

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-319688

(P2007-319688A)

(43) 公開日 平成19年12月13日(2007.12.13)

(51) Int. Cl.

A63B 37/00 (2006.01)

F I

A63B 37/00

L

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2007-144410 (P2007-144410)
 (22) 出願日 平成19年5月31日 (2007.5.31)
 (31) 優先権主張番号 11/421, 901
 (32) 優先日 平成18年6月2日 (2006.6.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023593
 アクシュネット カンパニー
 ACUSHNET COMPANY
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
 2719 フェアヘイヴン ブリッジ ス
 トリート 333
 (74) 代理人 100086531
 弁理士 澤田 俊夫
 (74) 代理人 100093241
 弁理士 宮田 正昭
 (74) 代理人 100101801
 弁理士 山田 英治

最終頁に続く

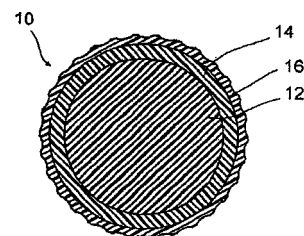
(54) 【発明の名称】 中和百分率勾配を伴うアイオノマーを有する多層ゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ゴルフボールのカバーに用いられる高度に中和されたアイオノマー樹脂の吸湿性に基づく製造上の課題、ボールとしての性能劣化を改善する。

【解決手段】 多層ゴルフボール10はコア12、オプションの中間層14、およびカバー16を含み、少なくとも1つの層が、水蒸気透過率が $8\text{ g} \cdot \text{mil} / 100\text{ in}^2 / \text{日}$ 以下の、第1の高度に中和された耐湿性酸ポリマー組成物を含み、中間層は、第2の高度に中和された酸ポリマーを含み、これら2つのポリマー層が中和百分率勾配を伴う。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア、中間層およびカバーを有する多層ゴルフボールにおいて、上記中間層および上記カバーが相互に隣接し、

上記中間層または上記カバーの少なくとも 1 つが、水蒸気伝達率が $8 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下の第 1 の高度に中和された耐湿性酸ポリマーを有し、

上記隣接する中間層またはカバーが、第 2 の高度に中和された酸ポリマーを有し、

これら 2 つの隣接する層が、相前後して、中和百分率勾配を形成することを特徴とする多層ゴルフボール。

【請求項 2】

10

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 3】

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 4】

上記第 1 の高度に中和された耐湿性酸ポリマーの水蒸気伝達率が $5 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下の請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 5】

上記第 1 の高度に中和された耐湿性酸ポリマーの水蒸気伝達率が $3 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下の請求項 4 記載のゴルフボール。 20

【請求項 6】

上記第 1 および第 2 の高度に中和された酸ポリマーのうちの少なくとも 1 つが少なくとも 90% 中和された酸基を有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 7】

上記第 1 および第 2 の高度に中和された酸ポリマーのうちの少なくとも 1 つが 100% 中和された酸基を有する請求項 6 記載のゴルフボール。

【請求項 8】

上記第 1 の高度に中和された耐湿性酸ポリマーは、カリウム、セシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、亜鉛、および錫の金属イオンまたは化合物から選択された親水性がより小さなカチオン源により中和される請求項 1 記載のゴルフボール。 30

【請求項 9】

上記ゴルフボールは第 1 の体積を有し、上記第 1 および第 2 の高度に中和された酸ポリマーから形成された上記層を組み合わせると第 2 の体積を形成し、上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 40% である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 10】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 70% である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 11】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 90% である請求項 10 記載のゴルフボール。 40

【請求項 12】

コアと、高度に中和された酸ポリマーを有する少なくとも 3 つの隣接する層とを有する多層ゴルフボールにおいて、上記 3 つの隣接する層は、最も内側の層、中間層および最も外側の層を有し、当該ゴルフボールは、第 1 の体積を有し、上記最も内側、中間、および最も外側のそれぞれの隣接層の組み合わせが中和百分率勾配を形成し、上記第 1 の体積の少なくとも約 40% である第 2 の体積を有することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 13】

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する請求項 12 記載のゴルフボール。

50

【請求項 14】

上記最も内側の層の中和百分率が約 20 から 70 であり、上記中間層の中和百分率が約 50 から 90 であり、上記最も外側の層の中和百分率が約 70 から 100 であり、さらに、上記最も内側の層の中和百分率が上記中間層の中和百分率未満であり、上記中間層の中和百分率が上記最も外側の層の中和百分率未満である請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 15】

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 16】

上記最も内側の層の中和百分率が約 70 から 100 であり、上記中間層の中和百分率が約 50 から 90 であり、上記最も外側の層の中和百分率が約 20 から 70 であり、さらに、上記最も内側の層の中和百分率が上記中間層の中和百分率より大きく、上記中間層の中和百分率が上記最も外側の層の中和百分率より大きい請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 17】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 70 % である請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 18】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 90 % である請求項 17 記載のゴルフボール。

【請求項 19】

コア層と、上記コア層に隣接する中間層と、上記中間層に隣接する最も外側の層とを有する多層ゴルフボールにおいて、当該ゴルフボールは第 1 の体積を有し、上記隣接する層のうちの少なくとも 2 つが中和された酸ポリマーを有し、上記 2 つの隣接する層が組合わさって中和百分率勾配を形成することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 20】

上記組合わさった上記隣接する層が上記第 1 の体積の少なくとも 40 % である第 2 の体積を有する請求項 19 記載のゴルフボール。

【請求項 21】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 70 % である請求項 20 記載のゴルフボール。

【請求項 22】

上記第 2 の体積は上記第 1 の体積の少なくとも 90 % である請求項 19 記載のゴルフボール。

【請求項 23】

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する請求項 19 記載のゴルフボール。

【請求項 24】

上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する請求項 19 記載のゴルフボール。

【請求項 25】

上記中和された酸ポリマーは約 80 から 100 % 中和された酸基を有する請求項 19 記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、少なくとも 2 つの隣接する中和ポリマーを有し、少なくともその 1 つの層が高度に中和された耐湿性ポリマー (HNMRP。Highly Neutralized Moisture Resistant Polymer) であってよく、当該少なくとも 2 つの隣接する層の中和百分率勾配が中心から増加し、または減少するという特徴を有する多層ゴルフボールに向けられている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

この発明は、また、少なくとも2つの隣接する中和ポリマーを有し、少なくともその1つの層がアイオノマーであってよく、当該少なくとも2つの隣接する層の中和百分率勾配が中心から増加し、または減少するという特徴を有する多層ゴルフボールに向けられている。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

従来のゴルフボールは2つの概略的なクラス、すなわちソリッドおよび糸巻に分けることができる。ソリッドゴルフボールは、ワンピース、ツーピース（すなわちソリッドコアおよびカバー）、および多層（すなわち、1または複数層からなるソリッドコア、および/または、1または複数層からなるカバー）ゴルフボールを含む。糸巻ゴルフボールは、典型的には、引っ張られた弾性材料により包囲されたソリッド、空洞、または液体充填のセンタと、カバーとを含む。

10

【 0 0 0 4 】

ゴルフボールのコアおよびカバー層は、典型的には、ポリマー組成物から構成され、これは例えばポリブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、アイオノマー、およびこれらのブレンドを含む。アイオノマー、とくに硬度に中和されたアイオノマーは、その強靱性、耐久性、広範囲にわたる硬度値から、ゴルフボール層の好ましいポリマー群である。しかしながら、従来の高度に中和されたポリマー（HNIP）は、アイオノマーの中和に採用されているマグネシウムイオンのために、親水性である。この結果として、従来の高度の中和されたアイオノマーは著しい量の湿気を吸収し、そのため製造上の問題を招来し、また、ゴルフボールの性能の劣化、例えば、水分子によりイオン凝集が可塑化されて反発係数（Coefficient of Restitution。「COR」）や剛性が減少するという性能の劣化をもたらす。

20

【 0 0 0 5 】

したがって、耐水性または耐湿性が改善されたゴルフボール、とくに、高度に中和され、または十分に中和されたアイオノマーに対する要請が依然としてある。この発明は、そのような新規な組成物を、中和したアイオノマーポリマーからなる少なくとも2つの隣接する層に採用して当該少なくとも2つの隣接する層の中和百分率勾配が中心から増加し、または減少するようになるものである。

30

【 0 0 0 6 】

添付図面は明細書の一部を形成し、それとの関連で理解されるべきであり、種々の図において類似の参照番号は類似の部分を示すことに留意されたい。

【 発明の開示 】

【 0 0 0 7 】

この発明は、コア、中間層およびカバーを有し、上記中間層および上記カバーが相互に隣接する多層ゴルフボールに向けられている。上記中間層または上記カバーの少なくとも1つが、水蒸気伝達率が $8 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下の第1の高度に中和された耐湿性酸ポリマーを含む。上記第1の高度の中和された耐湿性酸ポリマーを含まない上記隣接する層（中間層またはカバー）は、第2の高度に中和された酸ポリマーを含む。これら2つの隣接する層が、相前後して、中和百分率勾配を形成する。

40

【 0 0 0 8 】

1 実施例において、上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する。代替的には、上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する。上記第1の高度に中和された耐湿性酸ポリマーの水蒸気伝達率は、好ましくは、 $5 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下であり、さらに好ましくは、 $3 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下である。上記第1および第2の高度に中和された酸ポリマーのうちの少なくとも1つが少なくとも90%中和され、より好ましくは、100%中和された酸基を有する。上記第1の高度に中和された耐湿性酸ポリマーは、カリウム、セシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、亜鉛、および錫の金属イオンまたは化合物から選択された

50

親水性がより小さなカチオン源により中和される。

【0009】

全体としてのゴルフボールは第1の体積を有し、上記第1および第2の高度に中和された酸ポリマーから形成された上記層を組み合わせると第2の体積を形成し、上記第2の体積は上記第1の体積の少なくとも40%であり、より好ましくは、上記第1の体積の少なくとも70%であり、最も好ましくは、上記第1の体積の少なくとも90%である。

【0010】

この発明は、また、コアと、高度に中和された酸ポリマーを有する少なくとも3つの隣接する層とを有する多層ゴルフボールに向けられている。上記3つの隣接する層は、最も内側の層、中間層および最も外側の層を有する。当該ゴルフボールは、第1の体積を有し、上記最も内側、中間、および最も外側のそれぞれの隣接層の組み合わせが中和百分率勾配を形成し、上記第1の体積の少なくとも約40%の第2の体積を有する。さらに好ましくは、上記第2の体積は、上記第1の体積の少なくとも70%であり、最も好ましくは、上記第2の体積は上記第1の体積の少なくとも90%である。

10

【0011】

1実施例において、上記中和百分率勾配は上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する。好ましくは、上記最も内側の層の中和百分率が約20から70であり、上記中間層の中和百分率が約50から90であり、上記最も外側の層の中和百分率が約70から100であり、さらに、上記最も内側の層の中和百分率が上記中間層の中和百分率未満であり、上記中間層の中和百分率が上記最も外側の層の中和百分率未満である。

20

【0012】

代替的な実施例においては、上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する。好ましくは、上記最も内側の層の中和百分率が約70から100であり、上記中間層の中和百分率が約50から90であり、上記最も外側の層の中和百分率が約20から70であり、さらに、上記最も内側の層の中和百分率が上記中間層の中和百分率より大きく、上記中間層の中和百分率が上記最も外側の層の中和百分率より大きい。

【0013】

この発明は、さらに、コア層と、上記コア層に隣接する中間層と、上記中間層に隣接する最も外側の層とを有する多層ゴルフボールに向けられている。当該ゴルフボールは第1の体積を有し、上記隣接する層のうちの少なくとも2つが中和された酸ポリマーを有し、上記2つの隣接する層が組合わさって中和百分率勾配を形成する。好ましくは、上記組合わさった上記隣接する層が上記第1の体積の少なくとも40%であり、さらに好ましくは上記第1の体積の少なくとも70%であり、最も好ましくは、上記第1の体積の少なくとも90%である。

30

【0014】

1実施例において、上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に増加する、代替的な実施例においては、上記中和百分率勾配が上記ゴルフボールの外側に向かって徐々に減少する。上記中和された酸ポリマーは約80から100%中和された酸基を有する。

【発明の詳細な説明】

40

【0015】

この発明は、高度に中和された酸ポリマー（HNP）からなる少なくとも2つの隣接する層を有し、そのうちの少なくとも1つが高度に中和された耐湿性ポリマー（HNMRP）であってよく、これら少なくとも2つの隣接する層が中心から増加し、または減少する中和百分率勾配を形成する、多層ゴルフボールに向けられている。好ましくは、ゴルフボールが2つのHNP層を具備するときに、それらのうちの1つはHNMRP層である。

【0016】

この発明は、また、少なくとも40体積%の熱可塑性材料を有し、同時に、増加、または減少する中和百分率勾配を有する多層ゴルフボールに向けられている。ゴルフボールのコアは熱可塑性材料でも非熱可塑性材料でも良い。好ましくは、熱可塑性材料が少なくと

50

も約 90 体積 % である。

【0017】

この発明のゴルフボールは、ツーピースおよび多層ゴルフボールを含み、これは種々のコア材料、中間層、カバーおよびコーティングを具備する。これを、全般的には、図 1、2 および 3 に示す。類似の番号は類似の部分を示し、参照番号 10 はこの発明に従うゴルフボールを全体として指す。ゴルフボール 10 は好ましくはコア 12、中間層 14、およびカバー 16 を有する。中間層 14 は図 2 に示すように単一層でよい。中間層 14 は 1 ~ 6 に範囲の複数の層を有しても良く、これを図 3 中の 14 a、14 b および 14 c で示す。中間層は、内側カバー、外側カバー、またはマントル層であってもよく、ボールは 6 つまでの中間層を有してよい。

10

【0018】

ここで用いられるように、「高度に中和された酸ポリマー」は、少なくとも 70 %、好ましくは少なくとも 80 %、より好ましくは少なくとも 90 %、さらに好ましくは少なくとも 95 %、さらに好ましくは 100 % の酸基が中和された後の酸ポリマーを指す。

【0019】

従来の HNP 材料は、アイオノマーの中和に伝統的に採用されているカチオン源、例えばマグネシウムやマグネシウムの脂肪酸塩の、高度の親水性ゆえに、親水性を伴う。その結果として、従来の HNP 材料は著しい量、例えば、2000 から 10000 パーツ・パー・ミリオン (ppm) の湿気を吸収し、そのため製造上の問題、例えば、射出成型処理時に部品中の泡を生成するという問題を招来し、また、ゴルフボールの性能の劣化をもたらす。

20

【0020】

ここで用いられるように、「高度に中和された耐湿性酸ポリマー」(HNMRP)は、HNPを製造するために、より親水性が小さいカチオン源を採用するとき生成される。製造されたHNPの水蒸気透過特性は改善された。例えば、より親水性が小さいカチオン源を用いてHNPを生成した場合、このHNPを有するポリマー組成物の水蒸気透過率(MVTR)は、 $8 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下、また、好ましくは、 $5 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下、また、さらに好ましくは $3 \text{ g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ 以下である。ここで用いられるように、水蒸気透過率(MVTR)は $\text{g} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日}$ で与えられ、20 °Cで測定され、ASTM F1249-99に従う。HNMRPは、耐湿性を有するように特殊化されたHNPと考えることができる。

30

【0021】

「より親水性が小さい」は、ここでは、カチオン源が通常マグネシウムをベースにしたカチオン源に対して親水性が小さいことを意味するように用いられる。この発明のHNMRPはそのような親水性がより小さい1または複数のカチオン源を用いて製造される。具体的な理論のいずれにも限定されないが、親水性は、カチオンまたはカチオン源の水和の強さに関連する。したがって、強く水和するカチオンを用いて製造したHNPはより大きな親水性を伴い、弱く水和するカチオンを用いて製造したHNPはより小さな親水性を伴う。

40

【0022】

カチオンおよびアニオンの水和の強さは、生体ポリマー例えばタンパク質と水との間の相互作用を予測するのに有益である。例えば、水和性が強いカチオン、例えばマグネシウムの存在下で、タンパク質は寄り簡単に沈殿、すなわち塩析される。最初にホフマイスター列(Hofmeister series)として知られる、カチオンの水和の強さは一般に以下のように理解されている。

(塩析) $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{Cs}^{+} > \text{NH}_4^{+} > \text{N}(\text{CH}_3)_4^{+}$ (塩溶)

【0023】

同様に、アニオンの水和の強さの序列は一般につぎのように理解されている。

(塩析) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COO})_3^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{2-} > \text{F}^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{Br}^{-} >$

50

$I^- > ClO_4^- > SCN^-$ (塩溶)

【0024】

M. Chaplinによる、2006年3月28日更新で、<http://www.lsbu.ac.uk/hofmeister.html>から入手可能な「The Hofmeister Series」を参照されたい。その内容は参照してここに組み入れる。また、コーネル大学、インストラクタ、D. Grubb、2006年春期、MSE 461のコースマテリアル、「Water 2」を参照されたい。これはhttp://www.mse.cornell.edu/courses/mse461/Notes/Water_2/water_2.htmlから入手可能であり、その内容は参照してここに組み入れる。

10

【0025】

米国特許第6,013,708号(708特許。Mellon等)は、ホフマイスター列を、物質の水における溶解度を一般に減少させる「コスモトロピック塩」(kosmotropic)、または、物質の水における溶解度を一般に増加させる「カオトロピック塩」(chaotropic)を利用してポリマーの溶解度を制御するのに適用している。「コスモトロピック」アニオンの例は、硫酸塩、フッ化物、燐酸塩、アセテート、シトレート($C_3H_5(COO)_3^{3-}$)、タルトレート($O_2C-CH(OH)-CH(OH)-CO_2^-$)、および燐酸水素を含む。「カオトロピック」アニオンの例は、チオシアン酸塩(thiocyanate)、過塩素酸塩、塩化物、臭素酸塩、ヨウ化物、硝酸塩、および臭化物を含む。708特許の開示内容およびその参照文献の内容は、参照してこ

20

【0026】

HNM RPを製造するのに適した親水性のより小さなカチオン源の例は、これに限定されないが、シリコン、シラン、珪酸誘導体、および錯体配位子；希土類元素の金属イオンおよび化合物；およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属の親水性がより小さな金属イオンおよび化合物；およびこれらの組み合わせを含む。親水性がより小さな具体的なカチオン源は、これに限定されないが、カリウム、セシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、亜鉛、錫、および希土類金属の金属イオンおよび化合物を含む。カリウムをベースにした化合物が好ましい親水性がより少ないカチオン源であり、とくに、E. I. Du Pont社から商業的に入手可能なOxane(商標)が好ましい。Oxaneはモノ過硫酸塩であり、ここで、モノ過硫酸カリウムは $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ [カリウム水素ペルオキシモノスルフェートスルフェート(5:3:2:2)]の化学式の三塩の要素として損辞する活性成分である。親水性がより小さなカチオン源の量は所望の中和のレベルに基づいて容易に決定できる。

30

【0027】

ここで用いられるように「中和百分率勾配」(percent neutralization gradient)はアイオノマーの隣接層の程度を記述する。この発明のゴルフボールの中和百分率勾配は、中心から増加、あるいは減少する。

【0028】

HNPからなる2つの隣接層を具備する1実施例において、増加傾向の中和百分率勾配を伴うゴルフボールは、内側層の中和が70%以下であり、外側層の中和が約71から100%であるときに構築される。増加傾向の中和百分率勾配は、また、内側層の中和が約70%より大きく約95%までであり、外側層の中和が約100%であるときにも実現できる。逆に、減少傾向の中和百分率勾配を伴うゴルフボールは、内側層の中和が約75%から約100%であり、外側層の中和が約70であるときに構築できる。

40

【0029】

アイオノマーからなる2つの隣接層を具備する実施例では、隣接層はコア12および中間層14を含んで良く、また、中間層14およびカバー16を含んでよく、これを図2に示す。HNPからなる隣接層は複数の中間層、例えば、図3に示す中間層14a、14bまたは14cを含んでよい。HNPを有する実施例において、好ましくは、2つの隣接層

50

の1つはアイオノマーであり、オプションとしてHNPはHNMRPである。代替的には、アイオノマーの隣接層の双方がHNPであり、そのうちの1つがHNMRPであってよい。

【0030】

アイオノマーからなる3つ以上の層を具備する他の実施例において、増加傾向の中和百分率勾配を伴うゴルフボールが組み立てられる。ただし、最も内側の層の中和百分率が約20から70であり、2番目の中間隣接層の中和百分率が、最も内側の層の中和百分率より大きく、約50から90%の中和である。3番目の最も外側の隣接層の中和百分率は中間層のそれより大きく、約70から100%の中和である。逆に、減少傾向の中和百分率勾配を伴うゴルフボールを組み立てるには、最も内側の層の中和百分率を約70から100にし、2番目の中間隣接層の中和百分率を、最も内側の層の中和百分率より小さくし、約50から90%の中和とする。3番目の最も外側の隣接層の中和百分率は中間層のそれより小さく、約20から70%の中和とする。

10

【0031】

アイオノマーからなる3つ以上の隣接層を具備する実施例において、隣接層はコア12および複数の中間層14aおよび14bを有して良く、これを図3に示す。隣接層は複数の中間層、例えば、図3の中間層714a、14bおよび14cを有しても良い。好ましくは、アイオノマーからなる3つ以上の隣接層のうちの少なくとも1つがHNPであり、好ましくはHNMRPである。カバー層16がHNPを有して、内側の層の中和百分率勾配に従ってもよい。

20

【0032】

他の側面によれば、この発明の多層ゴルフボールの熱可塑性材料に体積%は少なくとも40%でよく、好ましくは少なくとも70%でよく、最も好ましくは少なくとも90%でよい。ただし、HNPからなる隣接層の中和百分率勾配は、ボールの中心から増加、または減少する。

【0033】

少なくとも40体積%の熱可塑性材料を具備する多層ゴルフボールのコアは、好ましくは、ソリッドであるけれども、空洞または、液体、ゲルまたは気体充填であってよい。コア12は適切なコア材料から製造でき、これは中和熱可塑性材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、およびポリエステルを含む。熱可塑性材料の他の例については、米国特許第6,999,638号(「638特許」。RajagopalanおよびSullivan)およびその参考文献を参照されたい。コア12は非熱可塑性または熱硬化性ポリマー、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン(PBD)、ポリイソプレン、およびスチレン-ブタジエンからも製造できる。非熱可塑性材料の他の例についても「638特許」およびその参考文献を参照されたい。

30

【0034】

表1に示すように、非熱可塑性コアのサイズは約3.61cm(約1.420インチ)の径であり、熱可塑性材料の体積%は、4.27cm(1.68インチ)の径の慣用的なゴルフボールに対して約39.6%となる。非熱可塑性コアの径が3.56、3.18、および2.54cm(1.400、1.250、および1.00インチ)というように減少すると、熱可塑性材料、例えばHNPの体積%は42.1、58.8および78.9のようにそれぞれ増加する。

40

【表 1】

表 1：中和熱可塑性材料の体積%に応じた非熱可塑性材料のサイズ

内側の非可塑性材料のサイズ (cm/インチ)	内側の非熱可塑性材料の体積%	中和された熱可塑性材料の体積%
3.61 cm (1.420)	60.4	39.6
3.56 cm (1.400)	57.9	42.1
3.18 cm (1.250)	41.2	58.8
2.54 cm (1.000)	21.1	78.9

10

20

【0035】

この発明のゴルフボールのカバー 16 は 1 または複数の層、例えば内側および外側カバー層を具備する二重カバーを含んでよい。好ましくは、カバー 16 は 1 層である。

【0036】

この発明のゴルフボールは、少なくとも 2 つの隣接するアイオノマー性の層の間で増加傾向または減少傾向の中和百分率勾配を伴って、距離、スピン、速度および競技性のような所望の特性を実証する。付加的な特徴、例えば、HNMRP、熱可塑性材料の体積%およびコアのサイズを個別にまたは組み合わせて組み入れることにより、この発明のゴルフ

30

【0037】

この発明のアイオノマーは、 C_3 から C_8 の α -エチレン系の不飽和モノまたはジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの塩、およびこれらの組み合わせである。用語「コポリマー」は、ここで使用されるように、2 種類のモノマーを含むポリマー、3 種類のモノマーを含むポリマー、4 以上の種類のモノマーを含むポリマーを含む。好ましい α -エチレン系の不飽和のモノカルボン酸またはジカルボン酸は、(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸である。(メタ)アクリル酸がとりわけ好ましい。ここで使用される「(メタ)アクリル酸」はメタアクリル酸および/またはアクリル酸を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」はメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。好ましい酸ポリマーは C_3 から C_8 の α -エチレン系の不飽和のモノカルボン酸またはジカルボン酸およびエチレンまたは C_3 から C_6 の α -オレフィンであり、オプションとして軟化用モノマーを含む。とくに好ましい酸ポリマーは、エチレンおよび(メタ)アクリル酸のコポリマーである。

40

【0038】

軟化用モノマーを含むときには、そのようなコポリマーは E/X/Y タイプのコポリマーと呼ばれ、ここで、E はエチレン、X は C_3 から C_8 の α -エチレン系の不飽和のモノカルボン酸またはジカルボン酸、Y は軟化用モノマーである。軟化用モノマーは典型的にはアルキル(メタ)アクリレートであり、ここでアルキル基は 1 から 8 個の炭素原子を含む。好ましい E/X/Y タイプのコポリマーは、X が(メタ)アクリル酸および/ま

50

たはYが(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートであるコポリマーである。より好ましいE/X/Yタイプのコポリマーは、エチレン/(メタ)アクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/(メタ)アクリル酸/メチルアクリレート、およびエチレン/(メタ)アクリル酸/エチルアクリレートである。

【0039】

酸コポリマー中のエチレンまたはC₃からC₆の-オレフィンの量は、典型的には、コポリマーの全重量を基準にして、少なくとも15wt%、好ましくは少なくとも25wt%、さらに好ましくは少なくとも40wt%、それよりさらに好ましくは60wt%である。酸コポリマー中のC₃からC₈の-エチレン系の不飽和のモノカルボン酸またはジカルボン酸の量は、典型的には、コポリマーの全重量を基準にして、1wt%から35wt%、好ましくは4wt%から35wt%、さらに好ましくは6wt%から35wt%、それよりさらに好ましくは8wt%から20wt%である。酸コポリマー中のオプシ

10

【0040】

適切な酸ポリマーは、部分的に中和されている酸ポリマーも含む。適切な部分的に中和されている酸ポリマーの例は、これに限定されないが、E. I. Du Pont社から商業的に入手可能なSurllyn(商標)アイオノマー; Honeywell International社から商業的に入手可能なAcllyn(商標)アイオノマー; およびExxon Mobile Chemical社から商業的に入手可能なIotek(商標)アイオノマーを含む。付加的な適切な酸ポリマーは例えば米国特許第6,953,820号および米国特許出願公開2005/0049367に記載されており、それらの記載出願の内容は参照してここに組み入れる。

20

【0041】

この発明の酸ポリマーは、すべてのモノマーを同時に添加してポリマーを重合するダイレクトコポリマーであってよく、これは例えば米国特許第4351931号に記載されており、参照してその内容をここに組み入れる。アイオノマーは、米国特許第3264272号に記載されるようにダイレクトコポリマーから製造でき、この特許の内容は参照してここに組み入れる。代替的には、この発明の酸ポリマーは、既存のポリマーにモノマーがグラフト化されるグラフトコポリマーであってよく、これは例えば米国特許出願公開2002/0013413に記載されており、その内容は参照してここに組み入れる。

30

【0042】

この発明の組成物は少なくとも1つの発明に係るHNMRP(すなわち親水性がより小さいカチオン源を用いて製造されたもの)と、オプシ

40

【0043】

加工可能にするために、この発明のアイオノマー含有組成物のメルトフロー指数は少なくとも0.5g/10分である。好ましくは、HNMRP含有組成物のメルトフロー指数は、0.5g/10分から100.0g/10分、より好ましくは、1.0g/10分から10.0g/10分、さらに好ましくは、1.0g/10分から5.0g/10分である。

【0044】

この発明の組成物は、オプシ

50

、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエーテル、熱可塑性ポリ尿素、多価アルコール、およびそれらの組み合わせを含む。適切な有機酸は、脂肪族有機酸、芳香族有機酸、飽和モノ官能性有機酸、不飽和モノ官能性有機酸、マルチ不飽和モノ官能性有機酸、およびそれらのダイマー誘導体である。適切な有機酸の具体的な例は、これに限定されないが、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、リノール酸、ミリスチン酸、安息香酸、パルミチン酸、フェニル酢酸、ナフタレノン酸、それらのダイマー誘導体を含む。この発明の組成物中に1または複数の有機酸塩が含まれる場合、有機酸塩を生成するために用いたカチオン源は好ましくは親水性がより小さなカチオン源である。適切な有機酸は例えば米国特許第6,756,436号により詳細に説明されており、その内容は参照してここに組み入れる。

10

【0045】

この発明の組成物中に使用して好適な付加的な非脂肪酸メルトフロー修正剤は、米国特許出願11/216725および同11/216726に記載されているものを含み、その開示内容は参照してここに組み入れる。

【0046】

この発明の組成物は、組成物の全重量を基準にして、0wt%から60wt%の量の1または複数の添加物を含んで良い。適切な添加物は、これに限定されないが、化学膨張および発泡剤、光学的明色化剤、着色剤、蛍光剤、白色剤、UV吸収剤、光安定剤、消泡剤、処理助剤、雲母、タルク、ナノフィラー、酸化防止剤、安定化剤、軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃修正剤、 TiO_2 、酸コポリマーワックス、界面活性剤、およびフィラー、例えば、酸化亜鉛、酸化錫、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、クレイ、タングステン、炭化タングステン、シリカ、亜鉛シリケート、リグリンド(リサイクルした材料)、およびこれらの混合物を含む。適切な添加剤は例えば米国特許出願公開2003/0225197に十分に説明されており、参照してここに組み入れる。

20

【0047】

組成物はオブションとしてこの発明のアイオノマーに1または複数の付加的なポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーおよびエラストマーをブレンドして製造できる。この発明のHN Pにブレンドするのに適した熱可塑性ポリマーの例は、これに限定されないが、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリラクトン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレンマレイン酸無水物、ポリイミド、芳香族ポリケトン、アイオノマーおよびアイオノマー先駆体、酸コポリマー、通常のHN P、ポリウレタン、グラフト化または非グラフト化メタローセン触媒ポリマー、シングルサイト触媒重合ポリマー、高結晶性酸ポリマー、カチオン性アイオノマー、およびこれらの組み合わせを含む。ブレンドの適した具体的なポリオレフィンは1または複数の線形または分岐または環状の $\text{C}_2 - \text{C}_{40}$ のオレフィン、具体的には、1または複数の $\text{C}_2 - \text{C}_{40}$ のオレフィン、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ の - オレフィン、または、 $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ の - オレフィンで共重合したエチレンまたはプロピレンを含むポリマーである。ブレンドに適した具体的な従来のHN Pは、これに限定されないが、米国特許第6756436号、同第6894098号、および同第6953820号に開示されている1または複数のHN Pを含み、その開示内容は参照してここに組み入れる。この発明のポリマーにブレンドするのに適したエラストマーの例は、すべての天然および合成ゴムを含み、これに限定されないが、エチレンプロピレンゴム(「EPR」)、エチレンプロピレンジエンゴム(「EPDM」)、スチレンブロックコポリマーゴム(例えばSI、SIS、SB、SBS、SIBS等であり、「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、「B」はブタジエンである)、ブチルゴム、ハロブチルゴム、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、天然ゴム、ポリイソプレン、ブタジエンのアクリロニトリルによるコポリマー、ポリクロロブレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソブレンゴム、ア

30

40

50

クリロニトリル塩化イソブレンゴム、およびポリブタジエンゴム（シスおよびトランス）を含む。さらに他の適切なブレンドポリマーは米国特許第5981658号、例えばその第14欄、第30-56行に開示されているものを含み、参照してその内容をここに組み入れる。ここに説明されているブレンドは、リアクターの後のブレンドにより、リアクターブレンドと直列にリアクターを結合することにより、また、同一のリアクターに複数の触媒を用いて複数種類のポリマーを製造することにより、製造できる。ポリマーは押出機に入れる前に混合してもよいし、押出機中で混合してもよい。

【0048】

この発明の組成物の曲げ弾性率は典型的には3000 psiから200000 psi、好ましくは5000 psiから150000 psi、より好ましくは100000 psiから125000 psi、さらにより好ましくは100000 psiから100000 psiである。組成物の材料硬度は、一般に、30ショアDから80ショアDである。当該組成物がゴルフボールのセンターにある実施例では、材料硬度は好ましくは30ショアDから50ショアDである。当該組成物がゴルフボールのカバー層、外側コア層またはコアおよびカバーの間の中間層にある実施例では、材料硬度は好ましくは30ショアDから70ショアDである。この発明の有組成物のノッチ付きアイゾッド衝撃強さは一般にASTM D256に従って23°Cで測定して少なくとも2 ft・lb/inである。

10

【0049】

この発明は、組成物の具体的な製造方法または装置に限定されない。好ましい実施例においては、以下のプロセスで準備される。酸ポリマー、好ましくは、エチレン/（メタ）アクリル酸が、溶融押出機、例えば、シングルまたはツインスクリュウ押出機に供給される。適切な量の親水性がより小さいカチオン源を、溶融した酸ポリマーに添加する。酸ポリマーは、カチオン源、好ましくはカルシウム、マグネシウムおよび亜鉛の金属塩および化合物から選択されたカチオン源と接触する前に部分的に中和されていてもよい。酸ポリマー/カチオン混合物が、金型ヘッドからストランドとして押し出される前に集中的に混合される。オプションとして、脂肪酸塩または非脂肪酸塩のメルトフロー修正剤をベースにした親水性がより小さいカチオン源をHNP生成時に導入される。この発明の具体的な側面では、エチレン/（メタ）アクリル酸コポリマーは、E. I. Du Pont社から商業的に入手できるNucrel（商標）酸コポリマー（例えばNucrel 960。エチレン/メタクリル酸コポリマー）およびDow Chemical社から商業的に入手できるPrimacor（商標）ポリマー（例えばPrimacor XUS 60758.08LおよびXUS 60751.18。それぞれ13.5%および15.0%の酸を含有するエチレン/アクリル酸コポリマー）から選択される。

20

30

【0050】

この発明の組成物は種々の用途に利用できる。例えば、HMP含有組成物はゴルフ道具に使用されて好適である。ゴルフ道具は、これに限定されないが、ゴルフボール、ゴルフシューズ、およびゴルフクラブを含む。

【0051】

この発明は、ゴルフボール層を製造する具体的な方法に限定されない。射出成型、圧縮成型、成型、および反応性射出成型を含む任意の適切な手法で層を製造してよいことに留意されたい。

40

【0052】

好ましい1実施例において、この発明は、圧縮成型されたゴム製コアと、射出成型または圧縮成型された少なくとも2つの隣接する中間層であって、そのうちの少なくとも1つが親水性がより小さなカチオン源を用いて製造されたHNMRPを含むものと、ポリウレタンまたはポリ尿素の外側カバー層とを具備する多層ボールを実現する。ポリウレタンまたはポリ尿素の外側カバー層は熱硬化性でも熱可塑性でもよい。熱可塑性材料は通常の成型または反応性射出成型技術によりゴルフボール層として形成できる。熱可塑性材料は通常の圧縮または射出成型技術によりゴルフボール層として形成できる。光安定性のポリ尿素およびポリウレタンが外側カバー層として好ましい。好ましくは、ゴムコア組成物は、

50

ベースゴム、架橋剤、フィラー、および共架橋剤またはフィリーラジカル開始剤およびオブションにシス-トランス変換触媒を有する。典型的なゴム材料は、天然および合成ゴムであり、これに限定されないが、ポリブタジエンおよびスチレンブタジエンを含む。架橋剤は典型的には金属塩、例えば3~8の炭素原子を有する酸、例えば、(メタ)アクリル酸の亜鉛塩またはマグネシウム塩を含む。フリーラジカル開始剤は、硬化サイクルにおいて分解する任意の既知の重合開始剤であってよく、これに限定されないが、ジクミルペルオキシド、1,1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、a-aビス-(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-メメチル-2,5ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンまたはジ-t-ブチルペルオキシド、およびその混合物を含む。ゴム、架橋剤、フィラー、共架橋剤および開始剤の適切なタイプおよび量は、例えば、米国特許出願公開2003/0144087に十分に説明されており、その内容は参照してここに組み入れる。ゴルフボールに利用できる種々のボール構造および材料についても米国特許出願公開2003/0144087を参照できる。

10

【0053】

他の好ましい実施例において、この発明は、ソリッドコア、外側コア層、内側カバー層、およびカバーを具備する多層ゴルフボールを実現する。ここで、外側コア層は、親水性がより小さなカチオン源を用いて製造されたHNMRPを含む組成物から製造され、内側カバー層はHNPを有する。この発明の具体的な側面では、組成物の水蒸気透過率は8g-mil/100in²/日以下であり、これにより、湿気がコアに浸入するのを抑制する。この実施例の他の具体的な側面では、HNPは好ましくはエチレン/(メタ)アクリル酸コポリマーをベースにし、好ましくはそのようでない方がよいが、軟化用のモノマーを含んでもよい。ソリッドコアは任意の適切なコア材料から製造でき、好ましくは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレンプロピレンゴム(「EPR」)、エチレンプロピレンジエンゴム(「EPDM」)、スチレンブロックコポリマーゴム(例えばSI、SIS、SB、SBS、SIBS等であり、「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、「B」はブタジエンである)、ブチルゴム、ハロブチルゴム、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、天然ゴム、ブタジエンのアクリロニトリルによるコポリマー、ポリクロロプレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソプレンゴム、およびアクリロニトリル塩化イソプレンゴムから選択された通常のゴムから製造される。コアの径は好ましくは3.56cm(1.40インチ)から3.94cm(1.55インチ)である。カバーは、所望な性能特性に基づいて通常のゴルフボールカバー材料から選択した堅牢で切断耐性のある材料である。カバーは1または複数の層を有してよく、好ましくはその全体の厚さが0.051cm(0.020インチ)から0.114cm(0.045インチ)である。適切なカバー材料はアイオノマー樹脂、アイオノマー樹脂のブレンド、熱可塑性および熱硬化性ウレタン、熱可塑性および熱硬化性尿素、(メタ)アクリル酸、熱可塑性ゴムポリマー、ポリウレタン、および合成または天然加硫ゴム、例えばバラタを含む。他の適切なコアおよびカバー材料は例えば米国特許出願公開2005/0164810、米国特許第5919100号、およびPCT刊行物WO00/23519および同WO00/29129に開示されており、これらの内容は参照してここに組み入れる。

20

30

40

【0054】

他の好ましい実施例において、この発明は、親水性がより小さなカチオン源を用いて製造されたHNPを含む組成物から製造されたセンタを具備するツーピースのまたは多層のゴルフボールを実現する。HNPは好ましくはE/X/Y型のポリマーをベースにする。好ましくは、コアの材料硬度は30ショアDから50ショアDである。カバーは、好ましくは、堅牢で切断耐性のあるHNP材料である。カバーは1または複数の層を有してよく、好ましくはその全体の厚さが0.051cm(0.020インチ)から0.114cm(0.045インチ)である。

【0055】

この発明のゴルフボールの反発係数(Coefficient Of Restitut

50

i o n。C O R) は一般に少なくとも 0.800、より好ましくは少なくとも 0.805、さらに好ましくは 0.810 であり、その A t t i 圧縮は 75 から 110、好ましくは 90 から 95 である。ここで用いる「C O R」はボールを堅固な板に向けて発射したときの入射速度に対するリバウンド速度の比として定義される。C O R を決定する場合、入射速度は 125 f t / s であると理解される。

【0056】

[例]

例 1：増加傾向の中和百分率勾配を伴うツーピースゴルフボール

ゴルフボールの内側コアは、約 85% の中和の H N M R P から製造され、その A t t i 圧縮は約 80 である。内側コアは約 100% の中和の H N P により被覆される。製造されたゴルフボールの A t t i 圧縮は約 90 未満であり、その反発係数 (C O R) は 0.800 より大きい。

10

【0057】

例 2：減少傾向の中和百分率勾配を伴うツーピースゴルフボール

ゴルフボールの内側コアは、約 100% の中和の H N M R P から製造され、その A t t i 圧縮は約 80 である。内側コアは約 80% の中和の H N P により被覆される。製造されたゴルフボールの A t t i 圧縮は約 90 未満であり、その反発係数 (C O R) は 0.800 より大きい。

【0058】

例 3：増加傾向の中和百分率勾配を伴うスリーピースゴルフボール

20

ゴルフボールの内側コアは、ポリブタジエンから製造され、その径は 3.56 c m (1.4 インチ) 未満である。第 2 の層は、約 85% の中和の H N P から製造され、そのショア D は約 60 より大きい。最も外側の層は、約 100% の中和の H N M R P から製造される。製造されたゴルフボールの A t t i 圧縮は約 95 未満であり、その反発係数 (C O R) は 0.800 より大きい。

【0059】

例 4：減少傾向の中和百分率勾配を伴うスリーピースゴルフボール

ゴルフボールの内側コアは、約 100% の中和の H N M R P から構築され、その A t t i 圧縮は約 80 である。第 2 の層は、約 85% の中和の H N P から製造され、そのショア D は約 60 より大きい。最も外側の層は、約 80% 未満の中和の熱可塑性材料から製造される。製造されたゴルフボールの A t t i 圧縮は約 95 未満であり、その反発係数 (C O R) は 0.800 より大きい。

30

【0060】

他の実施例に従うと、この発明の多層ゴルフボールのコアは熱硬化性材料および中和百分率勾配を伴う 2 以上のアイオノマー層を具備して良い。多層ボールは、好ましくは、約 40% を越えて中和されたアイオノマーを含む。1 実施例では、熱硬化性層は最も中央のコアであってよい。

【0061】

コアは、熱硬化性材料を有してよく、これは、例えば、シス - トランス変換触媒、ポリブタジエンを具備する弾力性ポリマー成分、フリーラジカル源、オプションとしての架橋剤およびフィラーまたは双方を含む反応生成物である。好ましくは、ポリブタジエン反応生成物を用いて少なくともゴルフボールのコアの一部を形成し、さらに、下記はコアを準備するための実施例に関するものである。好ましくは、反応生成物の - 50 ° C で測定した第 1 の動的剛性は、0 ° C で測定した第 2 の動的剛性より約 130 パーセント小さい。より好ましくは、第 1 の動的剛性は第 2 の動的剛性より約 125 パーセント小さい。最も好ましくは、第 1 の動的剛性は第 2 の動的剛性より約 110 パーセント小さい。

40

【0062】

シス - トランス変換には、有機イオウまたは金属含有有機イオウ化合物、イオウまたは金属を含有しない置換または非置換芳香族有機化合物、無機スルフィド化合物、芳香族有機金属化合物、またはこれらの混合物のようなシス - トランス変換触媒が必要である。シ

50

ス - トランス変換触媒成分はここに記述される 1 または複数のシス - トランス変換触媒を含んで良い。例えば、シス - トランス変換触媒は有機硫黄成分および無機硫化物成分のブレンドであってよい。

【 0 0 6 3 】

好ましい有機硫黄成分は、4, 4' - ジフェニルジスルフィド、4, 4' - ジトリルジスルフィド、または 2, 2' - ベンズアミドジフェニルジスルフィド、またはこれらのブレンドである。付加的に好ましい有機硫黄成分は、これに限定されないが、ペンタクロロチオフェノール、亜鉛ペンタクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノールの非金属塩、例えばペンタクロロチオフェノールのアンモニア塩、マグネシウムペンタクロロチオフェノール、コバルトペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、亜鉛ペンタフルオロチオフェノール、および、これらのブレンドである。好ましい候補はペンタクロロチオフェノール（オハイオ州ストウの S t r u c k t o l 社から入手できる）、亜鉛ペンタクロロチオフェノール（カリフォルニア州のサンフランシスコの C h i n a c h e m 社から入手できる）、およびこれらのブレンドである。付加的な例は本出願人の出願に係る米国特許出願第 1 0 / 8 8 2 1 3 0 号に記載されており、参照してここに組み入れる。

10

【 0 0 6 4 】

この有機硫黄シス - トランス変換触媒が存在する場合、このものは、好ましくは全弾性ポリマー成分を基準として少なくとも約 1 2 パーセントのトランス - ポリブタジエンアイソマーを含むように該反応生成物を製造するのに十分な量で存在するが、典型的には全弾性ポリマー成分を基準として約 3 2 パーセントを越えるトランス - ポリブタジエンアイソマーを含むように製造するのに十分な量で存在する。他の実施例において、金属 - 含有有機硫黄成分を、本発明に従って使用できる。適当な金属 - 含有有機硫黄成分は、ジエチルジチオカルバメート、ジアミルジチオカルバメートおよびジメチルジチオカルバメートまたはこれらの混合物の、カドミウム、銅、鉛、およびルテニウム類似体を包含するが、これらに制限されない。付加的に好適な例は本出願人の出願に係る米国特許第 1 0 / 4 0 2 5 9 2 号に見いだせる。

20

【 0 0 6 5 】

硫黄または金属を含まない、適当な置換または無置換の芳香族有機成分は、4, 4' - ジフェニルアセチレン、アゾベンゼン、またはこれらの混合物を含むが、これらに制限されない。該芳香族有機基は、好ましくはそのサイズにおいて、C₆ ~ C₂₀ なる範囲にあり、またより好ましくは C₆ ~ C₁₀ なる範囲にある。適当な無機硫化物成分は、硫化チタン、硫化マンガン、および鉄、カルシウム、コバルト、モリブデン、タングステン、銅、セレン、イットリウム、亜鉛、錫、およびビスマスの類似の硫化物を包含するが、これらに限定されない。

30

【 0 0 6 6 】

該シス - トランス変換触媒は、また第 V I A 族成分を含むこともできる。元素硫黄および重合体硫黄は、例えばオハイオ州、シャルドンの E l a s t o c h e m 社から、市販品として入手できる。硫黄触媒化合物の例は、P B (R M - S) - 8 0 元素硫黄および P B (C R S T) - 6 5 重合体硫黄を含み、これら各々は、E l a s t o c h e m 社から入手できる。「T E L L O Y」という商品名のテルル触媒の例および「V A N D E X」という商品名のセレン触媒の例は、各々 R T V a n d e r b i l t 社から市販品として入手できる。

40

【 0 0 6 7 】

フリーラジカル源は、しばしば、フリーラジカル開始剤とも呼ばれるが、組成物および手法に必要である。フリーラジカル源は、典型的にはペルオキシド、好ましくは有機ペルオキシドである。適切なフリーラジカル源は、ジ - t - アミルペルオキシド、ジ (2 - t - ブチル - パーオキシイソプロピル) ベンゼンペルオキシド、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、a - a ビス (t - ブチルペルオキシド) ジイソプロピルベンゼン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジクミルペ

50

ルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、2, 5 - ジ - (t - ブチルパーオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレート、ラウリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド等、およびこれらの任意の混合物である。

【0068】

架橋剤を含ませて反応生成物の硬度を増大させる。適切な架橋剤は、不飽和脂肪酸またはモノカルボン酸の1または複数の金属塩、例えば、亜鉛、アルミニウム、ナトリウム、リチウム、ニッケル、カルシウム、またはマグネシウムのアクリレート塩等、およびその混合物を含む。好ましいアクリレートは、亜鉛アクリレート、亜鉛ジアクリレート (Z D A)、亜鉛メタクリレート、および亜鉛ジメタクリレート (Z D M A) およびこれらの混合物を含む。架橋剤は、弾性ポリマー要素中のポリマーチェーンの一部を架橋するに足る量だけ含まれていなければならない。これは、例えば、架橋剤の種類は量を変更して達成でき、当業者には周知である。

10

【0069】

この発明のコア組成物は、他の層にも採用でき、コアまたはカバーの密度および/または比重を調整するためにポリブタジエン材料に加えられるフィラーを含んでも良い。フィラーは典型的にはポリマーまたは鉱物性粒子である。フィラーの例は、沈降水和シリカ、クレイ、タルク、アスベスト、ガラス繊維、アラミド繊維、マイカ、メタ珪酸カルシウム、硫酸バリウム、硫化亜鉛、リトポン、ケイ酸塩、炭化珪素、珪藻土、ポリ塩化ビニル、炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属、例えば、チタン、タングステン、アルミニウム、ビスマス、ニッケル、モリブデン、鉄、鉛、銅、ホウ素、コバルト、ベリリウム、亜鉛、錫、合金、例えば、スチール、黄銅、青銅、炭化ホウ素ホイスカー、炭化タングステンホイスカー、金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、粒子炭素質材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コットンフロク、天然ピチューメン、セルロースフロク、レザー繊維、マイクロバルーン、例えば、ガラス、セラミック、フライアッシュ、およびこれらの組み合わせである。

20

【0070】

酸化防止剤を、オプションとして、この発明により製造したセンター中のポリブタジエン中に含ませても良い。酸化防止剤は、ポリブタジエンの酸化による劣化を排除ないし防止する化合物である。この発明において有用な酸化防止剤は、これに限定されないが、無水キノリン酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、およびフェノール型の酸化防止剤である。

30

【0071】

他のオプションの構成成分、例えば、促進剤、具体的には、テトラメチルチウラム、しゃく解剤、処理助剤、可塑剤、染料および顔料、その他当業者に周知の他の添加物をこの発明によりそれらが用いられる目的を達成するのに十分な量だけ使用しても良い。

【0072】

このようなポリブタジエンベースの材料の例はつぎのようなものである。すなわち、100部のポリブタジエンポリマー、5 - 10部の金属アクリレートまたはメタクリレート架橋剤、5部の密度調製用材料としての酸化亜鉛、2部のフリーラジカル源としてのジクミルペルオキシド、X部の金属粉末フィラー、例えばタングステンまたは他の重い金属である。ただし、Xは、パッチの所望比重に左右される。Xは数、整数および実数である。

40

【0073】

さらに、この発明の多層ゴルフボールにおいては、アイオノマーは、コアとして、または中間層の1つとしても好適である。適切なアイオノマーポリマーは (すなわちコポリマー、またはターポリマー型のアイオノマー) は - オレフィン / 不飽和 - d - カルボン酸コポリマー型のアイオノマー樹脂またはターポリマー樹脂を含む。コポリマーアイオノマーは、 - オレフィンおよび3 ~ 8個の炭素原子を有する , - 不飽和カルボン酸のコポリマー中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して取得する。適切な - オレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、および1 - ヘキセンである

50

。適切な不飽和カルボン酸の例はアクリル、メタクリル、エタクリル、 α -クロロアクリル、クロトン、マレイン、フマル、およびイタコン酸である。コポリマーアイオノマーの酸含量や中和の程度は種々であり、中和は上述した一価または二価のカチオンにより行われる。

【0074】

ターポリマーアイオノマーは、 α -オレフィン、3～8個の炭素原子を有する α -不飽和カルボン酸および2～22個の炭素原子を有する α -不飽和カルボン酸塩のコポリマー中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して取得する。適切な α -オレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、および1-ヘキセンである。適切な不飽和カルボン酸の例はアクリル、メタクリル、エタクリル、 α -クロロアクリル、クロトン、マレイン、フマル、およびイタコン酸である。ターポリマーアイオノマーの酸含量や中和の程度は種々であり、中和は上述した一価または二価のカチオンにより行われる。適切なアイオノマー樹脂の例は、ウィルミントンのデュポン(E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE)の商品名「SURLYN」として又はテキサスのアービングのエクソン(Exxon)のIOTEKとして製造されているものを含む。

10

【0075】

この発明のコアのアイオノマーは、金属カチオンにより部分的に中和されてもよい。酸コポリマー中の酸部分は、カチオン、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛、アルミニウム、またはこれらの混合物により、約1から約100%、好ましくは、少なくとも約40から約100%、さらに好ましくは少なくとも約90から約100%だけ中和されてアイオノマーを形成する。

20

【0076】

さらに、DuPont(商標)Surlyn(商標)アイオノマーはこの発明の多層ゴルフボールのカバ用の好ましい材料である。これらアイオノマーは、酸基を部分的にマグネシウム、リチウム、ナトリウム、および亜鉛イオンで中和させたエチレンコポリマーである。

【表 2】

表 2 : カバーに好適なアイオノマーの例

アイオノマーのタイプ	酸W t %	中和モル%
A	19.0	38.8
B	9.0	49.6
C	15.0	55.2
D	15.0	47.2
E	15.0	42.2
F	10.0	48.7
G	19.0	37.3
H	19.0	45.3
I	9.0	52.0
J	10.0	55.0
K	11.0	35.7
L	15.0	56.2
M	15.0	30.2
N	15.0	51.2
O	10.0	68.9
P	19.0	35.6
Q	19.0	37.8
R	9.0	41.3
S	10.5	69.0
T	11.0	61.8
U	12.0	47.6
V	15.0	60.8
W	15.0	54.4
X	15.0	19.5
Y	15.0	17.6
Z	12	100.0
AA	15	100.0
BB	19	100.0

10

20

30

【0077】

Surllyn (商標) アイオノマーは、単独で、またはブレンドして用いて良い。例えば、アイオノマーEおよびアイオノマーMの50/50のブレンドはこの発明のカバーとして適切な材料を構成した。これについては表3を参照されたい。

40

【表 3】

表 3：2つの異なるアイオノマーの50／50のブレンド

アイオノマーのタイプ	酸のw t %	中和のモル%
E	15.0	42.2
M	15.0	30.2
50／50のE／M	15.0	36.2

10

【0078】

例5：増加傾向の中和百分率勾配を伴うツーピースゴルフボール

内側コアは70%未満の中和のアイオノマーから製造され、単一のカバー層の中和は80%を超える。他の実施例では、内側コアは60%未満の中和のアイオノマーから製造され、単一のカバー層の中和は90%を超える。

【0079】

例6：減少傾向の中和百分率勾配を伴うツーピースゴルフボール

内側コアは80%を越えて中和されたアイオノマーから製造され、単一のカバー層の中和は70%未満である。他の実施例では、内側コアは90%を越えて中和されたアイオノマーから製造され、単一のカバー層の中和は60%未満である。

20

【0080】

例7：増加傾向の中和百分率勾配を伴うスリーピースゴルフボール

内側コアは60%未満の中和のアイオノマーポリマーから製造される。中間層は60%から89%の中和のアイオノマーから製造される。カバーは90%を越えて中和されたアイオノマーから製造される。

【0081】

例8：減少傾向の中和百分率勾配を伴うスリーピースゴルフボール

内側コアは90%を越えて中和されたアイオノマーから製造される。中間層は60%から89%の中和のアイオノマーから製造される。カバーは60%未満の中和のアイオノマーから製造される。

30

【0082】

例9：増加傾向の中和百分率勾配を伴うフォーピースゴルフボール

最も内側のコアは70%未満の中和のアイオノマー、または熱硬化性ポリブタジエンから製造される。外側のコアは70%から84%の中和のアイオノマーから製造される。内側カバー層は85%から99%の中和のアイオノマーから製造される。カバーは100%の中和のアイオノマーから製造される。

【0083】

例10：減少傾向の中和百分率勾配を伴うフォーピースゴルフボール

最も内側のコアは100%の中和のアイオノマー、または熱硬化性ポリブタジエンから製造される。外側のコアは85%から99%の中和のアイオノマーから製造される。内側カバー層は70%から84%の中和のアイオノマーから製造される。カバーは70%未満の中和のアイオノマーから製造される。

40

【0084】

例11：熱可塑性成分が40%を越え、さらに少なくとも3つの隣接アイオノマー層を有するゴルフボール

コアは熱硬化性材料から製造され、その径は3.56cm(1.4インチ)である。ゴルフボールの残りの部分は、熱可塑性材料から製造され、熱可塑性材料の体積%が約42.1%になるようにする。外側コアは約35%以上の中和のアイオノマー材料から製造さ

50

れる。中間層は約 40 % 以上の中和のアイオノマー材料から製造される。内側カバーは約 50 % 以上の中和のアイオノマーから製造される。カバーは 50 / 50 のアイオノマー E / M の部連で出ある。表 3 を参照されたい。

【0085】

例 12 : 熱可塑性成分が 40 % を越え、さらに少なくとも 2 つの隣接アイオノマー層を有するゴルフボール

コアは熱硬化性材料から製造され、その径は 3.56 cm (1.4 インチ) である。ゴルフボールの残りの部分は、熱可塑性材料から製造され、熱可塑性材料の体積 % が約 42.1 % になるようにする。中間層は約 55 % の中和のアイオノマー材料から製造される。カバーは約 65 % の中和のアイオノマーから製造される。

10

【0086】

中和百分率は通信から減少するものでも良い。

【0087】

例 13 : 熱可塑性成分が 40 % を越え、さらに高度に中和されていない少なくとも 2 つの隣接アイオノマー層を有するゴルフボール

例 13 は、中和アイオノマーが高度に中和されていない点を除き、例 12 と同一である。

【0088】

ここで引用したすべての特許、刊行物、テスト手順および他の文献は、優先権書類も含めて、この発明と矛盾しない範囲において、参照してここに組み入れられる。

20

【0089】

作業例における他の事柄、または、とくに明言しなくとも、すべての数値範囲、量、値、百分率、例えば材料の量についてのこれら、および明細書中の他のものは、たとえその値、量または範囲に関連して用語「約」が表示されていなくとも、「約」がその前に配置されているように読むことができる。したがって、そうでないと示されていない限り、明細書および特許請求の範囲に表される数のパラメータは近似的であり、これは、この発明により得られることが企図される所望の特性に応じて変化する。最低限でも、もちろん均等論の適用を制約するものではないが、各数のパラメータは記録されている有効数字の数や通常の丸め処理に照らして解釈されるべきである。

【0090】

この発明の広範な範囲を示す数値範囲およびパラメータは近似的であるけれども、具体例において示された数値は可能な限り正確に記録した。任意の数値は、それでも、それぞれのテスト計測に見いだされる標準偏差に必然的に起因する誤差を含む。さらに、種々のスコープの数値範囲が示される場合には、例示された値を含めた値の任意の組み合わせが利用できると理解されたい。

30

【0091】

この発明の事例的な実施例を具体的に説明したが、種々の他の変更が当業者に明らかであり、またこの発明の趣旨を逸脱することなく容易になすことができることに留意されたい。したがって、添付の特許請求の範囲のスコープは、ここに開示された例や記述に制約されることを意図されていない。特許請求の範囲は、この発明の特許可能な新規な特徴のすべてをカバーするように理解されるべきであり、それには当業者にとって均等なすべての特徴も含まれる。

40

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】この発明に従うゴルフボールの正面図である。

【図 2】図 1 のゴルフボールのソリッドコア、中間層、およびカバーを示す断面図である。

【図 3】この発明に従う他のゴルフボールの断面図であり、ソリッドコア、複数の中間層、およびカバーを示すものである。

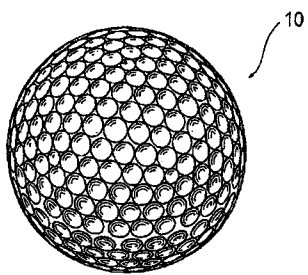
【符号の説明】

50

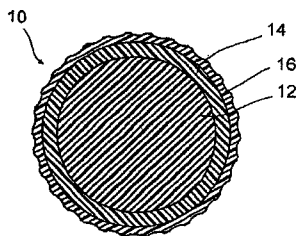
【 0 0 9 3 】

1 0 ゴルフボール
1 2 コア
1 4 中間層
1 6 カバー

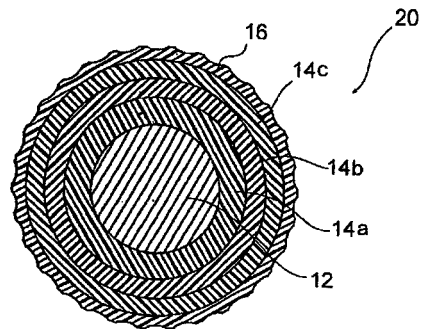
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ジェイ . サリバン

アメリカ合衆国、02806 ロードアイランド州、パーリントン、リバー オーク ロード 3

(72)発明者 デレク エイ . ラッド

アメリカ合衆国、02743 マサチューセッツ州、アクシネット、レオナード ストリート 2
29

(72)発明者 エドムンド エイ . ヘバート

アメリカ合衆国、02739 マサチューセッツ州、マタポアセット、ネッズ ポイント ロード
7

【 外国語明細書 】

MULTI-LAYER GOLF BALLS COMPRISING IONOMERS
HAVING A PERCENT NEUTRALIZATION GRADIENT

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention is directed to multi-layer golf balls comprising at least two adjacent layers of neutralized polymers, of which at least one layer may be a highly neutralized moisture resistant polymer (HNMRP), whereby the at least two adjacent layers show a percent neutralization gradient that either increases or decreases from the center.

10 The present invention is also directed to multi-layer golf balls comprising at least two adjacent layers of neutralized polymers, of which at least one layer may be an ionomer, whereby the at least two adjacent layers show a percent neutralization gradient that either increases or decreases from the center.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 Conventional golf balls can be divided into two general classes: solid and wound. Solid golf balls include one-piece, two-piece (*i.e.*, solid core and a cover), and multi-layer (*i.e.*, solid core of one or more layers and/or a cover of one or more layers) golf balls. Wound golf balls include a solid, hollow, or fluid-filled center, surrounded by a tensioned elastomeric material, and a cover.

Golf ball core and cover layers are typically constructed with polymer compositions including, for example, polybutadiene rubber, polyurethanes, polyamides, ionomers, and blends thereof. Ionomers, particularly highly neutralized ionomers, are a preferred group of polymers for golf ball layers because of their toughness, durability, and wide range of hardness values.

5 However, conventional highly neutralized polymers (HNP) are hydrophilic due to the use of magnesium ions to neutralize the ionomers. Therefore the conventional highly neutralized ionomers can absorb a significant amount of moisture that can lead to processing difficulties and reduction in golf ball performance such as decreased coefficient of restitution ("COR") and stiffness due to the plasticization of ionic aggregates by water molecules.

10 Therefore, there remains a need for improved water or moisture resistant golf ball compositions and, in particular, highly neutralized or fully neutralized ionomers. The present invention exemplifies the use of these novel compositions in at least two adjacent layers of neutralized ionomeric polymers with a percent neutralization gradient that either increases or decreases from the center. At least one of the at least two adjacent layers can be a highly

15 neutralized moisture resistant polymer.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a multilayer golf ball including a core, an intermediate layer, and a cover, the intermediate layer and cover being adjacent to each other. At

20 least one of the intermediate layer or cover includes a first highly neutralized moisture resistant acid polymer composition having a moisture vapor transmission rate of 8 g-mil/100in²/day or less. The adjacent layer (intermediate layer or cover) not including the first highly neutralized moisture resistant acid polymer includes a second highly neutralized acid polymer. The two adjacent layers, in tandem, form a percent neutralization gradient.

25 In one embodiment, the percent neutralization gradient progressively increases toward the outside of the golf ball. Alternatively, the percent neutralization gradient progressively decreases toward the outside of the golf ball. The first highly neutralized moisture resistant acid polymer preferably has a moisture vapor transmission rate of 5 g-mil/100in²/day or less, more

30 preferably 3 g-mil/100in²/day or less. At least one of the first and second highly neutralized acid polymers comprise acid groups that are at least 90% neutralized, more preferably 100%

neutralized. The first highly neutralized moisture resistant acid polymer is neutralized with less hydrophilic cation sources, such as metal ions and compounds of potassium, cesium, calcium, barium, manganese, copper, zinc, and tin.

5 The total golf ball has a first volume and the two layers formed from the first and second highly neutralized acid polymers combine to have a second volume that is at least 40 percent of the first volume, more preferably at least 70 percent of the first volume, most preferably at least 90 percent of the first volume.

10 The present invention is also directed to a multi-layer golf ball including a core and at least three adjacent layers comprising highly-neutralized acid polymers. The three adjacent layers include an innermost layer, an intermediate layer, and an outermost layer. The golf ball has a first volume and a combination of the innermost, intermediate, and outermost adjacent layers form a percent neutralization gradient and have a second volume that is at least about 40%
15 of the first volume. More preferably, the second volume is at least 70% of the first volume, most preferably the second volume is at least 90% of the first volume.

 In one embodiment, the percent neutralization gradient progressively increases toward the outside of the golf ball. Preferably, the percent neutralization of the innermost layer is from
20 about 20 to 70, the percent neutralization of the intermediate layer is from about 50 to 90, and the percent neutralization of the outermost layer is from about 70 to 100, and wherein the percent neutralization of the innermost layer is less than the percent neutralization of the intermediate layer, and the percent neutralization of the intermediate layer is less than the percent neutralization of the outermost layer.

25 In an alternative embodiment, the percent neutralization gradient progressively decreases toward the outside of the golf ball. Preferably, the percent neutralization of the innermost layer is from about 70 to 100, the percent neutralization of the intermediate layer is from about 50 to 90, and the percent neutralization of the outermost layer is from about 20 to 70, and wherein the
30 percent neutralization of the innermost layer is greater than the percent neutralization of the

intermediate layer, and the percent neutralization of the intermediate layer is greater than the percent neutralization of the outermost layer.

The present invention is further directed to a multi-layer golf ball including a core layer,
5 an intermediate layer adjacent to the core layer, and an outermost layer adjacent to the
intermediate layer. The golf ball has a first volume and at least two of the adjacent layers
comprise a neutralized acid polymer, said two adjacent layers combining to form a percent
neutralization gradient. Preferably, the combined adjacent layers have a second volume that is at
least 40% of the first volume, more preferably at least 70% of the first volume, and most
10 preferably at least 90% of the first volume.

In one embodiment, the percent neutralization gradient progressively increases towards
the outside of the golf ball. In an alternative embodiment, the percent neutralization gradient
progressively decreases towards the outside of the golf ball. The neutralized acid polymer
15 typically includes acid groups that are neutralized from about 80 to 100%.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

In the accompanying drawings which form a part of the specification and are to be read in
conjunction therewith and in which like reference numerals are used to indicate like parts in the
20 various views:

FIG. 1 is a front view of a golf ball in accordance to the present invention;

FIG. 2 is a cross-sectional view of the golf ball in FIG. 1 showing a solid core, an
intermediate layer and a cover; and

FIG. 3 is a cross-sectional view of another golf ball in accordance to the present invention
25 showing a solid core with multiple intermediate layers and a cover.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention is directed to multilayer golf balls comprising at least two adjacent layers
of highly neutralized acid polymers (HNP), of which at least one layer can be a highly

neutralized moisture resistant polymer (HNMRP), whereby the at least two adjacent layers form a percent neutralization gradient that either increases or decreases from the center. Preferably, when the golf ball has two HNP layers, one of them is an HNMRP layer.

5 The invention is also directed to multilayer golf balls comprising at least 40 volume percent thermoplastic materials while having a percent neutralization gradient that either increases or decrease. The core of the golf balls can be thermoplastic or non-thermoplastic materials. Preferably, the thermoplastic material is about at least 90 volume percent.

Golf balls of the invention may include two-piece and multi-layer golf balls having a variety of core materials, intermediate layers, covers, and coatings. As shown generally in FIGS. 10 1, 2 and 3, where like numbers designate like parts, reference number 10 broadly designates a golf ball in accordance to the present invention. Golf ball 10 preferably has a core 12, an intermediate layer 14 and a cover 16. The intermediate layer 14 may be a single layer as in FIG. 2. The intermediate layer 14 may also comprise multiple layers ranging from 1 to 6, as illustrated by 14a, 14b and 14c in FIG. 3. The intermediate layer may also be an inner cover 15 layer, an outer core layer, or a mantle layer, and the ball may have up to 6 intermediate layers.

As used herein, "highly neutralized acid polymer" (HNP) refers to the acid polymer after at least 70%, preferably at least 80%, more preferably at least 90%, even more preferably at least 95%, and most preferably 100%, of the acid groups thereof are neutralized.

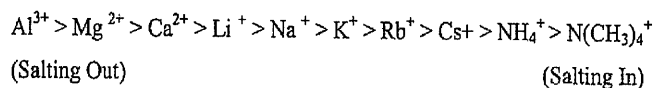
Conventional HNP materials are hydrophilic due to the highly hydrophilic nature of the 20 cation sources traditionally used to neutralize the ionomers, such as magnesium and magnesium salts of fatty acids. As a result, conventional HNP materials may absorb a significant amount of moisture from 2,000 to 10,000 parts per million (ppm), causing problems in the manufacturing process and negatively affecting the performance of the golf balls.

As used herein, "highly neutralized moisture resistant polymers" (HNMRP) are created 25 when less hydrophilic cation source is used to produce HNP's. The resulting HNP's have improved moisture vapor transmission properties. For example, a polymer composition comprising an HNP, wherein the HNP is produced using a less hydrophilic cation source, can have a moisture vapor transmission rate (MVTR) of 8 g-mil/100in²/day or less, or preferably 5 g-

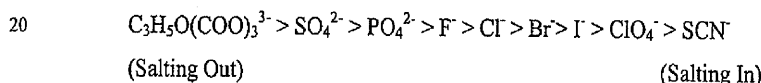
mil/100in²/day or less, or more preferably 3 g-mil/100in²/day or less. The MVTR can be less than 1 g-mil/100in²/day. As used herein, moisture vapor transmission rate (MVTR) is given in g-mil/100in²/day, and is measured at 20°C, and according to ASTM F1249-99. The HNMRP's can be considered as specialized HNP's that possess moisture resistant properties. Therefore,
 5 HNMRP's can be considered as a subset of HNP's.

As used herein, "less hydrophilic" refers to cation sources which are less hydrophilic than conventional magnesium-based cation sources. Using one or more of such less hydrophilic cation sources, the HNMRP's of the present invention are produced. Without being limited to any particular theory, hydrophilicity is related to the strength of hydration of the cations or cation
 10 sources. Therefore, HNP that are made with strongly hydrated cations are more hydrophilic, and HNP that are made with weakly hydrated cations are less hydrophilic.

The strength of hydration of cations and anions is useful in predicting the interaction between biopolymers such as proteins and water. For instance, it has been observed that, in the presence of strongly hydrated cations such as magnesium, proteins will precipitate, or salted out,
 15 more easily. Known originally as the Hofmeister series, the ranking of the strength of hydration of cations is generally accepted as:



Similarly, the ranking of the strength of hydration of anions is generally accepted as:



See "The Hofmeister Series", by M. Chaplin, updated 28 March 2006 and available at <http://www.lsbu.ac.uk/water/hofmeister.html> and references therein. See also "Water 2", Course Materials for MSE 461, Spring 2006, Cornell U., Instructor D. Grubb and available at
 25 http://www.mse.cornell.edu/courses/mse461/Notes/Water_2/water_2.html and references therein.

U.S. Patent No. 6,013,708 (the '708 patent) to Mallon *et al.* is an application of the Hofmeister series to the control of solubility of polymers with the use of either "kosmotropic

salts" that generally decrease the solubility of substances in water, or "chaotropic salts" that generally increase the solubility of substances in water. Examples of "kosmotropic" anions include sulfate, fluoride, phosphate, acetate, citrate ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^-$), tartrate ($^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2^-$), and hydrogen phosphate. Examples of "chaotropic" anions include thiocyanate, perchlorate, chlorate, bromate, iodide, nitrate and bromide. The disclosure of the '708 patent and references cited therein is incorporated herein by reference.

Examples of suitable less hydrophilic cation sources to make HNMRP's include, but are not limited to, silicone, silane, and silicate derivatives and complex ligands; metal ions and compounds of rare earth elements; and less hydrophilic metal ions and compounds of alkali metals, alkaline earth metals, and transition metals; and combinations thereof. Particular less hydrophilic cation sources include, but are not limited to, metal ions and compounds of potassium, cesium, calcium, barium, manganese, copper, zinc, tin, and rare earth metals. Potassium-based compounds are a preferred less hydrophilic cation source, and particularly Oxone[®], commercially available from E. I. DuPont de Nemours and Company. Oxone[®] is a monopersulfate compound wherein potassium monopersulfate is the active ingredient present as a component of a triple salt of the formula $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ [potassium hydrogen peroxymonosulfate sulfate (5:3:2:2)]. The amount of less hydrophilic cation source used is readily determined based on the desired level of neutralization.

As used herein, "percent neutralization gradient" is a description of the extents of neutralization of adjacent layers of ionomers. The percent neutralization gradient of the golf balls of the invention either increases or decrease from the center.

In one embodiment having two adjacent layers of HNP, golf balls with an increasing percent neutralization gradient may be constructed when the neutralization of the inner layer is 70% or less while the neutralization of the outer layer can be from about 71 to 100%. An increasing percent neutralization gradient may also be achieved when the neutralization of the inner layer is greater than about 70% to about 95% while the neutralization of the outer layer is about 100%. Conversely, golf balls with a decreasing percent neutralization gradient may be built when the neutralization of the inner layer is from about 75% to about 100% while the neutralization of the outer layer is about 70%.

In the embodiment having two adjacent layers of ionomers, the adjacent layers may comprise core 12 and intermediate layer 14, or intermediate layer 14 and cover 16, as depicted in FIG. 2. The adjacent layers of HNP may also comprise the multiple intermediate layers such as 14a and 14b, or 14b and 14c as depicted in FIG. 3. Preferably, at least one of the two adjacent
5 layers of ionomer in this embodiment comprises an HNP, optionally where the HNP is an HNMRP. Alternatively, both adjacent layers of ionomer are HNP, one or both of which may be an HNMRP.

In a different embodiment having three or more adjacent layers of ionomer, golf balls with an increasing percent neutralization gradient may be assembled wherein the percent
10 neutralization of the innermost layer is from about 20 to 70, while the percent neutralization of the second or intermediate adjacent layer is greater than the percent neutralization of the innermost layer and is about 50 to 90% neutralized. The third or outermost adjacent layer has a percent neutralization greater than that of the intermediate layer and is about 70 to 100% neutralized. Conversely, golf balls with a decreasing percent neutralization gradient may be
15 assembled wherein the percent neutralization of the innermost layer is about 70 to 100 while the percent neutralization of the second or intermediate adjacent layer is smaller than the percent neutralization of the innermost layer and is about 50 to 90% neutralized. The third or outermost adjacent layer has a percent neutralization smaller than that of the intermediate layer and is about 20 to 70% neutralized.

20 In the embodiment having three or more adjacent layers of ionomer, the adjacent layers may comprise the core 12 and the multiple intermediate layers 14a and 14b as depicted in FIG. 3. The adjacent layers may also comprise three multiple intermediate layers such as 14a, 14b and 14c in FIG. 3. Preferably, at least one of the three or more adjacent layers of ionomer comprises HNP and preferably an HNMRP. Cover layer 16 may also comprise HNP and follow the percent
25 neutralized gradient of the inner layers.

From a different perspective, the volume percentage of the thermoplastic materials in the multilayer golf balls of the invention can be at least 40%, preferably at least 70%, and most preferably at least 90%, while the percent neutralization gradient of adjacent layers of HNP increases or decreases from the center of the ball.

The core of the multilayer golf balls having at least 40 volume percent of thermoplastic materials is preferably solid, but may be hollow or liquid-, gel-, or gas-filled. Core 12 can be made from any suitable core materials, including neutralized thermoplastics such as ionomer resins, polyamides, and polyesters. *See* commonly-owned U.S. Patent No. 6,999,638 (the '638 patent) to Rajagopalan and Sullivan and references cited therein for additional examples of thermoplastic materials. The core 12 can also be made from non-thermoplastics or thermosetting polymers such as natural rubber, polybutadiene (PBD), polyisoprene, and styrene-butadiene. *See* also the '638 patent and referenced cited therein for additional examples of non-thermoplastic materials.

As shown in Table 1, if the size of the non-thermoplastic core is about 1.420 inches in diameter, the volume percentage of the thermoplastic materials will be about 39.6% for a conventional golf ball with a diameter of 1.68 inches. If the size of the non-thermoplastic core decreases to 1.400, 1.250 and 1.00 inches in diameter, the volume percentage of the thermoplastic materials such as HNP will increase to 42.1, 58.8 and 78.9, respectively.

Table 1: Size of Non-Thermoplastic Materials Relative to Volume Percentage of Neutralized Thermoplastic Materials.

Size of Inner Non-Thermoplastic Materials (Inches)	Volume % of Inner Non-Thermoplastic Materials	Volume % of Neutralized Thermoplastic Materials
1.420	60.4	39.6
1.400	57.9	42.1
1.250	41.2	58.8
1.000	21.1	78.9

The cover 16 of the golf balls of the invention may contain one or more layers, such as a double cover having an inner and outer cover layer. Preferably, the cover 16 is one layer.

The golf balls of the invention demonstrate desirable qualities such as distance, spin, speed and playability by having increasing or decreasing percent neutralization gradient between at least two adjacent ionomeric layers. By incorporating additional features such as HNM RP, volume percentage of thermoplastic materials and the size of the core, separately or in combination, the golf balls of the invention achieve additional advantages.

The ionomers of the present invention are salts of homopolymers and copolymers of α,β -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids, and combinations thereof. The term "copolymer," as used herein, includes polymers having two types of monomers, those having three types of monomers, and those having more than three types of monomers. Preferred acids
5 are (meth) acrylic acid, ethacrylic acid, maleic acid, crotonic acid, fumaric acid, itaconic acid. (Meth) acrylic acid is particularly preferred. As used herein, "(meth) acrylic acid" means methacrylic acid and/or acrylic acid. Likewise, "(meth) acrylate" means methacrylate and/or acrylate. Preferred acid polymers are copolymers of a C_3 to C_8 α,β -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid and ethylene or a C_3 to C_6 α -olefin, optionally including a softening
10 monomer. Particularly preferred acid polymers are copolymers of ethylene and (meth) acrylic acid.

When a softening monomer is included, the acid polymer is referred to herein as an E/X/Y-type copolymer, wherein E is ethylene, X is a C_3 to C_8 α,β -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid, and Y is a softening monomer. The softening monomer is typically
15 an alkyl (meth) acrylate, wherein the alkyl groups have from 1 to 8 carbon atoms. Preferred E/X/Y-type copolymers are those wherein X is (meth) acrylic acid and/or Y is selected from (meth) acrylate, n-butyl (meth) acrylate, isobutyl (meth) acrylate, methyl (meth) acrylate, and ethyl (meth) acrylate. More preferred E/X/Y-type copolymers are ethylene/(meth) acrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/(meth) acrylic acid/methyl acrylate, and ethylene/(meth) acrylic
20 acid/ethyl acrylate.

The amount of ethylene or C_3 to C_6 α -olefin in the acid copolymer is typically at least 15 wt%, preferably at least 25 wt%, more preferably at least 40 wt%, and even more preferably at least 60 wt%, based on the total weight of the copolymer. The amount of C_3 to C_8 α,β -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid in the acid copolymer is typically from 1 wt% to 35 wt%,
25 preferably from 4 wt% to 35 wt%, more preferably from 6 wt% to 35 wt%, and even more preferably from 8 wt% to 20 wt%, based on the total weight of the copolymer. The amount of optional softening comonomer in the acid copolymer is typically from 0 wt% to 50 wt%.

Suitable acid polymers also include partially neutralized acid polymers. Examples of suitable partially neutralized acid polymers include, but are not limited to, Surlyn[®] ionomers,

commercially available from E. I. DuPont de Nemours and Company; AClyn[®] ionomers, commercially available from Honeywell International Inc.; and Iotek[®] ionomers, commercially available from Exxon Mobil Chemical Company. Additional suitable acid polymers are more fully described, for example, in U.S. Patent No. 6,953,820 and U.S. Patent Application
5 Publication No. 2005/0049367, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

The acid polymers of the present invention can be direct copolymers wherein the polymer is polymerized by adding all monomers simultaneously, as described in, for example, U.S. Patent No. 4,351,931, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.
10 Ionomers can be made from direct copolymers, as described in, for example, U.S. Patent No. 3,264,272 to Rees, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Alternatively, the acid polymers of the present invention can be graft copolymers wherein a monomer is grafted onto an existing polymer, as described in, for example, U.S. Patent Application Publication No. 2002/0013413, the entire disclosure of which is hereby incorporated
15 herein by reference.

Compositions of the present invention may include at least one inventive HNMRP (i.e., produced using a less hydrophilic cation source), and optionally include one or more additional HNP(s). When included, the additional HNP's can be one or more inventive HNP's (i.e., produced with one or more cations described above) and/or one or more conventional HNP(s)
20 (i.e., produced using a conventional cation source). The total amount of HNP(s) in the composition is preferably at least 30 wt%, more preferably at least 50 wt%, even more preferably from 50 wt% to 99.5 wt%, and even more preferably from 60 wt% to 98 wt%, based on the total polymeric weight of the composition. Preferably, the amount of inventive HNP(s) present in the composition is at least 30 wt%.

25 In order to be processable, the ionomer-containing composition of the present invention has a melt flow index of at least 0.5 g/10 min. Preferably, the melt flow index of the ionomer-containing composition is from 0.5 g/10 min to 100.0 g/10 min, more preferably from 1.0 g/10 min to 10.0 g/10 min, and even more preferably from 1.0 g/10 min to 5.0 g/10 min.

Compositions of the present invention may optionally contain one or more melt flow modifier(s). Suitable melt flow modifiers include organic acids and salts thereof, polyamides, polyesters, polyacrylates, polyurethanes, polyethers, thermoplastic polyureas, polyhydric alcohols, and combinations thereof. Suitable organic acids are aliphatic organic acids, aromatic organic acids, saturated mono-functional organic acids, unsaturated monofunctional organic acids, multi-unsaturated mono-functional organic acids, and dimerized derivatives thereof. Particular examples of suitable organic acids include, but are not limited to, caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, stearic acid, behenic acid, erucic acid, oleic acid, linoleic acid, myristic acid, benzoic acid, palmitic acid, phenylacetic acid, naphthalenoic acid, dimerized derivatives thereof. When one or more organic acid salt(s) are included in compositions of the present invention, the cation source used to produce the organic acid salt(s) is preferably a less hydrophilic cation source. Suitable organic acids are more fully described, for example, in U.S. Patent No. 6,756,436, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

Additional non-fatty acid melt flow modifiers, suitable for use in compositions of the present invention, include those described in co pending U.S. Patent Application Serial Nos. 11/216,725 and 11/216,726, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

Compositions of the present invention may optionally contain one or more additives in an amount of from 0 wt% to 60 wt%, based on the total weight of the composition. Suitable additives include, but are not limited to, chemical blowing and foaming agents, optical brighteners, coloring agents, fluorescent agents, whitening agents, UV absorbers, light stabilizers, defoaming agents, processing aids, mica, talc, nano-fillers, antioxidants, stabilizers, softening agents, fragrance components, plasticizers, impact modifiers, TiO₂, acid copolymer wax, surfactants, and fillers, such as zinc oxide, tin oxide, barium sulfate, zinc sulfate, calcium oxide, calcium carbonate, zinc carbonate, barium carbonate, clay, tungsten, tungsten carbide, silica, lead silicate, regrind (recycled material), and mixtures thereof. Suitable additives are more fully described in, for example, U.S. Patent Application Publication No. 2003/0225197, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

Compositions may optionally be produced by blending the ionomer of the present invention with one or more additional polymers, such as thermoplastic polymers and elastomers. Examples of thermoplastic polymers suitable for blending with the invention HNPs include, but are not limited to, polyolefins, polyamides, polyesters, polyethers, polycarbonates, polysulfones, 5 polyacetals, polylactones, acrylonitrile-butadiene-styrene resins, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, styrene-acrylonitrile resins, styrene maleic anhydride, polyimides, aromatic polyketones, ionomers and ionomeric precursors, acid copolymers, conventional HNPs, polyurethanes, grafted and non-grafted metallocene-catalyzed polymers, single-site catalyst polymerized polymers, high crystalline acid polymers, cationic ionomers, and combinations 10 thereof. Particular polyolefins suitable for blending include one or more, linear, branched, or cyclic, C₂-C₄₀ olefins, particularly polymers comprising ethylene or propylene copolymerized with one or more C₂-C₄₀ olefins, C₃-C₂₀ α -olefins, or C₃-C₁₀ α -olefins. Particular conventional HNPs suitable for blending include, but are not limited to, one or more of the HNPs disclosed in U.S. Patent Nos. 6,756,436, 6,894,098, and 6,953,820, the entire disclosures of which are hereby 15 incorporated herein by reference. Examples of elastomers suitable for blending with the invention polymers include all natural and synthetic rubbers, including, but not limited to, ethylene propylene rubber ("EPR"), ethylene propylene diene rubber ("EPDM"), styrenic block copolymer rubbers (such as SI, SIS, SB, SBS, SIBS, and the like, where "S" is styrene, "I" is isobutylene, and "B" is butadiene), butyl rubber, halobutyl rubber, copolymers of isobutylene 20 and p-alkylstyrene, halogenated copolymers of isobutylene and p-alkylstyrene, natural rubber, polyisoprene, copolymers of butadiene with acrylonitrile, polychloroprene, alkyl acrylate rubber, chlorinated isoprene rubber, acrylonitrile chlorinated isoprene rubber, and polybutadiene rubber (cis and trans). Additional suitable blend polymers include those described in U.S. Patent No. 5,981,658, for example at column 14, lines 30 to 56, the entire disclosure of which is hereby 25 incorporated herein by reference. The blends described herein may be produced by post-reactor blending, by connecting reactors in series to make reactor blends, or by using more than one catalyst in the same reactor to produce multiple species of polymer. The polymers may be mixed prior to being put into an extruder, or they may be mixed in an extruder.

Compositions of the present invention typically have a flexural modulus of from 3,000 30 psi to 200,000 psi, preferably from 5,000 psi to 150,000 psi, more preferably from 10,000 psi to 125,000 psi, and even more preferably from 10,000 psi to 100,000 psi. The material hardness of

the composition is generally from 30 Shore D to 80 Shore D. In embodiments wherein the composition is present in a golf ball center, the composition preferably has a material hardness of from 30 Shore D to 50 Shore D. In embodiments wherein the composition is present in a golf ball cover layer, an outer core layer, or an intermediate layer disposed between the core and the cover, the composition preferably has a material hardness of from 30 Shore D to 70 Shore D. The notched izod impact strength of the compositions of the present invention is generally at least 2 ft-lb/in, as measured at 23°C according to ASTM D256.

The present invention is not limited by any particular method or any particular equipment for making the composition. In a preferred embodiment, the composition is prepared by the following process. An acid polymer, preferably ethylene/(meth) acrylic acid, is fed into a melt extruder, such as a single or twin screw extruder. A suitable amount of a less hydrophilic cation source is added to the molten acid polymer. The acid polymer may be partially neutralized prior to contact with the cation source, preferably with a cation source selected from metal ions and compounds of calcium, magnesium, and zinc. The acid polymer/cation mixture is intensively mixed prior to being extruded as a strand from the die-head. Optionally, a less hydrophilic cation source based on a fatty acid salt or other non-fatty acid salt melt flow modifier is incorporated during the HNP production. In a particular aspect of this embodiment, the ethylene/(meth) acrylic acid copolymer is selected from Nucrel[®] acid copolymers, commercially available from E. I. DuPont de Nemours and Company (such as Nucrel[®] 960, an ethylene/methacrylic acid copolymer) and Primacor[®] polymers, commercially available from Dow Chemical Company (such as Primacor[®] XUS 60758.08L and XUS60751.18, ethylene/acrylic acid copolymers containing 13.5% and 15.0% acid, respectively).

Compositions of the present invention can be used in a variety of applications. For example, HNP-containing compositions are suitable for use in golf equipment, including, but not limited to, golf balls, golf shoes, and golf clubs.

The present invention is not limited by any particular process for forming the golf ball layer(s). It should be understood that the layer(s) can be formed by any suitable technique, including injection molding, compression molding, casting, and reaction injection molding.

In a preferred embodiment, the present invention provides a multi-layer golf ball having a compression molded rubber core, at least two adjacent injection or compression molded HNP intermediate layers, one of which comprises an HNMRP that is produced using a less hydrophilic cation source, and a polyurethane or polyurea outer cover layer. The polyurethane or polyurea outer cover layer material can be thermoset or thermoplastic. Thermoset materials can be formed into golf ball layers by conventional casting or reaction injection molding techniques. Thermoplastic materials can be formed into golf ball layers by conventional compression or injection molding techniques. Light stable polyureas and polyurethanes are preferred for the outer cover layer material. Preferably, the rubber core composition comprises a rubber, a crosslinking agent, a filler, a co-crosslinking agent or free radical initiator, and optionally a cis-to-trans catalyst. Typical rubber materials include natural and synthetic rubbers, including, but not limited to, polybutadiene and styrene-butadiene. The crosslinking agent typically includes a metal salt, such as a zinc salt or magnesium salt, of an acid having from 3 to 8 carbon atoms, such as (meth) acrylic acid. The free radical initiator can be any known polymerization initiator which decomposes during the cure cycle, including, but not limited to, dicumyl peroxide, 1,1-di-(t-butylperoxy) 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a bis-(t-butylperoxy) diisopropylbenzene, 2,5-dimethyl-2,5 di-(t-butylperoxy) hexane or di-t-butyl peroxide, and mixtures thereof. Suitable types and amounts of rubber, crosslinking agent, filler, co-crosslinking agent, and initiator are more fully described in, for example, U.S. Patent Application Publication No. 2003/0144087, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Reference is also made to U.S. Patent Application Publication No. 2003/0144087 for various ball constructions and materials that can be used in golf ball core, intermediate, and cover layers.

In another preferred embodiment, the present invention provides a multi-layer golf ball having a solid core, an outer core layer, an inner cover layer and a cover, wherein the outer core layer is formed from a composition comprising an HNMRP that is produced using a less hydrophilic cation source, and the inner cover layer comprises an HNP. In a particular aspect of this embodiment, the composition has a moisture vapor transmission rate of less than 8 g-mil/100in²/day, thereby reducing the penetration of moisture into the core. In another particular aspect of this embodiment, the HNP is preferably based on an ethylene/(meth) acrylic acid copolymer, which may, but preferably does not, contain a softening comonomer. The solid core may be formed from any suitable core material, and is preferably formed from a

conventional rubber selected from polybutadiene, polyisoprene, ethylene propylene rubber ("EPR"), ethylene propylene diene rubber ("EPDM"), styrenic block copolymer rubbers (such as SI, SIS, SB, SBS, SIBS, and the like, where "S" is styrene, "I" is isobutylene, and "B" is butadiene), butyl rubber, halobutyl rubber, copolymers of isobutylene and p-alkylstyrene, halogenated copolymers of isobutylene and p-alkylstyrene, natural rubber, copolymers of butadiene with acrylonitrile, polychloroprene, alkyl acrylate rubber, chlorinated isoprene rubber, and acrylonitrile chlorinated isoprene rubber. The diameter of the core is preferably from 1.40 inches to 1.55 inches. The cover is preferably a tough, cut-resistant material, selected from conventional golf ball cover materials based on the desired performance characteristics. The cover may comprise one or more layers, and preferably has an overall thickness of from 0.020 inches to 0.045 inches. Suitable cover materials include ionomer resins, blends of ionomer resins, thermoplastic and thermoset urethane, thermoplastic and thermoset urea, (meth)acrylic acid, thermoplastic rubber polymers, polyethylene, and synthetic or natural vulcanized rubber, such as balata. Additional suitable core and cover materials are disclosed, for example, in U.S. Patent Application Publication No. 2005/0164810, U.S. Patent No. 5,919,100, and PCT Publications WO00/23519 and WO00/29129, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

In another preferred embodiment, the present invention provides a two-piece or multi-layer golf ball having a center formed from a composition comprising an HNP produced using a less hydrophilic cation source. The HNP is preferably based on an E/X/Y-type polymer. Preferably, the core has a material hardness of from 30 Shore D to 50 Shore D. The cover is preferably a tough, cut-resistant HNPP material. The cover may comprise one or more layers, and preferably has an overall thickness of from 0.020 inches to 0.045 inches.

Golf balls of the present invention generally have a coefficient of restitution ("COR") of at least 0.800, more preferably at least 0.805, and even more preferably at least 0.810, and an Atti compression of from 75 to 110, preferably from 90 to 95. As used herein, COR is defined as the ratio of the rebound velocity to the inbound velocity when balls are fired into a rigid plate. In determining COR, the inbound velocity is understood to be 125 ft/s.

EXAMPLES

Example 1: A Two-Piece Golf Ball with Increasing Percent Neutralization Gradient

The inner core of the golf ball is made of HNMRP having a neutralization of about 85% with an Atti compression of about 80. The inner core is covered by an HNP cover having a neutralization of about 100%. The resulting golf ball has an Atti compression less than about 90
5 and a coefficient of restitution (COR) greater than 0.800.

Example 2: A Two-Piece Golf Ball with Decreasing Percent Neutralization Gradient

The inner core of the golf ball is made of HNMRP having a neutralization of about 100% with an Atti compression of about 80. The inner core is covered by an HNP cover having a neutralization of about 80%. The resulting golf ball has an Atti compression less than about 90
10 and a coefficient of restitution (COR) greater than 0.800.

Example 3: A Three-Piece Golf Ball with Increasing Percent Neutralization Gradient

The inner core of the golf ball is made of polybutadiene of less than 1.4" diameter. The second layer is made of an HNP layer having a neutralization of about 85% with a Shore D of greater than about 60. The outermost layer comprises HNMRP having neutralization of about 100%.
15 The resulting golf ball has an Atti compression less than about 95 and a coefficient of restitution (COR) greater than 0.800.

Example 4: A Three-Piece Golf Ball with Decreasing Percent Neutralization Gradient

The inner core of the golf ball is constructed of HNMRP having a neutralization of about 100% and an Atti compression of about 80. The second layer is made of HNP having a neutralization
20 of about 85% and a Shore D of greater than about 60. The outermost layer is made of a thermoplastic material having a neutralization of less than about 80%. The resulting golf ball has an Atti compression less than about 95 and a coefficient of restitution (COR) greater than 0.800.

In accordance with other embodiments, the core of the inventive multi-layer golf ball may have a thermoset layer and two or more neutralized ionomeric layers having a percent
25 neutralization gradient. Preferably, the multi-layer ball contains more than about 40% neutralized ionomers. In one embodiment, the thermoset layer can be the centermost core.

The core of the multi-layer golf ball may comprise thermosetting materials such as the reaction product that includes a cis-to-trans catalyst, a resilient polymer component having polybutadiene, a free radical source, and optionally, a crosslinking agent, a filler, or both. Preferably, the polybutadiene reaction product is used to form at least a portion of the core of the golf ball, and further discussion below relates to this embodiment for preparing the core.

5 Preferably, the reaction product has a first dynamic stiffness measured at -50 °C that is less than about 130 percent of a second dynamic stiffness measured at 0 °C. More preferably, the first dynamic stiffness is less than about 125 percent of the second dynamic stiffness. Most preferably, the first dynamic stiffness is less than about 110 percent of the second dynamic

10 stiffness.

The cis-to-trans conversion requires the presence of a cis-to-trans catalyst, such as an organosulfur or metal-containing organosulfur compound, a substituted or unsubstituted aromatic organic compound that does not contain sulfur or metal, an inorganic sulfide compound, an aromatic organometallic compound, or mixtures thereof. The cis-to-trans catalyst component

15 may include one or more of the cis-to-trans catalysts described herein. For example, the cis-to-trans catalyst may be a blend of an organosulfur component and an inorganic sulfide component.

The preferred organosulfur components include 4,4'-diphenyl disulfide, 4,4'-ditolyl disulfide, or 2,2'-benzamido diphenyl disulfide, or a mixture thereof. An additional preferred organosulfur components include, but are not limited to, pentachlorothiophenol, zinc

20 pentachlorothiophenol, non-metal salts of pentachlorothiophenol such as ammonium salt of pentachlorothiophenol magnesium pentachlorothiophenol, cobalt pentachlorothiophenol, pentafluorothiophenol, zinc pentafluorothiophenol, and blends thereof. Preferred candidates are pentachlorothiophenol (available from Strucktol Company of Stow, OH), zinc pentachlorothiophenol (available from eChinachem of San Francisco, CA), and blends thereof.

25 Additional examples are described in commonly-owned copending U.S. Patent Application Serial No. 10/882,130, which is incorporated herein by reference in its entirety.

The organosulfur cis-to-trans catalyst, when present, is preferably present in an amount sufficient to produce the reaction product so as to contain at least about 12 percent trans-polybutadiene isomer, but typically is greater than about 32 percent trans-polybutadiene isomer

based on the total resilient polymer component. In another embodiment, metal-containing organosulfur components can be used according to the invention. Suitable metal-containing organosulfur components include, but are not limited to, cadmium, copper, lead, and tellurium analogs of diethyldithiocarbamate, diamyldithiocarbamate, and dimethyldithiocarbamate, or mixtures thereof. Additional suitable examples of can be found in commonly owned and co-
5 pending U.S. Patent Application Serial No.10/402,592.

Suitable substituted or unsubstituted aromatic organic components that do not include sulfur or a metal include, but are not limited to, 4,4'-diphenyl acetylene, azobenzene, or a mixture thereof. The aromatic organic group preferably ranges in size from C₆ to C₂₀, and more
10 preferably from C₆ to C₁₀. Suitable inorganic sulfide components include, but are not limited to titanium sulfide, manganese sulfide, and sulfide analogs of iron, calcium, cobalt, molybdenum, tungsten, copper, selenium, yttrium, zinc, tin, and bismuth.

The cis-to-trans catalyst can also include a Group VIA component. Elemental sulfur and polymeric sulfur are commercially available from, e.g., Elastochem, Inc. of Chardon, Ohio.
15 Exemplary sulfur catalyst compounds include PB(RM-S)-80 elemental sulfur and PB(CRST)-65 polymeric sulfur, each of which is available from Elastochem, Inc. An exemplary tellurium catalyst under the trade name TELLOY and an exemplary selenium catalyst under the tradename VANDEX are each commercially available from RT Vanderbilt.

A free-radical source, often alternatively referred to as a free-radical initiator, is required
20 in the composition and method. The free-radical source is typically a peroxide, and preferably an organic peroxide. Suitable free-radical sources include di-t-amyl peroxide, di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzene peroxide, 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a bis(t-butylperoxy) diisopropylbenzene, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, 2,5-di-(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, n-butyl-4,4-bis(t-
25 butylperoxy)valerate, lauryl peroxide, benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, and the like, and any mixture thereof.

A crosslinking agent is included to increase the hardness of the reaction product. Suitable crosslinking agents include one or more metallic salts of unsaturated fatty acids or monocarboxylic acids, such as zinc, aluminum, sodium, lithium, nickel, calcium, or magnesium

acrylate salts, and the like, and mixtures thereof. Preferred acrylates include zinc acrylate, zinc diacrylate (ZDA), zinc methacrylate, and zinc dimethacrylate (ZDMA), and mixtures thereof. The crosslinking agent must be present in an amount sufficient to crosslink a portion of the chains of polymers in the resilient polymer component. For example, the desired compression
5 may be obtained by adjusting the amount of crosslinking. This may be achieved, for example, by altering the type and amount of crosslinking agent, a method well-known to those of ordinary skill in the art.

The core composition of the present invention, which may also be used in other layers, may also include fillers, added to the polybutadiene material to adjust the density and/or specific
10 gravity of the core or to the cover. Fillers are typically polymeric or mineral particles. Exemplary fillers include precipitated hydrated silica, clay, talc, asbestos, glass fibers, aramid fibers, mica, calcium metasilicate, barium sulfate, zinc sulfide, lithopone, silicates, silicon carbide, diatomaceous earth, polyvinyl chloride, carbonates such as calcium carbonate and magnesium carbonate, metals such as titanium, tungsten, aluminum, bismuth, nickel,
15 molybdenum, iron, lead, copper, boron, cobalt, beryllium, zinc, and tin, metal alloys such as steel, brass, bronze, boron carbide whiskers, and tungsten carbide whiskers, metal oxides such as zinc oxide, iron oxide, aluminum oxide, titanium oxide, magnesium oxide, and zirconium oxide, particulate carbonaceous materials such as graphite, carbon black, cotton flock, natural bitumen, cellulose flock, and leather fiber, micro balloons such as glass and ceramic, fly ash, and
20 combinations thereof.

Antioxidants may also optionally be included in the polybutadiene material in the centers produced according to the present invention. Antioxidants are compounds that can inhibit or prevent the oxidative degradation of the polybutadiene. Antioxidants useful in the present invention include, but are not limited to, dihydroquinoline antioxidants, amine type antioxidants,
25 and phenolic type antioxidants.

Other optional ingredients, such as accelerators, *e.g.*, tetramethylthiuram, peptizers, processing aids, processing oils, plasticizers, dyes and pigments, as well as other additives well known to those of ordinary skill in the art may also be used in the present invention in amounts sufficient to achieve the purpose for which they are typically used.

An example of the polybutadiene-based material is as follows: 100 parts polybutadiene polymer, 5-10 parts metal acrylate or methacrylate cross-linking agent, 5 parts zinc oxide as the density modifying material, 2 parts dicumyl peroxide as the free radical source, and X part(s) metal powder filler, such as tungsten or other heavy metals, where X depends on the desired specific gravity of the batch and where X is a number, integers and real numbers.

Additionally, neutralized ionomers are also suitable as the core or as one of the intermediate layers for the multi-layer golf balls of this invention. Suitable ionomeric polymers (*i.e.*, copolymer- or terpolymer-type ionomers) include α -olefin/unsaturated-carboxylic acid copolymer-type ionomeric or terpolymer-type ionomeric resins. Copolymeric ionomers are obtained by neutralizing at least a portion of the carboxylic groups in a copolymer of an α -olefin and an α,β -unsaturated carboxylic acid having 3 to 8 carbon atoms, with a metal ion. Examples of suitable α -olefins include ethylene, propylene, 1-butene, and 1-hexene. Examples of suitable unsaturated carboxylic acids include acrylic, methacrylic, ethacrylic, α -chloroacrylic, crotonic, maleic, fumaric, and itaconic acid. Copolymeric ionomers include ionomers having varied acid contents and degrees of acid neutralization, neutralized by monovalent or bivalent cations discussed above.

Terpolymeric ionomers are obtained by neutralizing at least a portion of carboxylic groups in a terpolymer of an α -olefin, and an α,β -unsaturated carboxylic acid having 3 to 8 carbon atoms, and an α,β -unsaturated carboxylate having 2 to 22 carbon atoms with metal ion. Examples of suitable α -olefins include ethylene, propylene, 1-butene, and 1-hexene. Examples of suitable unsaturated carboxylic acids include acrylic, methacrylic, ethacrylic, α -chloroacrylic, crotonic, maleic, fumaric, and itaconic acid. Terpolymeric ionomers include ionomers having varied acid contents and degrees of acid neutralization, neutralized by monovalent or bivalent cations as discussed above. Examples of suitable ionomeric resins include those marketed under the name SURLYN® manufactured by E.I. DuPont de Nemours & Company of Wilmington, DE, and IOTEK® manufactured by Exxon Mobil Corporation of Irving, TX.

The ionomers of the core of the invention may also be partially neutralized with metal cations. The acid moiety in the acid copolymer is neutralized about 1 to about 100%, preferably at least about 40 to about 100%, and more preferably at least about 90 to about 100%, to form an

ionomer by a cation such as lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, aluminum, or a mixture thereof.

Additionally, DuPont™ Surlyn® ionomers are preferred materials for the cover of the multi-layer golf balls of the invention. These ionomers are ethylene copolymers having acid groups partially neutralized with magnesium, lithium, sodium and zinc ions.

Table 2: Examples of Ionomers Suitable for Cover

Types of Ionomer	Wt % Acid	Mol % Neutralization
A	19.0	38.8
B	9.0	49.6
C	15.0	55.2
D	15.0	47.2
E	15.0	42.2
F	10.0	48.7
G	19.0	37.3
H	19.0	45.3
I	9.0	52.0
J	10.0	55.0
K	11.0	35.7
L	15.0	56.2
M	15.0	30.2
N	15.0	51.2
O	10.0	68.9
P	19.0	35.6
Q	19.0	37.8
R	9.0	41.3
S	10.5	69.0
T	11.0	61.8
U	12.0	47.6
V	15.0	60.8
W	15.0	54.4
X	15.0	19.5
Y	15.0	17.6
Z	12	100.0
AA	15	100.0
BB	19	100.0

The Surlyn® ionomers can be used individually, or can be blended. For instance, a 50/50 blend of ionomer E and ionomer M resulted in suitable materials for the cover of the invention. See Table 3.

5

Table 3: A 50/50 Blend of Two Different Ionomers

Type of Ionomer	Wt % Acid	Mol % Neutralization
E	15.0	42.2
M	15.0	30.2
50/50 E and M	15.0	36.2

Example 5: Two Piece Golf Ball with Increasing Percent Neutralization Gradient

The inner core is made of ionomer having a neutralization of less than 70% and a single cover layer having a neutralization of greater than 80%.

- 10 In a different embodiment, the inner core is made of ionomer having a neutralization of less than 60% and a cover layer having a neutralization of greater than 90%

Example 6: Two Piece Golf Ball with Decreasing Percent Neutralization Gradient

The inner core is made of ionomer having a neutralization of greater than 80% and a single cover layer having a neutralization of less than 70%.

- 15 In a different embodiment, the inner core is made of ionomer having a neutralization of greater than 90% and a cover layer having a neutralization of less than 60%

Example 7: Three Piece Golf Ball with Increasing Percent Neutralization Gradient

The innermost core is made of neutralized ionomeric polymer material having a neutralization of less than 60%. The intermediate layer is made of ionomer having a neutralization of 60% to
 20 89%. The cover is made of ionomer having a neutralization of greater than 90%.

Example 8: Three Piece Golf Ball with Decreasing Percent Neutralization Gradient

The innermost core is made of ionomer having a neutralization of greater than 90%. The intermediate layer is made of ionomer having a neutralization of 60% to 89%. The cover is made of neutralized ionomeric polymer material having a neutralization of less than 60%.

Example 9: Four Piece Golf Ball with Increasing Percent Neutralization Gradient

- 5 The innermost core is made of ionomer having a neutralization of less than 70% or made from a thermoset polybutadiene. The outer core is made of ionomer having a neutralization of 70% to 84%. The inner cover layer is made of ionomer having a neutralization of 85% to 99%. The cover is made of ionomer having a neutralization of 100%.

Example 10: Four Piece Golf Ball with Decreasing Percent Neutralization Gradient

- 10 The innermost core is made of ionomer having a neutralization of 100% or made from a thermoset polybutadiene. The outer core is made of ionomer having a neutralization of 85% to 99%. The inner cover layer is made of ionomer having a neutralization of 70% to 84%. The cover is made of ionomer having a neutralization of less than 70%.

Example 11: Golf Ball Having Greater Than 40% Thermoplastic Contents and At Least

- 15 Three Adjacent Ionomeric Layers

The core is made of thermosetting material with a diameter of 1.4 inches. The rest of the golf ball is made of thermoplastic materials such that the volume percent of thermoplastic materials is about 42.1%. The outer core is made of ionomeric material having a neutralization of about 35% or more. The intermediate layer is made of ionomeric material having a neutralization of about
20 40% or more. The inner cover is made of ionomeric material having a neutralization of about 50% or more. The cover is a 50/50 blend of ionomers E/M. *See* Table 3.

The percent neutralization gradient may also be decreasing from the center.

Example 12: Golf Ball Having Greater Than 40% Thermoplastic Contents and At Least Two Adjacent Ionomeric Layers

- 25 The core is made of thermosetting material with a diameter of 1.4 inches. The rest of the golf ball is made of thermoplastic materials such that the volume percent of thermoplastic materials is

about 42.1%. The intermediate layer is made of ionomeric material having a neutralization of about 55%. The cover is made of ionomeric material having a neutralization of about 65%.

The percent neutralization gradient may also be decreasing from the center.

Example 13: Golf Ball Having Greater Than 40% Thermoplastic Contents and At Least
5 Two Adjacent Ionomeric Layers That Are Not Highly Neutralized

Example 13 is the same as Example 12, except that the neutralized ionomers are not highly neutralized.

All patents, publications, test procedures, and other references cited herein, including
priority documents, are fully incorporated by reference to the extent such disclosure is not
10 inconsistent with this invention and for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

Other than in the operating examples, or unless otherwise expressly specified, all of the
numerical ranges, amounts, values and percentages such as those for amounts of materials and
others in the specification may be read as if prefaced by the word "about" even though the term
"about" may not expressly appear with the value, amount or range. Accordingly, unless
15 indicated to the contrary, the numerical parameters set forth in the specification and attached
claims are approximations that may vary depending upon the desired properties sought to be
obtained by the present invention. At the very least, and not as an attempt to limit the application
of the doctrine of equivalents to the scope of the claims, each numerical parameter should at least
be construed in light of the number of reported significant digits and by applying ordinary
20 rounding techniques.

Notwithstanding that the numerical ranges and parameters setting forth the broad scope
of the invention are approximations, the numerical values set forth in the specific examples are
reported as precisely as possible. Any numerical value, however, inherently contain certain
errors necessarily resulting from the standard deviation found in their respective testing
25 measurements. Furthermore, when numerical ranges of varying scope are set forth herein, it is
contemplated that any combination of these values inclusive of the recited values may be used.

While the illustrative embodiments of the invention have been described with particularity, it will be understood that various other modifications will be apparent to and can be readily made by those of ordinary skill in the art without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, it is not intended that the scope of the claims appended hereto be
5 limited to the examples and descriptions set forth herein, but rather that the claims be construed as encompassing all of the features of patentable novelty which reside in the present invention, including all features which would be treated as equivalents thereof by those of ordinary skill in the art to which the invention pertains.

- 5 1. A multilayer golf ball comprising a core, an intermediate layer, and a cover, the
intermediate layer and cover being adjacent to each other, wherein
 at least one of the intermediate layer or cover comprises a first highly neutralized
moisture resistant acid polymer composition having a moisture vapor transmission rate of
8 g-mil/100in²/day or less;
- 10 the adjacent intermediate layer or cover comprises a second highly neutralized
acid polymer; and
 the two adjacent layers, in tandem, form a percent neutralization gradient.
2. The golf ball of claim 1, wherein the percent neutralization gradient progressively
15 increases toward the outside of the golf ball.
3. The golf ball of claim 1, wherein the percent neutralization gradient progressively
decreases toward the outside of the golf ball.
- 20 4. The golf ball of claim 1, wherein the first highly neutralized moisture resistant acid
polymer has a moisture vapor transmission rate of 5 g-mil/100in²/day or less.
5. The golf ball of claim 4, wherein the first highly neutralized moisture resistant acid
polymer has a moisture vapor transmission rate of 3 g-mil/100in²/day or less.
- 25 6. The golf ball of claim 1, wherein at least one of the first and second highly neutralized
acid polymers comprise acid groups that are at least 90% neutralized.
7. The golf ball of claim 6, wherein at least one of the first and second highly neutralized
30 acid polymers comprises acid groups that are 100% neutralized.

8. The golf ball of claim 1, wherein the first highly neutralized moisture resistant acid polymer is neutralized with less hydrophilic cation sources selected from the group consisting of metal ions and compounds of potassium, cesium, calcium, barium, manganese, copper, zinc, and tin.
- 5 9. The golf ball of claim 1, wherein the golf ball has a first volume and the layers formed from the first and second highly neutralized acid polymers combine to have a second volume that is at least 40 percent of the first volume.
- 10 10. The golf ball of claim 9, wherein the second volume is at least 70 percent of the first volume.
11. The golf ball of claim 10, wherein the second volume is at least 90 percent of the first volume.
- 15 12. A multi-layer golf ball comprising a core and at least three adjacent layers comprising highly-neutralized acid polymers, the three adjacent layers comprising an innermost layer, an intermediate layer, and an outermost layer, wherein the golf ball has a first volume and a combination of the innermost, intermediate, and outermost adjacent layers
- 20 form a percent neutralization gradient and have a second volume that is at least about 40% of the first volume.
13. The golf ball of claim 12, wherein the percent neutralization gradient progressively increases toward the outside of the golf ball.
- 25 14. The golf ball of claim 12, wherein the percent neutralization of the innermost layer is from about 20 to 70, the percent neutralization of the intermediate layer is from about 50 to 90, and the percent neutralization of the outermost layer is from about 70 to 100, and wherein the percent neutralization of the innermost layer is less than the percent
- 30 neutralization of the intermediate layer, and the percent neutralization of the intermediate layer is less than the percent neutralization of the outermost layer.

15. The golf ball of claim 12, wherein the percent neutralization gradient progressively decreases toward the outside of the golf ball.
- 5 16. The golf ball of claim 12, wherein the percent neutralization of the innermost layer is from about 70 to 100, the percent neutralization of the intermediate layer is from about 50 to 90, and the percent neutralization of the outermost layer is from about 20 to 70, and wherein the percent neutralization of the innermost layer is greater than the percent neutralization of the intermediate layer, and the percent neutralization of the intermediate
10 layer is greater than the percent neutralization of the outermost layer.
17. The golf ball of claim 12, wherein the second volume is at least 70% of the first volume.
18. The golf ball of claim 17, wherein the second volume is at least 90% of the first volume.
15
19. A multi-layer golf ball comprising a core layer, an intermediate layer adjacent to the core layer, and an outermost layer adjacent to the intermediate layer, wherein the golf ball has a first volume and at least two of the adjacent layers comprise a neutralized acid polymer, said two adjacent layers combining to form a percent neutralization gradient.
20
20. The golf ball of claim 19, wherein the combined adjacent layers have a second volume that is at least 40% of the first volume.
21. The golf ball of claim 20, wherein the second volume is at least 70% of the first volume.
25
22. The golf ball of claim 21, wherein the second volume is at least 90% of the first volume.
23. The golf ball of claim 19, wherein the percent neutralization gradient progressively increases toward the outside of the golf ball.
30

24. The golf ball of claim 19, wherein the percent neutralization gradient progressively decreases toward the outside of the golf ball.
25. The golf ball of claim 19, wherein the neutralized acid polymer comprises acid groups
5 that are neutralized from about 80 to 100%.

A multilayer golf ball including a core, an optional intermediate layer and a cover, wherein at least one layer includes a first highly neutralized moisture resistant acid polymer composition having a moisture vapor transmission rate of 8 g-mil/100in²/day or less; an adjacent layer includes a second highly neutralized acid polymer; and the two polymer layers form a percent neutralization gradient.

2 . R e p r e s e n t a t i v e D r a w i n g
F i g . 2

