고 완전-중화 이오노머(HNP)로부터 형성될 수 있다. 전형적으로는 에틸렌계 이오노머인 HNP의 산 모이어티는 약 80% 초과 중화되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 약 90% 초과, 더욱 바람직하게는 약 100%이다. HNP는 또한, 산 그룹을 포함하는 경우 본 발명의 유기 지방산에 의해 통상적인 방식으로 또는 양쪽 모두에 의해 중화될 수 있는 제2 폴리머 구성요소와 혼합될 수 있다. 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있는 제2 폴리머 구성요소는 이오노머 코폴리머 및 터폴리머, 이오노머 전구체, 열가소성 물질, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리우레아, 열가소성 엘라스토머, 폴리부타디엔 고무, 발라타, 메탈로센-촉매된 폴리머(그래프트된 그리고 비그래프트된), 단일-사이트 폴리머, 고-결정질 산 폴리머, 양이온 이오노머 등을 포함하는 것이 바람직하다. HNP 폴리머는 전형적으로 약 20과 약 80 쇼어 D 사이의 재료 경도 및 약 3,000 내지 약 200,000 psi 사이의 굽힘 계수(flexural modulus)를 갖는다.

[0043] 바람직하게는, HNP는 유기산 코폴리머 또는 그 염으로 전체적으로 또는 부분적으로 중화되는 것이 바람직한 이오노머 및/또는 이의 산 전구체(acid precursor)이다. 산 코폴리머는 바람직하게는 에틸렌과 같은  $\alpha$ -올레핀, 아크릴 및 메타아크릴산과 같은  $C_{3-8}$   $\alpha, \beta$ -에틸렌성 불포화 카르복실산, 코폴리머이다. 이들은 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트와 같은 연화 모노머를 선택적으로 포함하고, 여기서, 알킬 그룹은 1 내지 8 카본 원자를 갖는다.

- [0044] 산 코폴리머는 E/X/Y 코폴리머로 표현될 수 있고, E는 에틸렌, X는  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 카프복실산, Y는 연화 코모노머이다. 바람직한 실시예에서, X는 아크릴 또는 메타크릴 산이고, Y는 C<sub>1-8</sub> 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다. X는 폴리머의 약 1 내지 약 35 질량퍼센트의 양으로 제공되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 폴리머의 약 5 내지 약 30 질량퍼센트, 더욱 바람직하게는 폴리머의 약 10 내지 약 20 질량퍼센트이다. Y는 폴리머의 약 0 내지 약 50 질량퍼센트의 양으로 제공되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 폴리머의 약 5 내지 약 25 질량퍼센트, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 20 질량퍼센트이다.
- [0045] 구체적인 산-함유 에틸렌 코폴리머는 에틸렌/아크릴 산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/이소-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/아크릴 산/이소-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/n-부틸 메타크릴레이트, 에틸렌/아크릴 산/메틸 메타크릴레이트, 에틸렌/아크릴 산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/메틸 메타크릴레이트, 및 에틸렌/아크릴 산/n-부틸 메타크릴레이트를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는 산-함유 에틸렌 코폴리머는 에틸렌/메타크릴 산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/아크릴 산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/아크릴 산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴 산/메틸 아크릴레이트, 및 에틸렌/아크릴 산/메틸 아크릴레이트 코폴리머를 포함한다. 더욱 바람직한 산-함유 에틸렌 코폴리머는, 에틸렌/(메쓰(meth)) 아크릴 산/n-부틸, 아크릴레이트, 에틸렌/(메쓰)아크릴 산/메틸 아크릴레이트, 및 에틸렌/(메쓰) 아크릴 산/메틸 아크릴레이트 코폴리머이다.
- [0046] 이오노머는 전형적으로 Li, Na, Mg, K, Ca, 또는 Zn과 같은 금속 양이온으로 중화된다. 그러나, 적절한 기재(base)와 함께 충분한 유기산 또는 유기산의 염을 산 코폴리머 또는 이오노머에 추가함으로써, 이오노머가 가공성을 잃지 않고 금속 양이온에 대해 더 큰 레벨로 중화될 수 있음이 발견되었다. 바람직하게는, 산 모이어티는 가공성을 잃지 않고 약 80% 초과, 바람직하게는 90 내지 100%, 더욱 바람직하게는 100% 중화된다. 이는 에틸렌  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 카프복실산 코폴리머를 예를 들어 유기산 또는 유기산의 염으로 용융-혼합하고, 모든 산 모이어티(산 코폴리머 및 유기산 내의 산 모이어티를 포함함)의 중화 레벨을 90% 초과(더 바람직하게는 100%)로 증가시키도록 양이온 소스의 충분한 양을 추가함으로써 달성될 수 있다.
- [0047] 유기산은 전형적으로 지방족, 모노-또는 멀티-기능(포화, 불포화 또는 멀티-불포화) 유기산이다. 또한, 이들 유기산의 염이 이용될 수 있다. 본원발명의 유기산의 염은 바륨, 리튬, 소듐, 아연, 비스무트, 크롬, 코발트, 구리, 포타슘, 스트론튬, 티타늄, 텅스텐, 마그네슘, 세슘, 철, 니켈, 실버, 알루미늄, 주석, 또는 칼슘, 지방산의 염, 특히 스테아릭, 베헤닉, 에루식, 올레익, 리놀레익 또는 이들의 이량체화 유도체를 포함한다. 본 발명의 유기산 및 염은 비-이주(non-migratory)(대기 온도 하에 폴리머의 표면으로 블룸(bloom)되지 않음) 및 비-휘발성(용융-혼합에 요구되는 온도에서 휘발되지 않음)인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 본 발명의 이오노머는 더 종래의 이오노머, 즉, 금속 양이온으로 부분적으로 중화된 이오노머일 수 있다. 산 코폴리머에서의 산의 일부(acid moiety)는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 납, 주석, 아연, 알루미늄, 또는 이의 혼합물과 같은 양이온에 의하여 약 1 내지 약 90%, 바람직하게는 적어도 약 20 내지 약 75%, 그리고 더 바람직하게는 약 40 내지 약 70% 중화되어 이오노머를 형성한다.
- [0049] 바람직한 열가소성 재료는 미국 특허 제7,591,742호에서 개시되며, 이의 전문은 본 명세서에 참조로서 통합된다.
- [0050] 또한, 열가소성 탄성중합체(TPE)는 열가소성 셸 또는 코어 층으로 사용될 수 있으며 및/또는 베이스 열경화성 고무와의 혼합에 의하여 셸 및/또는 코어 층, 또는 미경화 고무(uncured rubber)의 특성을 변화시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 TPE는 천연 또는 합성 발라타, 또는 고 트랜스-폴리이소프렌, 고 트랜스-폴리부타디엔, 또는 스티렌 에틸렌 부티다엔 스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 등과 같은 임의의 스타이렌 블락 코폴리머, 메탈로센 또는 에틸렌-옥텐 또는 에틸렌-부텐과 같은 다른 단일-부위 촉매 폴리올레핀, 또는 예를 들어 실리콘이 구비된 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 포함한다. 본 발명의 열경화성 고무와의 혼합에 적합한 다른 TPE는 폴리에테르 아마이드 코폴리머를 포함하는 것으로 알려진 PEBAX®, 폴리에테르 에스테르 코폴리머를 포함하는 것으로 알려진 HYTREL®, 열가소성 우레탄, 그리고 스타이렌 블락 코폴리머 탄성중합체를 포함하는 것으로 알려진 KRATON®를 포함한다. 또한, 상기 임의의 TPE 또는 TPU는 말레산 또는 말레산 무수물을 포함하는 그래프팅에 적합한 기능성을 포함할 수 있다.
- [0051] 또한, 추가적인 폴리머는 셸 및 코어 층을 위한 베이스 고무로 선택적으로 통합될 수 있다. 예시는 코어 리그라인드, 열가소성 가황물(thermoplastic vulcanizate), 코폴리메릭 이오노머, 터폴리메릭 이오노머, 폴리카르보



네이트, 폴리아미드, 코폴리메릭 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐 알콜, 아크릴로니트릴-부티다엔-스티렌 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리페닐렌 에테르, 충격-개질된 폴리페닐렌 에테르, 고 충격 폴리스티렌, 디알릴 프탈레이트 폴리머, 스티렌-아크릴로니트릴 폴리머 (SAN)(올레핀-개질된 SAN 및 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴로니트릴 폴리머 포함), 스티렌-말레산 무수물 코폴리머, 스티레닉 코폴리머, 관능화 스티레닉 코폴리머, 관능화 스티레닉 터폴리머, 스티레닉 터폴리머, 셀룰로스 폴리머, 액체 결정 폴리머, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 폴리우레아, 및 폴리실록산과 같은 열경화성 탄성중합체 또는 이러한 종의 임의의 메탈로센-촉매화된 폴리머를 포함할 수 있지만 이에 한정되지는 않는다.

[0052] 또한, 본 발명의 범주 내에서 조성물의 추가적인 폴리메릭 재료로 사용되기에 적합한 폴리아미드는 다음에 의하여 획득된 수지를 포함한다: (1) (a) 옥살산, 아디프산, 세바스산, 테레프탈산, 이소프탈산, 또는 1,4-시클로헥산디카르복실산과 같은 디카르복실산과 (b) 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 또는 데카메틸렌디아민과 같은 디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 또는 m-크실릴렌디아민의 중축합; (2)  $\epsilon$ -카프로락탐 또는  $\omega$ -라우로락탐과 같은 시클릭 락탐의 고리-열림 중합; (3) 6-아미노카프로산, 9-아미노노나노익 산, 11-아미노운데카노익 산, 또는 12-아미노도데카노익 산과 같은 아미노카르복실산 산의 중축합; 또는 (4) 시클릭 락탐의 디카르복실산 및 디아민과의 공중합. 적합한 폴리아미드의 구체적 예는 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 11, 나일론 12, 공중합 나일론, 나일론 MXD6, 및 나일론 46을 포함한다.

[0053] 셀 층의 중공 내부는 약 0.1 인치 내지 약 1.1 인치, 바람직하게는 약 0.2 인치 내지 약 0.9 인치, 더 바람직하게는 약 0.25 인치 내지 약 0.75 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.3 인치 내지 약 0.5 인치의 직경을 가진다. 바람직한 일 실시예에서, 셀 층의 중공 내부는 0.5 인치 초과와 직경을 가진다. 셀 층은 0.01 인치부터 약 0.4 인치까지의 범위를 갖는 두께를 가진다. 셀 층이 비교적 두꺼운 것이 바람직할 때, 셀 층 두께는 약 0.125 인치 내지 약 0.375 인치, 바람직하게는 약 0.2 인치 내지 약 0.3125 인치, 더 바람직하게는 약 0.25 인치 내지 약 0.3 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.26 인치 내지 약 0.275 인치이다. 셀 층이 비교적 얇은 것이 바람직할 때, 셀 층 두께는 약 0.01 인치 내지 약 0.1 인치, 바람직하게는 약 0.02 인치 내지 약 0.075 인치, 더 바람직하게는 약 0.025 인치 내지 약 0.04 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.03 인치 내지 약 0.035 인치이다. 셀 층이 비교적 얇고 열가소성 재료로부터 형성될 때, TP 재료는 추가적인 코어 및/또는 커버 층의 차후 물딩에 의한 층의 용해를 방지하기 위하여 내열성 재료로 선택 (또는 내열성 TP 재료와 혼합)되는 것이 바람직하다.

[0054] 중공 내부의 치수를 고려하여, 본 발명의 중공 코어(셀 층, 셀 층 및 외부 코어 층(들))는 약 0.75 인치 내지 약 1.58 인치, 바람직하게는 약 1.0 인치 내지 약 1.57 인치, 더 바람직하게는 약 1.3 인치 내지 약 1.56 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 1.4 인치 내지 약 1.55 인치의 외부 직경을 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 일 실시예에서, 셀 층은 약 0.75 인치, 1.0 인치, 1.20 인치, 또는 1.30 인치의 외부 직경, 가장 바람직하게는 0.75 인치 또는 1.0 인치의 외부 직경을 가진다. 대안적 실시예에서, 외부 코어 층은 약 1.30 인치 내지 약 1.62 인치, 바람직하게는 1.4 인치 내지 약 1.6 인치, 그리고 더 바람직하게는 약 1.5 인치 내지 약 1.59 인치의 외부 직경(전체 중공 코어, 셀 층 및 외부 코어 층)을 가져야 한다. 바람직한 실시예에서, 외부 코어 층은 약 1.51 인치, 1.53 인치, 또는 가장 바람직하게는 1.550 인치의 외부 직경을 가진다.

[0055] 내부 및 외부 커버 층은 약 0.010 내지 0.080 인치, 더 바람직하게는 약 0.015 내지 0.060 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.020 내지 0.040 인치의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 대안적으로, 내부 및 외부 커버 층은 약 0.015 인치 내지 약 0.055 인치, 더 바람직하게는 약 0.02 인치 내지 약 0.04 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.025 인치 내지 약 0.035 인치의 두께를 가진다. 내부 커버 층은, 존재하는 경우, 약 60 쇼어 D 이상의, 더 바람직하게는 약 65 쇼어 D 이상의, 그리고 가장 바람직하게는 약 70 쇼어 D 이상의 경도를 갖는 것이 바람직하다. 일 실시예에서는 외부 커버 층이 내부 커버 층보다 경질이지만, 내부 커버 층은 외부 커버 층보다 더 경질인 것이 바람직하다. 외부 커버 층은 약 60 쇼어 D 이하의, 더 바람직하게는 약 55 쇼어 D 이하의, 그리고 가장 바람직하게는 약 50 쇼어 D 이하의 경도를 갖는 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명의 셀 및 외부 코어 층의 형성은 전문이 본 명세서에 참조로서 통합되는 미국 특허 제5,480,155호; 제6,315,683호, 및 제8,262,508호에서 개시된 바와 같이 다양한 방법으로 달성될 수 있다.

[0057] 바람직한 실시예에서, 본 발명의 골프 공은 중공 코어를 포함한다. 상기된 바와 같이, 중공 코어는 제1 열경화성 고무 조성물로부터 형성된 구형 내부 코어 셀 층을 포함한다. 셀 층은 외부 표면, 내부 표면, 및 내경을 가져 중공 중심 또는 내부를 형성한다. 이러한 실시예에서, 중공 코어를 완성하기 위하여 단일 열가소성 외부 코어 층은 셀 층 주위에 배치된다. 단일 커버 또는, 바람직하게는 내부 커버 층은 외부 코어 층 주변에

형성된다. 내부 커버 층이 존재할 때, 외부 커버 층은 내부 커버 층에 걸쳐 형성된다. 가장 바람직하게, 내부 커버는 이오노머 재료로부터 형성되고 외부 커버 층은 폴리우레탄 재료로부터 형성되며, 외부 커버 층은 내부 커버층의 경도보다 작은 경도를 갖는다. 내부 커버는 약 60 쇼어 D 초과의 경도를 갖고 외부 커버 층은 약 60 쇼어 D 미만의 경도를 갖는 것이 바람직하다.

[0058] 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1 인치, 바람직하게는 약 0.25 내지 1.0 인치, 더 바람직하게는 약 0.25 내지 0.75 인치, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 0.5 인치의 직경을 가진다. 이러한 실시예에서, 셸 층은 이의 내부 표면 경도보다 약 3 내지 25 쇼어 C 만큼 큰 표면 경도를 가져 제1 경도 구배를 형성한다.

[0059] 열가소성 외부 코어 층은 제2 경도 구배를 가진다. 셸 층은 약 55 쇼어 C 초과의 표면 경도를 가진다. 구형 내부 코어 셸 층은 125 ft/s의 도입 속도에서 측정되었을 때 약 0.750 미만 반발 계수(COR)를 가진다. COR은 약 0.700 미만, 더 바람직하게는 약 0.500 내지 0.700, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.600 내지 0.700인 것이 바람직하다. 전체 코어(중공 코어 및 임의의 외부 코어 층의 조합)는 125 ft/s의 도입 속도에서 측정되었을 때 내부 코어 셸 층의 COR보다 약 5% 초과로, 더 바람직하게는 약 10 내지 50%, 그리고 가장 바람직하게는 약 15 내지 30%만큼 더 큰 COR을 가진다.

[0060] 대안적 실시예에서, 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 '제로 경도 구배'를 가진다. 제로 경도 구배는 통상적으로 약 0 쇼어 C (본원에서  $\pm 2$  쇼어 C로 정의됨)이다. 또한, 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 바람직하게는 약 1 내지 10 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 2 내지 8 쇼어 C, 그리고 가장 바람직하게는 약 2 내지 5 쇼어 C의 '임의의 경도 구배'를 가질 수 있다. 또한, 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 바람직하게는 약 1 내지 10 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 2 내지 8 쇼어 C, 그리고 가장 바람직하게는 약 2 내지 5 쇼어 C의 '양의 경도 구배'를 가질 수 있다.

[0061] 골프 공은 제1 부피를 가지고 중공 중심은 제2 부피를 가진다. 중공 중심의 부피는 골프 공 부피의 약 2% 내지 30%, 더 바람직하게는 골프 공 부피의 약 5% 내지 25%, 그리고 가장 바람직하게는 골프 공 부피의 약 10% 내지 20%이다.

[0062] 도 1a 및 1b를 참조하면, TS/TP 중공 코어 골프 공의 2개의 상이한 실시예가 개시되어 있다. 도 1a는 중공 코어, 이오노머 내부 커버 층, 및 폴리우레탄 외부 커버 층을 갖는 골프 공의 경도 프로파일을 도시한다. 열경화성 셸 층은 약 0.375 인치의 두께와 약 1.0 인치의 외부 직경을 갖고, 구형 중공 내부는 약 0.25 인치의 직경을 가진다. 열경화성 셸 층은 이의 두께에 걸쳐 약 12의 '양의 경도 구배'를 가진다. 열가소성 HNP 외부 코어 층은 약 0.275 인치의 두께와 약 1.55 인치의 외부 직경을 가진다. 열가소성 HNP 외부 코어 층은 이의 두께에 걸쳐 '제로 경도 구배'를 가진다. 내부 커버 층은 약 0.035 인치의 두께를 가지고 외부 커버 층은 약 0.03 인치의 두께를 가진다. 도 1b는 중공 코어, 이오노머 내부 커버 층, 및 폴리우레탄 외부 커버 층을 갖는 다른 골프 공의 경도 프로파일을 도시한다. 열경화성 셸 층은 약 0.3125 인치의 두께와 약 0.75 인치의 외부 직경을 가지며, 구형 중공 내부는 약 0.125 인치의 직경을 가진다. 열경화성 셸 층은 이의 두께에 걸쳐 약 12의 '양의 경도 구배'를 가진다. 열가소성 HNP 외부 코어 층은 약 0.39 인치의 두께와 약 1.53 인치의 외부 직경을 가진다. 열가소성 HNP 외부 코어 층은 이의 두께에 걸쳐 '제로 경도 구배'를 가진다. 내부 커버 층은 약 0.045 인치의 두께를 가지고 외부 커버 층은 약 0.03 인치의 두께를 가진다.

[0063] 본 발명의 다른 실시예에서, 중공 코어는 셸 층과 열가소성 외부 코어 층 사이에 배치된 열가소성 중간 코어 층을 더 포함한다. 다른 실시예에서, 중공 코어는 셸 층과 외부 코어 층 사이에 배치된 열경화성 중간 코어 층을 더 포함한다. 중간 코어 층은 셸 층을 형성하는데 사용되는 열경화성 고무 조성물과 동일하거나 상이할 수 있는 열경화성 고무 조성물로 형성된다. 바람직하게는, 중공 중심은 약 0.51 내지 1.1인치의 직경을 가지며, 셸 층은 약 55 쇼어 C보다 큰 표면 경도를 갖는다.

[0064] 본 발명의 골프 공은 그 내부에 구형 중공부를 포함하는 셸 층으로부터 형성되는 중공 코어를 포함한다. 구형 내부 코어 셸 층은 열가소성 조성물, 바람직하게는 통상적인 이오노머 또는 완전히 중화된 이오노머로 형성된다. 셸 층은 외부 표면, 내부 표면 및 중공 중심의 직경을 한정하는 내경을 갖는다. 단일 열경화성 외부 코어 층이 셸 층 위에 형성되고 열경화성 고무 조성물을 포함한다. 열가소성 셸 층과 열경화성 외부 코어 층의 조합은 TP/TS 중공 코어를 형성한다. 일반적으로, 내부 코어 층 및 외부 코어 층은 열경화성 외부 코어 층 위에 형성된다. 바람직한 실시예에서, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함하고, 외부 코어는 폴리우레아, 더 바람직하게는 폴리우레탄을 포함한다. 외부 커버는 내부 커버 층보다 더 경질일 수 있지만, 바람직하게는 내부 커버 층보다 더 연성이다.



- [0065] 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1인치, 바람직하게는 약 0.25 내지 1.0인치, 더 바람직하게는 약 0.25 내지 0.75인치, 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 0.5인치의 직경을 갖는다. 열가소성 셀 층의 표면 경도는 바람직하게는 셀 층의 내부 표면의 경도보다 약 1 내지 5 쇼어 C만큼 커서 제1 경도 구배를 형성한다. 열경화성 외부 코어 층은 제2 경도 구배를 가지며, 이것은 열가소성 셀 층의 경도 구배보다 크다. 대안적인 실시예에서, 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 '제로 경도 구배'를 갖는다. 제로 경도 구배는 일반적으로 약 0 쇼어 C이다(본원에서는  $\pm 2$  쇼어 C로 정의됨). 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 '음의 경도 구배'를 가지며, 바람직하게는 약 3 내지 25 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 5 내지 20 쇼어 C, 가장 바람직하게는 약 8 내지 15 쇼어 C이다. 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 '양의 경도 구배'를 가지며, 바람직하게는 약 3 내지 25 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 5 내지 20 쇼어 C, 가장 바람직하게는 약 8 내지 15 쇼어 C이다.
- [0066] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, TP/TS 중공 코어 골프 공의 2가지 상이한 실시예들이 도시되어 있다. 도 2a는 중공 코어, 이오노머 내부 커버 층 및 폴리우레탄 외부 코어 층을 가지는 골프 공의 경도 프로파일을 도시한다. 열가소성 셀 층은 약 0.375인치의 두께와, 약 1.0인치의 외경을 가지며, 구형 중공 내부는 약 0.25인치의 직경을 갖는다. 열가소성 셀 층은 그 두께를 가로질러 '제로 경도 구배'를 갖는다. 열경화성 외부 코어 층은 약 0.275인치의 두께 및 약 1.55인치의 외경을 갖는다. 열경화성 외부 코어 층은 그 두께를 가로질러 '제로 경도 구배'를 갖는다. 내부 커버 층은 약 0.035인치의 두께를 가지며, 외부 커버 층은 약 0.03인치의 두께를 갖는다. 도 2b는 중공 코어, 이오노머 내부 커버 층 및 폴리우레탄 외부 커버 층을 갖는 다른 골프 공을 위한 경도 프로파일을 도시한다. 열가소성 셀 층은 약 0.3125인치의 두께 및 약 0.75인치의 외경을 가지며, 구형 중공 내부는 약 0.125인치의 직경을 갖는다. 열가소성 셀 층은 그 두께를 가로질러 '제로 경도 구배'를 갖는다. 열경화성 외부 코어 층은 약 0.39인치의 두께 및 약 1.53인치의 외경을 갖는다. 열경화성 외부 코어 층은 그 두께를 가로질러 약 27 쇼어 C의 '양의 경도 구배'를 갖는다. 내부 커버 층은 약 0.045인치의 두께를 갖고 외부 커버 층은 약 0.03인치의 두께를 갖는다.
- [0067] 본 발명의 다른 실시예에서, 중공 코어는 셀 층과 열경화성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열가소성 중간 코어 층을 더 포함한다. 열가소성 중간 코어 층은 셀 층의 열가소성 재료와 동일하거나 상이한 열가소성 재료로 형성될 수 있다. 또다른 실시예에서, 중공 코어는 열가소성 셀 층과 열경화성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열경화성 중간 코어 층을 더 포함한다. 중간 코어 층은 열경화성 외부 코어 층을 형성하는데 사용되는 열경화성 고무 조성물과 동일하거나 상이한 열경화성 고무 조성물로 형성될 수 있다. 이들 실시예에서, 중공 중심은 바람직하게는 약 0.15 내지 1.1인치의 직경을 가지며, 열가소성 셀 층은 제1 경도 구배, 바람직하게는 '양의 경도 구배'를 갖도록 내부 표면 경도보다 약 1 내지 5 쇼어 C만큼 큰 표면 경도를 가지며, 열경화성 외부 코어 층 또는 열경화성 중간 코어 층은 제2 경도 구배를 갖는다.
- [0068] 본 발명의 골프 공은 내부에 구형 중공부를 포함하는 셀 층으로 형성되는 중공 코어를 포함한다. 구형 내부 코어 셀 층은 열가소성 조성물로 형성되고, 바람직하게는 통상적인 이오노머 또는 완전 중화된 이오노머로 형성된다. 셀 층은 중공 중심의 치수를 정의하는 외부 표면, 내부 표면 및 내경을 갖는다. 단일 열가소성 외부 코어 층은 셀 층 위로 형성되고, 바람직하게는 이오노머 조성물을 포함한다. 열가소성 셀 층과 열가소성 외부 코어 층의 조합은 TP/TP 중공 코어를 형성한다. 일반적으로, 내부 커버 층과 외부 커버 층은 열가소성 외부 코어 층 위에 형성된다. 바람직한 실시예에서, 내부 커버는 이오노머 재료를 포함하고, 외부 커버는 폴리우레아, 또는 더 바람직하게는 폴리우레탄을 포함한다. 외부 커버는 바람직하게는 내부 커버 층보다 더 연성이다.
- [0069] 중공 중심은 약 0.15 내지 1.1인치, 바람직하게는 약 0.25 내지 1.0인치, 더 바람직하게는 약 0.25 내지 0.75인치, 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 0.5인치의 직경을 갖는다. 열가소성 셀 층의 표면 경도는 바람직하게는 경도 구배를 형성하도록 셀 층의 내부 표면의 경도보다 약 0 내지 5 쇼어 C만큼 크다. 열가소성 외부 코어 층은 또한 열가소성 셀 층의 경도 구배와 동일하거나 그보다 큰 경도 구배를 갖는다. 대안적인 실시예에서, 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 '제로 경도 구배'를 갖는다. 제로 경도 구배는 일반적으로 약 0 쇼어 C이다(본원에서는  $\pm 2$  쇼어 C로 정의됨). 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 '음의 경도 구배', 바람직하게는 약 1 내지 10 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 2 내지 8 쇼어 C, 가장 바람직하게는 약 3 내지 5 쇼어 C를 가질 수 있다. 열가소성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 '양의 경도 구배', 바람직하게는 약 1 내지 10 쇼어 C, 더 바람직하게는 약 2 내지 8 쇼어 C, 가장 바람직하게는 약 3 내지 5 쇼어 C를 가질 수 있다.
- [0070] 골프 공은 제1 체적을 가지며, 중공 중심은 제2 체적을 갖는다. 중공 중심의 체적은 골프 공 체적의 약 2% 내지 30%, 더 바람직하게는 약 5 % 내지 25%, 가장 바람직하게는 약 10% 내지 20%이다.
- [0071] 열가소성 내부 코어 셀 층은 125ft/s의 도입 속도에서 측정될 때 약 0.750보다 작은 COR를 갖는다. 바람직하게

는, COR은 약 0.700, 더 바람직하게는 약 0.500 내지 0.700, 가장 바람직하게는 약 0.600 내지 0.700이다. 전체적인 중공 코어(열가소성 셸 층과 열가소성 외부 코어 층의 조합)는 125ft/s의 도입 속도에서 측정될 때 내부 코어 셸 층의 COR보다 약 5%를 초과하여, 더 바람직하게는 약 10 내지 50%, 가장 바람직하게는 약 15 내지 30% 만큼 높은 COR을 갖는다.

[0072] 도 3a 내지 도 3b를 참조하면, TP/TP 중공 코어 골프 공의 2개의 상이한 실시예들이 개시되어 있다. 도 3a는 중공 코어, 이오노머 내부 코어 층 및 폴리우레탄 외부 코어 층을 갖는 골프 공을 위한 경도 프로파일을 도시한다. 열가소성 셸 층은 약 0.375인치의 두께 및 약 1.0인치의 외경을 가지며, 구형 중공 내부는 약 0.25인치의 직경을 갖는다. 열가소성 외부 코어 층은 약 0.275인치의 두께 및 약 1.55인치의 외경을 갖는다. 내부 커버 층은 약 0.035인치의 두께 및 약 0.03인치의 두께를 갖는다. 열가소성 셸 층과 열가소성 외부 코어 층은 모두 그들 각각의 두께를 가로질러 '제로 경도 구배'를 갖는다. 도 3b는 중공 코어, 이오노머 내부 커버 층 및 폴리우레탄 외부 커버 층을 갖는 다른 골프 공을 위한 경도 프로파일을 도시한다. 열가소성 셸 층은 약 0.3125인치의 두께 및 약 0.75인치의 외경을 가지며, 구형 중공 내부는 약 0.125인치의 직경을 갖는다. 열가소성 외부 코어 층은 약 0.39인치의 두께와 약 1.53인치의 외경을 갖는다. 내부 코어 층은 약 0.045인치의 두께를 가지며, 외부 코어 층은 약 0.03인치의 두께를 갖는다. 열가소성 셸 층과 열가소성 외부 코어 층은 모두 그들 각각의 두께를 가로질러 '제로 경도 구배'를 갖는다.

[0073] 본 발명의 다른 실시예에서, 중공 코어는 열가소성 셸 층과 열가소성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열가소성 중간 코어 층을 더 포함한다. 또 다른 실시예에서, 중공 코어는 열가소성 셸 층과 열가소성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열경화성 중간 코어 층을 더 포함한다. 중간 코어 층은 바람직하게는 열경화성 고무 조성물로 형성된다. 이들 실시예에서, 중공 중심은 바람직하게는 약 0.15 내지 1.1인치의 직경을 가지며, 열가소성 셸 층은 경도 구배, 바람직하게는 '양의 경도 구배'를 형성하기 위해 약 1 내지 10 쇼어 C만큼 내부 표면보다 큰 표면 경도를 갖는다. 열가소성 외부 코어 층은 바람직하게는 열가소성 셸 층 또는 중간 층의 경도 구배와 상이한 경도 구배를 갖는다.

[0074] 바람직한 실시예에서, 본 발명의 골프 공은 중공 코어를 포함한다. 중공 코어는 그 내부에 구형 중공부를 내장하는 구형 내부 코어 셸 층으로부터 형성된다. 셸 층은 열경화성 고무 조성물로부터 형성되고 외부 표면, 내부 표면 및 중공 중심의 치수를 결정하는 내경을 가진다. 이 실시예에서, 단일 외부 코어 층이 중공의 골프 공 코어를 형성하기 위해 셸 층 주위에 형성된다. 외부 코어 층은 또한 열경화성 재료, 셸 층과 같은 고무 조성물일 수 있으나, 바람직하게는 다른 열경화성 고무 조성물로부터 형성된다. 단일 커버 층 또는 다중 커버 층이 TS/TS 중공 코어 위로 형성된다. 바람직하게는, 내부 커버 층과 외부 커버 층은 외부 코어 층 위로 형성된다. 일 실시예에서, 내부 코어는 이오노머 재료를 포함하고 외부 커버 층은 폴리우레아 또는, 바람직하게는 폴리우레탄을 포함한다. 외부 커버 층은 일반적으로 내부 커버 층보다 더 연성으로, 예를 들어 내부 커버가 대략 60 쇼어 D 보다 큰 경도를 가질 때 외부 커버 층은 대략 60 쇼어 D 보다 작은 경도를 가진다.

[0075] 상기 실시예에서, 중공 중심은 바람직하게 대략 0.51 내지 1.1인치(약 1.3 내지 2.8cm)의 직경을 가진다. 셸 층의 표면 경도는 제1 경도 구배를 형성하기 위하여 바람직하게 셸 층의 내부 표면의 경도보다 대략 3 내지 25 쇼어 C 만큼 더 크다. 바람직한 실시예에서, 열경화성 외부 코어 층은 열경화성 셸 층의 경도 구배와 다른 경도 구배를 가진다. 가장 바람직하게는, 셸 층은 대략 55 쇼어 C 보다 큰 표면 경도를 가진다.

[0076] 열경화성 내부 코어 셸 층은 125ft/s(약 38.1m/s)의 도입 속도에서 측정할 때, 대략 0.750 보다 작은 반발 계수(COR)를 가진다. 바람직하게는 반발 계수는 대략 0.700 보다 작고, 더 바람직하게는 대략 0.500 내지 0.700이며, 그리고 가장 바람직하게는 대략 0.600 내지 0.700이다. 전체 중공 코어(열경화성 셸 층과 열경화성 외부 코어 층의 조합)는 125ft/s(약 38.1m/s)의 도입 속도에서 측정할 때, 내부 코어 셸 층보다 대략 5% 더 큰, 더 바람직하게는 대략 10 내지 50% 더 큰, 그리고 가장 바람직하게는 대략 15 내지 30% 더 큰 반발 계수를 가진다.

[0077] 대체예에서, 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 "제로 경도 구배"이다. 제로 경도 구배는 일반적으로 대략 0 쇼어 C(본원에서  $\pm 2$  쇼어 C로 정의됨)이다. 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 "음의 경도 구배"일 수 있고, 바람직하게는 대략 3 내지 25 쇼어 C, 더 바람직하게는 대략 5 내지 20 쇼어 C, 그리고 가장 바람직하게는 대략 8 내지 15 쇼어 C 일 수 있다. 열경화성 외부 코어 층의 경도 구배는 또한 "양의 경도 구배"일 수 있고, 바람직하게는 대략 3 내지 25 쇼어 C, 더 바람직하게는 대략 5 내지 20 쇼어 C, 그리고 가장 바람직하게는 대략 8 내지 15 쇼어 C 일 수 있다.

[0078] 골프 공은 제1 체적을 갖고 중공 중심은 제2 체적을 가진다. 중공 중심의 체적은 골프 공 체적의 대략 2% 내지 30%이고, 더 바람직하게는 골프 공 체적의 대략 5% 내지 25%, 그리고 가장 바람직하게는 골프 공 체적의 대략

10% 내지 20%이다.

[0079] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 중공 중심은 열경화성 셸 층과 열경화성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열가소성 중간 코어 층을 더 포함한다. 또 다른 실시예에서, 중공 중심은 열경화성 셸 층과 열경화성 외부 코어 층 사이에 배치되는 열경화성 중간 코어 층을 더 포함한다. 중간 코어 층은 열경화성 셸 층 또는 열경화성 외부 코어 층을 형성하는데 이용되는 열경화성 고무 조성과 같거나 다른 열경화성 고무 조성으로부터 형성될 수 있다. 이러한 실시예에서, 중공 중심은 바람직하게 대략 0.15 내지 1.1인치(약 0.38 내지 2.79cm)의 직경을 가지고, 셸 층은 경도 구배, 바람직하게는 "양의 경도 구배"를 형성하기 위하여 내부 표면 경도보다 대략 10 내지 25 쇼어 C 더 큰 표면 경도를 가진다. 열경화성 외부 코어 층은 바람직하게는 셸 층 또는 중간 층의 경도 구배와 상이한 경도 구배를 갖는다.

[0080] 본 발명의 중공 코어는 적어도 하나의 커버 층으로 덮인다. 내부 커버 층과 같은 중간 층은 선택적으로 중공 코어를 중심으로 배치될 수 있고, 커버 층이 외부 커버 층으로서 중간 층 주위에 형성될 수 있다. 본원에서 개시된 모든 열가소성 재료가 본 발명의 내부 커버 층 또는 외부 커버 층에 적절할 수 있지만, 바람직한 실시예에서 최외측 커버는 캐스터블(castable) 폴리우레아 또는 캐스터블 폴리우레탄; 캐스터블 하이브리드 폴리우레탄/폴리우레아; 그리고 캐스터블 하이브리드 폴리우레아/폴리우레탄으로부터 형성된다. 적절한 폴리우레탄은 미국 특허 제5,334,673호 및 제6,506,851호에서 개시된 것들을 포함한다. 적절한 폴리우레아는 미국 특허 제5,484,870호 및 제6,835,794호에서 개시된 것들을 포함한다. 이러한 특허들은 본원에서 참조된다.

[0081] 다른 적절한 폴리우레탄 조성은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 및 적어도 하나의 경화제의 반응 제품을 포함한다. 경화제는 예를 들어, 하나 이상의 폴리아민, 하나 이상의 폴리올, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 하나 이상의 폴리올과 결합되어 프리폴리머를 형성할 수 있고, 이후 적어도 하나의 경화제와 함께 결합된다. 따라서, 본 명세서에 개시된 폴리올은 폴리우레탄 재료의 하나 또는 양자 모두에 사용되기에, 즉, 프리폴리머의 일부로서 그리고 경화제에 사용되기 적절하다. 보다 적절한 폴리우레탄은 그 내용이 본 명세서에 참조로 통합된 미국 특허 제7,331,878호에 개시된다.

[0082] 해당 기술 분야의 숙련자에게 입수 가능한 임의의 폴리이소시아네이트는 본 발명에 따르는 사용에 적절하다. 예시적인 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI); 폴리머릭 MDI; 카보다이미드-모디파이드(modified) 리퀴드 MDI; 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트( $H_{12}$ MDI); p-페닐렌 디이소시아네이트(PPDI); m-페닐렌 디이소시아네이트(MPDI); 톨루엔 디이소시아네이트(TDI); 3,3'-디메틸-4,4'-바이페닐렌 디이소시아네이트; 이소포론디이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI); 나프탈렌 디이소시아네이트; 크실렌 디이소시아네이트; p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트; m-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트; 에틸렌 디이소시아네이트; 프로필렌-1,2-디이소시아네이트; 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트; 시클로헥실 디이소시아네이트; 도데칸-1,12-디이소시아네이트; 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트; 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트; 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트; 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산; 메틸 시클로헥실렌 디이소시아네이트; HDI의 트리이소시아네이트; 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산 디이소시아네이트의 트리이소시아네이트; 테트라센 디이소시아네이트; 나프탈렌 디이소시아네이트; 안트라센 디이소시아네이트; 톨루엔 디이소시아네이트의 이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 우레트디온, 및 그 혼성물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 하나 초과와 이소시아네이트 그룹, 예를 들어, 디-이소시아네이트, 트리-이소시아네이트 및 테트라-이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트는 해당 기술 분야의 숙련자에게 공지된다. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트는 MDI, PPDI, TDI 또는 그 혼합물을 포함하고, 더 바람직하게는 폴리이소시아네이트는 MDI를 포함한다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, MDI라는 용어는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리머릭 MDI, 카보다이미드-모디파이드 리퀴드 MDI, 및 그 혼합물을 포함함을 알 수 있고, 추가로, 사용된 디이소시아네이트는 "로우 프리 모노머(low free monomer)"일 수 있고, 해당 기술 분야의 숙련자들에 의해 "프리" 이소시아네이트 모노머 그룹의 낮은 레벨, 전형적으로 약 0.1% 프리 모노머 이소시아네이트 그룹 미만을 갖는 것을 알 수 있다. "로우 프리 모노머" 디이소시아네이트의 예는 로우 프리 모노머 MDI, 로우 프리 모노머 TDI 및 로우 프리 모노머 PPDI를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 약 14% 보다 작은 미반응 NCO 그룹을 가져야 한다. 바람직하게는, 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 약 8.0% 보다 크지 않은 NCO, 보다 바람직하게는 약 7.8% 보다 크지 않은 NCO, 가장 바람직하게는 약 7.5% 보다 크지 않은 NCO를 가지며, 통상적으로 사용되는 약 7.2 또는 7.0, 또는 6.5%의 NCO 수준이다.

[0083] 해당 기술 분야의 숙련자에게 입수 가능한 임의의 폴리올은 본 발명에 따르는 사용에 적절하다. 예시적인 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 하이드록시-종결(terminated) 폴리부타디엔(부분/전체로 수소화된 유도체를 포함함),

폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직한 일 실시예에서, 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 예들은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (PTMEG), 폴리에틸렌 프로필렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 그 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 하이드로카본 체인은 포화 또는 비포화 결합 그리고 치환 또는 비치환 아로마틱(aromatic) 및 시클릭(cyclic) 그룹을 가질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리올은 PTMEG를 포함하고 있다.

[0084] 다른 실시예에서, 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 재료에 포함된다. 적절한 폴리에스테르 폴리올은 폴리에틸렌 아디페이트 글리콜; 폴리부틸렌 아디페이트 글리콜; 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트 글리콜; o-프탈레이트-1,6-헥산디올; 폴리(헥사메틸렌 아디페이트) 글리콜; 및 그 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 하이드로카본 체인은 포화 또는 비포화 결합, 또는 치환 또는 비치환 아로마틱 및 시클릭 그룹을 가질 수 있다.

[0085] 다른 실시예에서, 폴리카프로락톤 폴리올은 본 발명의 재료에 포함된다. 적절한 폴리카프로락톤 폴리올은 1,6-헥산디올-개시(initiated) 폴리카프로락톤, 디에틸렌 글리콜 개시 폴리카프로락톤, 트리메틸렌 프로판 개시 폴리카프로락톤, 네오펜틸 글리콜 개시 폴리카프로락톤, 1,4-부타네디올-개시 폴리카프로락톤 및 그 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 하이드로카본 체인은 포화 또는 비포화 결합, 또는 치환 또는 비치환 아로마틱 및 시클릭 그룹을 가질 수 있다.

[0086] 또 다른 실시예에서, 폴리카보네이트 폴리올은 본 발명의 폴리우레탄 재료에 포함된다. 적절한 폴리카보네이트는 폴리프탈레이트 카보네이트 및 폴리(헥사메틸렌 카보네이트)글리콜을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 하이드로카본 체인은 포화 또는 비포화 결합부, 또는 치환 또는 비치환 아로마틱 또는 시클릭 그룹을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 폴리올의 분자량은 약 200 내지 약 4000이다.

[0087] 또한, 폴리아민 큐러티브(curative)는 본 발명의 폴리우레탄 조성에 사용되기에 적절하고, 리실턴트 볼(resultant ball)의 절단, 전단 및 충격 저항을 개선한다. 양호한 폴리아민 큐러티브는 3,5-디메틸시오-2,4-톨루엔디아민 및 그의 이소머; 3,5-디에틸톨루엔-2,6-디아민과 같은 3,5-디에틸톨루엔-2,4-디아민 및 그의 이소머; 4,4'-비스-(sec-부틸아미노)-디페닐메탄; 1,4-비스-(sec-부틸아미노)-벤젠, 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린); 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린); 폴리테트라메틸렌옥사이드-디-p-아미노벤조에이트; N,N'-디알킬디아미노 디페닐 메탄; p,p'-메틸렌 디아닐린; m-페닐린이다민; 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린); 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디에틸아닐린); 4,4'-메틸렌-비스-(2,3-디클로로아닐린); 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디메틸 디페닐메탄; 2,2',3,3'-테트라클로로 디아미노 디페닐메탄; 트리메틸렌 글리콜 디(di)-p-아미노벤조에이트; 및 그 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 본 발명의 경화제는 엘에이 에배턴 루지(Baton Rouge, LA)에 소재한 알버말(Albermarle) 코퍼레이션으로부터 상업적으로 입수가 가능한 에싸큐어(ETHACURE)®300와 같은 3,5-디메틸시오-2,4-톨루엔디아민 및 그 이소머를 포함한다. 일차 및 이차 아민 모두를 포함하는 적절한 폴리아민 큐러티브는 약 64 내지 약 2000 범위의 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

[0088] 디올, 트리올, 테트라올 또는 하이드록시-종결 큐러티브 중 적어도 하나는 상술한 폴리우레탄 조성에 추가될 수 있다. 적절한 디올, 트리올 및 테트라올 그룹은 에틸렌 글리콜; 디에틸렌 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 폴리프로필렌 글리콜; 저 분자량 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 1,3-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠; 1,3-비스-[2-(2-하이드록시에톡시) 에톡시] 벤젠; 1,3-비스-(2-[2-(2-하이드록시에톡시) 에톡시] 에톡시) 벤젠; 1,4-부탄디올; 1,5-펜탄디올; 1,6-헥산디올; 레조르시놀-디-(β-하이드록시에틸) 에테르; 하이드로퀴논-디-(β-하이드록시에틸) 에테르; 및 그 혼합물을 포함한다. 바람직한 하이드록시-종결 큐러티브는 1,3-비스(2-하이드록시에톡시) 벤젠; 1,3-비스-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시] 벤젠; 1,3-비스-(2-[2-(2-하이드록시에톡시) 에톡시] 에톡시) 벤젠; 1,4-부탄디올 및 그 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 하이드록시-종결 큐러티브는 약 48 내지 2000 범위의 분자량을 갖는다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 분자량은 절대 평균 분자량(absolute weight average molecular weight)이며 해당 기술 분야의 숙련자에 의해 이해될 수 있음을 알 수 있다.

[0089] 하이드록시-종결 및 아민 큐러티브 모두는 하나 이상의 포화, 비포화, 아로마틱 및 시클릭 그룹을 포함할 수 있다. 추가로, 하이드록시-종결 및 아민 큐러티브는 하나 이상의 할로젠 그룹을 포함할 수 있다. 폴리우레탄 조성은 경화제의 혼성물 또는 혼합물로 형성될 수 있다. 그러나, 바람직한 경우, 폴리우레탄 조성은 단일 경화제로 형성될 수 있다.

[0090] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 포화 폴리우레탄이 하나 이상의 커버 층, 바람직하게는 외부 커버 층을 형성하는데 이용되고, 캐스터블 열경화성과 열가소성 폴리우레탄으로부터 선택될 수 있다. 이 실시예에서, 본 발명의 포화 폴리우레탄에는 대체로 방향족 그룹 또는 일부(aromatic groups or moieties)가 없다. 본 발명에서 이용하기 적절한 포화 폴리우레탄은 적어도 하나의 폴리우레탄 프리폴리머와 적어도 하나의 포화 경화제 사이의 반



응의 산물이다. 폴리우레탄 프리폴리머는 적어도 하나의 포화 폴리올과 적어도 하나의 포화 디소시아네이트(diisocyanate) 사이의 반응으로 형성된 산물이다. 종래 기술에 잘 알려진 대로, 경화제와 이소시아네이트 및 폴리올, 또는 경화제와 프리폴리머 사이의 반응을 촉진시키기 위해 촉매제가 채용될 수 있다.

[0091] 게다가, 폴리우레탄은 폴리우레아 재료로 대체되거나 혼합될 수 있다. 폴리우레아는 폴리우레탄 조성물과 명백하게 다르다. 폴리우레아계 조성물은 바람직하게 성질이 포화된다. 폴리우레아 조성물은 경화제와 가교 결합된 폴리아민 프리폴리머와 이소시아네이트의 반응 산물로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 폴리우레아계 조성물은 적어도 하나의 이소시아네이트, 적어도 하나의 폴리에테르 아민 및 적어도 하나의 글리콜 경화제 또는 적어도 하나의 다이아민 경화제로부터 준비될 수 있다.

[0092] 본원의 모든 실시예가 임의의 알려진 딴플(dimple)의 수와 패턴을 가질 수 있지만, 바람직한 딴플의 수는 252 내지 456이고, 더 바람직하게는 330 내지 392이다. 딴플은 종래 기술에서 개시된 임의의 폭, 깊이 및 모서리 각을 포함할 수 있고, 패턴은 다른 폭, 깊이 및 모서리 각을 가지는 다수의 딴플을 포함할 수 있다. 상기 패턴의 분리선 구조는 직선이거나 물결 무늬 분리선(SWPL)일 수 있다. 가장 바람직하게는 딴플의 수가 330, 332 또는 392이고, 5 내지 7개의 딴플 사이즈를 포함하고, 분리선은 SWPL이다.

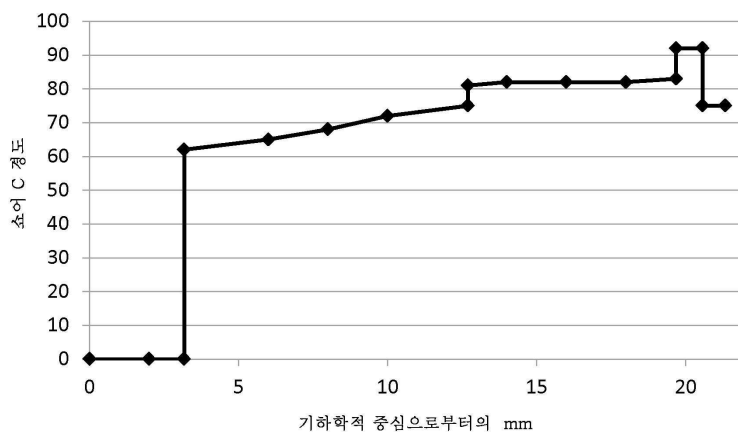
[0093] 이들 모든 실시예에서 단일층 코어는 2개 이상의 층을 가지는 코어로 대체될 수 있고 적어도 하나의 코어 층은 음의 경도 구배를 가질 수 있다. 동작 예(operating examples)를 제외하고, 또는 달리 분명하게 명시되지 않는 한, 모든 수치 범위, 양, 값 및 재료나 명세서 내 다른 것들의 양을 위한 것과 비율은 "약"이라는 용어가 값, 양 또는 범위에 분명하게 나타나지 않을 수 있을지라도, "약"이라는 문구가 기재된 것처럼 이해될 수 있다. 따라서, 반대로 명시되지 않았다면, 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 기재된 수치 한정은 본 발명을 통해 얻고자 하는 희망 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도, 균등론의 적용을 특허청구범위의 범주로 한정하려는 시도가 아니기 때문에, 각각의 수치 한정은 적어도 보고된 유효 숫자 자리수의 관점에서 보통의 반올림 기법을 적용하여 이해될 수 있어야 한다.

[0094] 본 발명의 넓은 범위로 기재된 수치 범위와 한정이 근사치임에도 불구하고, 특정 예에서 기재된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고되었다. 그러나, 임의의 수치 값은 본질적으로 각각의 실험 측정에서 발견되는 표준 편차로 인해 필수적으로 초래되는 임의의 오류를 포함한다. 더 나아가, 다양한 범주의 수치 범위가 본원에 개시될 때, 나열된 값들을 포함하는 이 값들의 임의의 조합이 이용될 수 있음이 고려된다.

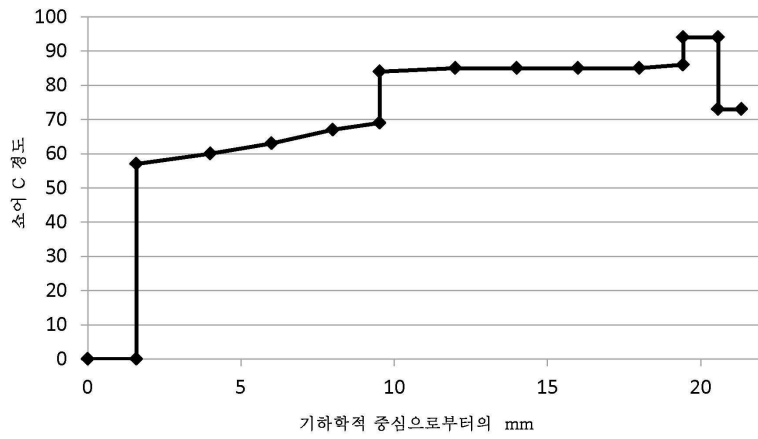
[0095] 본원에 개시된 본 발명의 예시적인 실시예가 상술된 목적을 달성하는 것이 명백하지만, 많은 변경과 다른 실시예가 당해 기술 분야의 숙련자에 의해 고안될 수 있음이 이해된다. 그러므로, 첨부된 특허청구범위는 모든 그러한 변경과 실시예를 포함하도록 의도되고 본 발명의 사상과 범주 내에 있음이 이해될 것이다.

## 도면

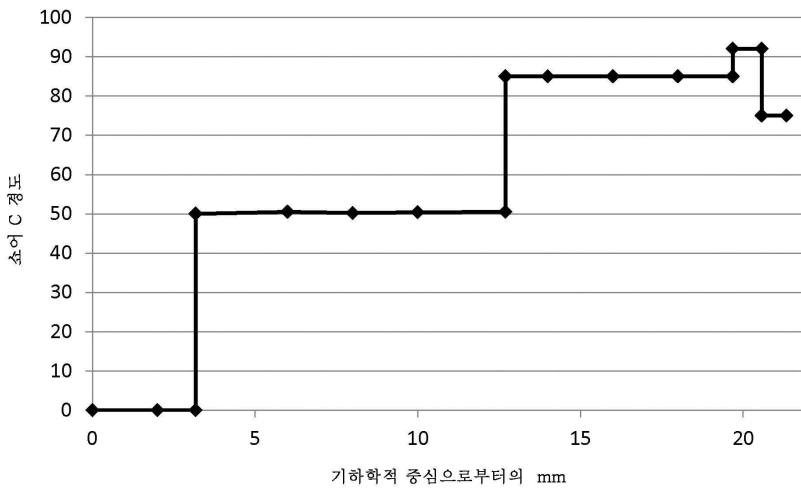
### 도면1a



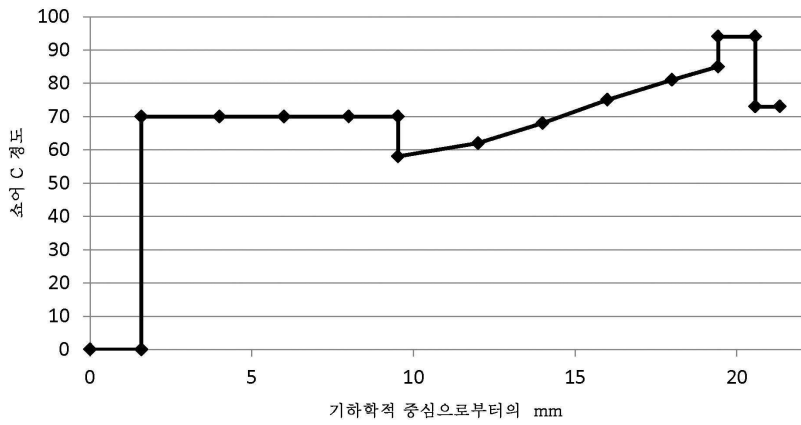
도면1b



도면2a

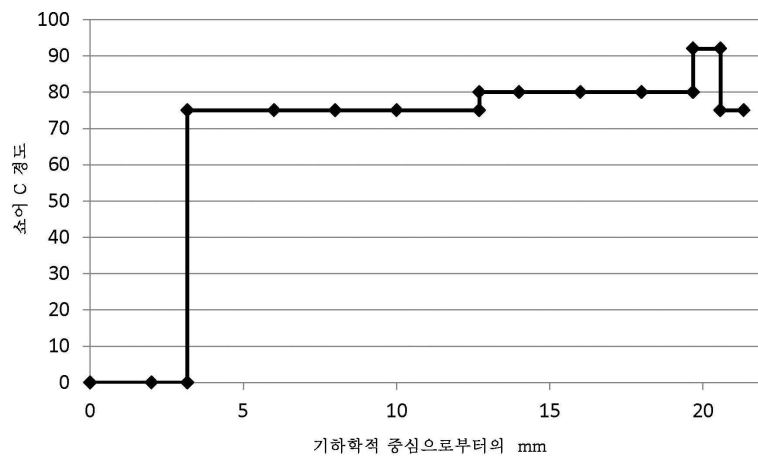


도면2b





도면3a



도면3b

