



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103977541 B

(45)授权公告日 2020.04.21

(21)申请号 201410008333.9

(74)专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

11111

(22)申请日 2014.01.08

代理人 段晓玲 戈晓美

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103977541 A

(51)Int.Cl.

A63B 37/00(2006.01)

(43)申请公布日 2014.08.13

A63B 37/12(2006.01)

(30)优先权数据

审查员 刘俊里

13/736,993 2013.01.09 US

13/736,997 2013.01.09 US

13/737,026 2013.01.09 US

13/737,041 2013.01.09 US

(73)专利权人 阿库施耐特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 迈克尔·J·沙利文

马克·L·比内特 布莱恩·科莫

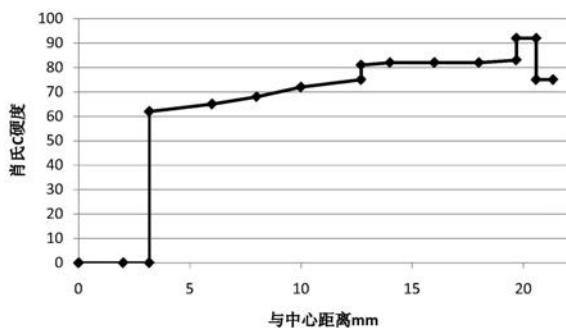
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

具有中空中心的高尔夫球

(57)摘要

高尔夫球，包括由热固性橡胶组合物形成的球形内核壳层，所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心。热塑性外核层形成在所述壳层周围。任选的内覆盖层形成在所述外核层周围，所述内覆盖层包括离子交联聚合材料。外覆盖层形成在所述核层或任选的内覆盖层上，所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且具有小于任选的内覆盖层的第二硬度。所述中空中心具有约0.15至1.1英寸的直径。



1. 包括中空核的高尔夫球,所述高尔夫球包括:

球形内核壳层,其由第一材料形成,所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心;

外核层,配置在所述壳层周围,所述外核层包括第二材料;

内覆盖层,配置在所述外核层周围,所述内覆盖层包括离子交联聚合材料;和

外覆盖层,配置在所述内覆盖层周围,所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且所具有的硬度小于所述内覆盖层的硬度;

其中所述中空中心具有0.15至1.1英寸的直径,所述壳层具有第一硬度梯度,并且所述外核层具有不同于第一硬度梯度的第二硬度梯度;

其中所述第一材料为热塑性的,并且所述第二材料为热固性的;

其中所述第一硬度梯度为至多为5肖氏C的正硬度梯度;

其中所述第二硬度梯度为3至25肖氏C的正硬度梯度,

且其中当以125ft/s的入射速度测量时,所述球形内核壳层具有小于0.700的回弹系数。

2. 如权利要求1所述的高尔夫球,其中所述高尔夫球具有第一体积,并且所述中空中心具有为第一体积的2%至30%的第二体积。

3. 如权利要求1所述的高尔夫球,其中所述外核层具有以125ft/s的入射速度测量的回弹系数高出以125ft/s的入射速度测量的所述内核壳层的回弹系数10-50%。

4. 包括中空核的高尔夫球,所述高尔夫球包括:

球形内核壳层,其由第一材料形成,所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心;

外核层,配置在所述壳层周围,所述外核层包括第二材料;

内覆盖层,配置在所述外核层周围,所述内覆盖层包括离子交联聚合材料;和

外覆盖层,配置在所述内覆盖层周围,所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且所具有的硬度小于所述内覆盖层的硬度;

其中所述中空中心具有0.15至1.1英寸的直径,所述壳层具有第一硬度梯度,并且所述外核层具有不同于第一硬度梯度的第二硬度梯度;

其中所述第一和第二材料为热塑性的;以及

其中当以125ft/s的入射速度测量时,所述球形内核壳层具有小于0.700的回弹系数。

5. 如权利要求4所述的高尔夫球,其中所述第一硬度梯度为至多为5肖氏C的正硬度梯度。

6. 如权利要求5所述的高尔夫球,其中所述第二硬度梯度为正硬度梯度或负硬度梯度。

7. 包括中空核的高尔夫球,所述高尔夫球包括:

球形内核壳层,其由第一材料形成,所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心;

外核层,配置在所述壳层周围,所述外核层包括第二材料;

内覆盖层,配置在所述外核层周围,所述内覆盖层包括离子交联聚合材料;和

外覆盖层,配置在所述内覆盖层周围,所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且所具有的硬度小于所述内覆盖层的硬度;

其中所述中空中心具有0.15至1.1英寸的直径,所述壳层具有第一硬度梯度,并且所述外核层具有不同于第一硬度梯度的第二硬度梯度;

其中所述第一材料为热固性的,并且所述第二材料为热塑性的;以及

其中当以125ft/s的入射速度测量时,所述球形内核壳层具有小于0.700的回弹系数。

8. 如权利要求7所述的高尔夫球,其中所述第一硬度梯度为3至25肖氏C的正硬度梯度。

9. 包括中空核的高尔夫球,所述高尔夫球包括:

球形内核壳层,其由第一材料形成,所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心;

外核层,配置在所述壳层周围,所述外核层包括第二材料;

内覆盖层,配置在所述外核层周围,所述内覆盖层包括离子交联聚合材料;和

外覆盖层,配置在所述内覆盖层周围,所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且所具有的硬度小于所述内覆盖层的硬度;

其中所述中空中心具有0.15至1.1英寸的直径,所述壳层具有第一硬度梯度,并且所述外核层具有不同于第一硬度梯度的第二硬度梯度;以及

其中所述第一材料为热固性的,并且所述第二材料为热固性的;以及

其中当以125ft/s的入射速度测量时,所述球形内核壳层具有小于0.700的回弹系数。

具有中空中心的高尔夫球

技术领域

[0001] 本发明通常涉及具有中空中心的核的高尔夫球,所述中空中心被一个或多个核层和一个或多个覆盖层包围。取决于期望的结构,任何所述核层和覆盖层均可以具有“负”或“正”的硬度梯度。更特别地,高尔夫球包括具有中空中心的核,所述中空中心被热固性“壳层”和至少一个另外的热塑性核层所包围。

背景技术

[0002] 近年来,几乎所有的高尔夫球都具有实体结构,通常包括具有被覆盖层包覆的实体核,覆盖层和实体核两者都可以具有多个层,比如具有实体中心和外核层的双核,或者具有内核和外覆盖层的多层覆盖物。高尔夫球核和/或中心由具有作为底胶的聚丁二烯的热固性橡胶组合物形成。通常对核进行加热并使其交联以产生一些预期特性,比如压缩性或硬度,其使得高尔夫球具有适合特定选手组的性质,无论该选手是专业选手、低差点(handicap)的选手,还是中-到-高差点的高尔夫选手。从高尔夫球制造商的角度来看,期望呈现宽范围性质的核,这些性质例如回弹性、耐久性、旋转以及“感觉”,因为这样可以使制造商制造并且销售适合于不同能力水平的高尔夫球。

[0003] 然而,仍然需要允许获得不同性质的高尔夫球结构。过去尚无商业上成功的一种新结构是具有中空核的高尔夫球——指核的最内部分是被“壳层”和一个或多个核层和覆盖层包围的中空中心。虽然,在过去,许多商业可获得的高尔夫球是由非实体中心比如液体中心构建的,但是非常少有中空中心高尔夫球被构建。

[0004] 虽然专利文献主要以粗略的方式提及呈合适的一般可替代结构的中空核,但是实际地很少涉及中空核高尔夫球。例如,美国专利号No.6,315,683通常涉及过大尺寸(大于1.70英寸)的中空实体高尔夫球,其中所述中空核包含在热固性橡胶层中且被单一离聚物覆盖层覆盖。近来,美国专利号No.8,262,508概述了具有中空中心、中间层、内覆盖层和外覆盖层的高尔夫球。所述中空中心和中间层均由热固性橡胶组合物形成,并具有常规“正硬度梯度”(沿所述层的内部方向层硬度变软)。所述中空“空腔”具有0.08至0.5英寸的直径,所述核层具有25至55肖氏C的低表面硬度。高尔夫球被较硬的离聚物外覆盖物和较软的离聚物内覆盖物覆盖。

[0005] 然而,本发明的高尔夫球具有被热固性“壳层”和另外的热塑性核层包围的中空核,任选地一个或多个热固性或热塑性中间层,和一个或多个覆盖层。联合中空核结构与相邻热塑性和/或热固性核层的硬度梯度的变化解决了与中空核结构方面的前述尝试有关的许多问题。

[0006] 发明简述

[0007] 本发明涉及包括中空核的高尔夫球。所述高尔夫球包括由第一热固性橡胶组合物形成的球形内核壳层,所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心。热塑性外核层配置在所述壳层周围。任选的内覆盖层配置在所述外核层周围。在一个实施方案中,所述内覆盖层包括离子交联聚合材料且具有第一硬度。优选地,外覆盖层形成在任选的内覆盖层

的周围，并且包括聚脲或优选聚氨酯。所述外覆盖层优选地具有的硬度小于任选的内覆盖层的硬度。

[0008] 中空中心具有约0.15至1.1英寸的直径。壳层具有的表面硬度大于其内表面硬度约3至25肖氏C，以定义硬度梯度。热塑性外核层具有第二硬度梯度。优选地，壳层具有大于约55肖氏C的表面硬度。在一个实施方案中，当以125ft/s的入射速度测量时，球形内核壳层具有小于约0.700的回弹系数。优选地，外核层具有以125ft/s的入射速度测量的回弹系数高于以125ft/s的入射速度测量的内核壳层的回弹系数10-50%。

[0009] 在一个实施方案中，第二硬度梯度为约0肖氏C。在另一个实施方案中，第二硬度梯度为约1至10肖氏C的负硬度梯度。在仍然另一个实施方案中，第二硬度梯度为约1至10肖氏C的正硬度梯度。内覆盖层具有的硬度大于约60肖氏D，外覆盖层具有的硬度小于约60肖氏D。可选地，所述高尔夫球具有第一体积，并且中空中心具有约为第一体积的2%至30%的第二体积。

[0010] 本发明还涉及包括中空核的高尔夫球，所述高尔夫球包括由第一热固性橡胶组合物形成的球形内核壳层，所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心。热塑性外核层形成在壳层上。热塑性中间核层形成在壳层和外核层之间。任选的内覆盖层配置在外核层周围，内覆盖层包括离子交联聚合材料且具有第一硬度。外覆盖层优选地配置在内覆盖层周围，包括聚脲或聚氨酯且具有小于第一硬度的第二硬度。中空中心具有约0.15至1.1英寸的直径，壳层具有的表面硬度大于内表面硬度约3至25肖氏C以定义第一硬度梯度，热塑性外核层或热塑性中间核层具有第二硬度梯度。

[0011] 在一个实施方案中，第二硬度梯度为约0肖氏C。在另一个实施方案中，第二硬度梯度为约1至10肖氏C的负硬度梯度。在仍然另一个实施方案中，第二硬度梯度为约1至10肖氏C的正硬度梯度。

[0012] 本发明进一步涉及包括中空核的高尔夫球，所述高尔夫球包括由第一热固性橡胶组合物形成的球形内核壳层，所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心。热塑性外核层形成在壳层上。热固性中间核层配置在壳层和外核层之间，所述中间核层包括与第一热固性橡胶组合物相同或不同的第二热固性橡胶组合物。内覆盖层任选地配置在外核层周围，所述内覆盖层包括离子交联聚合材料且具有大于约60肖氏D的硬度。外覆盖层配置在所述核或任选的内覆盖层上，所述外覆盖层包括聚脲或聚氨酯且具有小于约60肖氏D的硬度。中空中心具有约0.51至1.1英寸的直径，壳层具有的表面硬度大于内表面硬度约3至25肖氏C以定义第一硬度梯度，热塑性外核层具有第二硬度梯度，热固性中间核层具有不同于第一或第二硬度梯度的第三硬度梯度。

[0013] 在一个实施方案中，壳层具有大于约55肖氏C的表面硬度。可选地，当以125ft/s的入射速度测量时，所述球形内核壳层具有小于约0.700的回弹系数。外核层也可具有以125ft/s的入射速度测量的回弹系数高于以125ft/s的入射速度测量的内核壳层的回弹系数10-50%。

[0014] 在一个实施方案中，第二硬度梯度为约0肖氏C。在另一个实施方案中，第二硬度梯度为约3至25肖氏C的负硬度梯度。在仍然另一个实施方案中，第二硬度梯度为约3至25肖氏C的正硬度梯度。在一个优选的实施方案中，高尔夫球具有第一体积，并且中空中心具有约为第一体积的2%至30%的第二体积。

附图说明

- [0015] 图1a为对于热固性 (TS) /热塑性 (TP) 中空核高尔夫球的一个实施方案,肖氏C硬度相对于与中心距离的曲线图;
- [0016] 图1b为对于热固性 (TS) /热塑性 (TP) 中空核高尔夫球的第二个实施方案,肖氏C硬度相对于与中心距离的曲线图;
- [0017] 图2a为对于热塑性 (TP) /热固性 (TS) 中空核高尔夫球的一个实施方案,肖氏C硬度相对于与中心距离的曲线图;
- [0018] 图2b为对于热塑性 (TP) /热固性 (TS) 中空核高尔夫球的第二个实施方案,肖氏C硬度相对于与中心距离的曲线图;
- [0019] 图3a为对于热塑性 (TP) /热塑性的 (TS) 中空核高尔夫球的一个实施方案,肖氏C硬度相对于与中心距离的曲线图;
- [0020] 图3b为对于热塑性 (TP) /热塑性的 (TS) 中空核高尔夫球的第二个实施方案,肖氏C硬度相对于与中空核中心距离的曲线图。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明的高尔夫球可以包括多层高尔夫球,比如具有核和包围核的覆盖物的高尔夫球,但是优选由中空核和至少一个外核层、内覆盖层和外覆盖层形成。任何核或覆盖层可以包括多于一层。高尔夫球的覆盖层可以是单层或由多层形成,比如内覆盖层和外覆盖层。

[0023] 中空核由热固性“壳层”形成,所述壳层包含在其内部的球形中空部分。在一个优选的实施方案中,高尔夫球包括热固性中空核和至少两个外核层、及中间核层,其中所述壳层由热固性材料形成,外核层由热塑性材料形成,中间核层配置在壳层和外核层之间且由热塑性材料形成。在一个可选的优选的实施方案中,高尔夫球包括热固性中空核和至少两个外核层、及中间核层,其中所述壳层由热固性材料形成,外核层由热塑性材料形成,所述中间核层配置在壳层和外核层之间且由热固性材料形成。

[0024] 当从各个成分的外表面或部分向其最内部分(即,从壳和/或核层的外表面/部分向内表面/部分)径向向内测量时,所述壳、外核或中间核层可以具有常规的“硬到软”的硬度梯度(即层的最外表面/部分比最内表面/部分更硬),称为“正硬度梯度”,或“软到硬”的硬度梯度(即,“负”硬度梯度)。如本文使用的针对硬度梯度的术语“负”和“正”指从在所测量的成分的外表面(例如外核层的外表面)的硬度值中减去在所测量的成分的最内部分(例如,核层的内表面)的硬度值后的结果。例如,如果核层的外表面具有比内表面更低的硬度,硬度梯度将被视为是“负”梯度(小的数值-大的数值=负数),尽管该数值可以在本申请中公开为与指定“负”的组合的减法结果的绝对值。

[0025] 本发明的热塑性壳、中间核层和外核层可以具有如上所述的“正硬度梯度”或“负硬度梯度”。可选地,热塑性层可以具有“零硬度梯度”,本文定义为包括0肖氏C硬度梯度±2肖氏C。热塑性层的“正硬度梯度”或“负硬度梯度”可以为约0肖氏C至约10肖氏C,更优选约2肖氏C至约8肖氏C,最优选约3肖氏C至约5肖氏C。

[0026] 本发明的热固性壳、中间核层和外核层可以具有如上所述的“正硬度梯度”或“负硬度梯度”。可选地,热固性层可以具有“零硬度梯度”,本文定义为包括0肖氏C硬度梯度±2肖氏C。热固性层的“正硬度梯度”或“负硬度梯度”可以为约1肖氏C至约30肖氏C,优选约2肖氏C至约27肖氏C,更优选约5肖氏C至约25肖氏C,最优选约10至20肖氏C。其它合适的热固性

的“正硬度梯度”或“负硬度梯度”核层可以在7,537,529和7,537,530号美国专利中找到,将其全部内容引入本文作为参考。

[0027] 各种上述热固性和热塑性硬度梯度层均被预期,“正硬度梯度”和/或“负硬度梯度”可以联合形成本发明的中空核,其具有该性质的多层。

[0028] 壳或核层的表面硬度是从对特定层的相对半球的多次测量的平均值得到的,小心避免在核的分模线上或在任何表面缺陷(比如孔洞或突起)上进行测量。硬度测量是依照ASTM D-2240“通过硬度计测量的橡胶和塑料的压痕硬度”进行的。由于中空核或核层的弯曲表面,必须小心操作以确保在获得表面硬度读数之前核在硬度计压头下居中。使用经过校准的、能够读出0.1个硬度单位的数字硬度计进行所有硬度测量,而且设置成采用获得最大读数之后1秒时的硬度读数。数字硬度计必须连接至自动台的基部,且使它的底座与自动台的基部平行,使得硬度计上的重量和冲击速率符合ASTM D-2240。

[0029] 为了准备用于硬度梯度测量的中空核,轻轻地将核(壳层或与一个或两个核层)压入内径大致比核的直径略小的半球夹持器,使得核固定在夹持器的半球部分中,同时使得核的几何中心平面暴露。核通过摩擦力固定在夹持器中,使得它不会在切割和研磨步骤期间移动,但是摩擦力并不过度,不能导致核的天然形状变形。核是固定的,使得核的分模线大致与夹持器的顶部大致平行。在固定之前,以与该取向成90度测量核的直径。同样也测量从夹持器底部至核顶部,以提供进一步计算的参照点。使用带锯或其它合适的切割工具在核暴露的几何中心略上方进行粗略的切割,确保在该步骤中核并不在夹持器中移动。仍在夹持器中的核的剩余部分,固定在表面研磨机器的基板。将暴露的“粗糙”核表面磨制为光滑的平的表面,露出核的中空中心,其可通过测量夹持器底部至核暴露的表面的高度来验证,确保已去除如上所测量的核原始高度的正好一半至±0.004英寸之内。

[0030] 将核留在夹持器中,用中心角尺找到核的中心,并仔细地标记,并在该中心标记处测量硬度。可通过从中心标记经径向向外画线测量距离核中心任何距离处的硬度,测量并标记离中心的距离,通常间隔为1或2mm,来测量。所有对穿过中空中心的平面进行的硬度测量,而所述核仍然在夹持器中,且不扰乱其取向,从而使得测试表面总是与夹持器底部平行。来自核任何预定位置的硬度差计算为平均表面硬度减去合适参照点的硬度。

[0031] 一个或多个壳层和/或核层可以由如下组合物形成,所述组合物包括至少一种热固性基质橡胶,比如聚丁二烯橡胶,其通过至少一种过氧化物和至少一种反应性助剂固化,所述反应性助剂可以是不饱和羧酸(比如丙烯酸或甲基丙烯酸)的金属盐、非金属助剂、或其混合物。优选地,组合物还包括合适的抗氧化剂。核配方中还可以包括任选的软化加速剂(soft and fast agent)(有时也称为顺-反催化剂),比如有机硫或含有金属的有机硫化合物。还可以使用本领域技术人员已知的其它成分,这些其它成分应当理解为包括,但不限于密度调节填料、加工助剂、增塑剂、起泡或发泡剂、硫促进剂、和/或非-过氧化物自由基源。

[0032] 基质热固性橡胶可以与其它橡胶和聚合物共混,通常包括天然或合成橡胶。优选的基质橡胶是1,4-聚丁二烯,其具有的顺式结构为至少40%,优选大于80%,以及更优选大于90%。

[0033] 期望的聚丁二烯橡胶的实例包括BUNA[®] CB22和BUNA[®] CB23、CB1221、CB1220、CB24和CB21,从LANXESS Corporation市售可获得;UBE POL[®] 360L和

UBE POL[®] 150L及UBE POL-BR橡胶,从UBE Industries,Ltd.of Tokyo,Japan市售可获得; KINEX[®] 7245、KINEX[®] 7265、及BUDENE1207和1208,从Goodyear of Akron,OH市售可获得;SE BR-1220;Europrene[®] NEOCIS[®] BR40和BR60,从Polimeri Europa市售可获得;及BR01、BR730,、BR735、BR11和BR51,从Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd市售可获得; PETROFLEX[®] BRNd-40;和KARBOCHEM[®] ND40、ND45和ND60,从Karbochem市售可获得。

[0034] 来自Lanxess Corporation,最优选的是Nd和Co-催化的级别,但下述所列均可以使用:Buna CB21;Buna CB22;Buna CB23;Buna CB24;Buna CB25;Buna CB29MES;Buna CB Nd40;Buna CB Nd40H;Buna CB Nd60;Buna CB55NF;Buna CB60;Buna CB45B;Buna CB55B;Buna CB55H;Buna CB55L;Buna CB70B;Buna CB1220;Buna CB1221;Buna CB1203;Buna CB45。此外,多种合适的橡胶是从JSR (Japan Synthetic Rubber) 可获得的,Ube Industries Inc,Japan销售的Ubepol,BST Elastomers,Thailand销售的BST;Indian Petrochemical Ltd,India销售的IPCL;Karbochem或South Africa的Karbochem Ltd销售的Nitsu;Brazil的PETROFLEX;Korea的LG;以及Korea的Kuhmo Petrochemcial。

[0035] 基质橡胶还可以包括高或中等门尼粘度橡胶,或其掺合物。“门尼”单位是用于测量原料橡胶或未硫化橡胶的塑性的单位,其根据ASTM D-1646定义。门尼粘度的范围优选地大于约40,更优选地为约40至60的范围,最优选地为约40至52的范围。

[0036] 聚丁二烯的合适的商业来源包括Bayer AG CB23 (Nd-催化的),其具有约50的门尼粘度并且是高度线性的聚丁二烯,以及CB1221 (Co-催化的)。如果需要,聚丁二烯还可以与本领域已知的其它弹性体混合,比如其它聚丁二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、和/或异戊二烯橡胶,以进一步对核的性质进行改性。当使用弹性体的混合物时,核组成中的其它成分的含量通常是以基于100重量份的总弹性体混合物计的。

[0037] 在一个优选的实施方案中,基质橡胶包括Nd-催化的聚丁二烯,稀土元素-催化的聚丁二烯橡胶,或其掺合物。如果需要,聚丁二烯也可以与本领域中已知的其它弹性体混合,比如天然橡胶、聚异戊二烯橡胶和/或苯乙烯-丁二烯橡胶,以便对核的性质进行改性。其它合适的基质橡胶包括热固性材料,比如乙烯丙烯二烯单体橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、氢化丁腈橡胶、腈橡胶、和硅酮橡胶。

[0038] 合适的过氧化物引发剂包括过氧化二异丙苯;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔;2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷;2,2'-双(叔丁基过氧基)-2-异-丙基苯;1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸正丁基酯;过苯甲酸叔丁基酯;过氧化苯甲酰;4,4'-双(丁基过氧基)戊酸正丁基酯;二叔丁基过氧化物;或2,5-二-(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,月桂基过氧化物,叔丁基氢过氧化物,α,α-双(叔丁基过氧基)二异丙基苯,二(2-叔丁基过氧基异丙基)苯,二-叔戊基过氧化物,二叔丁基过氧化物。优选地,橡胶组合物包括约0.25至约5.0重量份的过氧化物/100重量份橡胶(phr),更优选0.5phr至3phr,最优选0.5phr至1.5phr。在最优选的实施方案中,过氧化物的存在量为约0.8phr。所给出的过氧化物的这些范围是假设所述过氧化物为100%活性,不考虑可能存在的任何载体。由于许多市

售的过氧化物与载体化合物一起销售,因此必须对活性过氧化物的实际存在量进行计算。市售可获得的过氧化物引发剂包括可从Crompton (Geo SpecialtyChemicals) 获得的过氧化二异丙苯的DICUPTM家族(包括DICUPTM R, DICUPTM40C和DICUPTM40KE)。类似的引发剂可从AkroChem, Laxxess, Flexsys/Harwick和R.T.Vanderbilt获得。其它市售可获得的和优选的引发剂为来自Akzo Nobel的TRIGONOXTM265-50B,其为1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷和二(2-叔丁基过氧基异丙基)苯的混合物。TRIGONOXTM过氧化物通常在载体化合物上销售。

[0039] 适用于本发明的合适的反应性助剂包括,但不限于,二丙烯酸盐、二甲基丙烯酸盐和单甲基丙烯酸盐的金属盐,包括其中金属为锌、锰、钙、钡、锡、铝、锂、钠、钾、铁、锆和铋的那些。二丙烯酸锌(ZDA)是优选的,但是本发明并不限于此。ZDA提供了具有高初始速度的高尔夫球。该ZDA可以具有各种等级的纯度。对于本发明的目的,在ZDA中存在的硬脂酸锌的量越低,ZDA的纯度越高。包含小于约10%硬脂酸锌的ZDA是优选的。更优选的是包含约4-8%硬脂酸锌的ZDA。合适的、市售可获得的二丙烯酸锌包括来自Sartomer Co.的那些。可以使用的ZDA的优选浓度为约10phr至约40phr,更优选20phr至约35phr,最优选25phr至约35phr。在一个特别优选的实施方案中,反应性助剂的存在量为约29phr至约31phr。

[0040] 另外的优选的助剂可以单独使用或与上述物质组合使用,所述助剂包括,但不限于三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,等。本领域技术人员应当理解,在其中这些助剂在室温下为液体的情况下,有利的是将这些化合物分散于合适的载体上,易于其混合在橡胶混合物中。

[0041] 抗氧剂为抑制或防止弹性体发生氧化破坏和/或抑制或防止由氧自由基引发的反应的化合物。本发明中可以使用的一些示例性抗氧剂的实例包括,但不限于喹啉类抗氧剂、胺类抗氧剂和酚类抗氧剂。优选的抗氧剂为2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),从RT.Vanderbilt作为VANOX[®]MBPC可获得的。其它多酚抗氧剂包括

VANOX[®] T、VANOX[®] L、VANOX[®] SKT、VANOX[®] SWP、VANOX[®] 13和VANOX[®] 1290。

[0042] 合适的抗氧剂包括,但不限于亚烷基-双-烷基取代的甲酚;取代的酚类;亚烷基二酚;亚烷基三酚。抗氧剂的存在量通常为约0.1phr至5phr,优选约0.1phr至约2phr,更优选约0.1phr至约1phr。在一个可选的实施方案中,抗氧剂的存在量应当确保核层的硬度梯度是负的。优选地,向核层配方中加入约0.2phr至约1phr的抗氧剂,更优选约0.3phr至0.8phr,最优选0.4phr至0.7phr。优选地,向核配方中加入约0.25phr至1.5phr的过氧化物,以100%活性计,更优选约0.5phr至1.2phr,最优选为约0.7phr至1.0phr。可以调整ZDA的量以实现得到的高尔夫球所需要的压缩、旋转和手感。固化方案可以具有的温度范围为约290°F至350°F,更优选约300°F至335°F,并且原料在其所述温度下储存至少约10分钟至30分钟。

[0043] 热固性橡胶组合物中还可以包括任选的软化加速剂。如本文使用的“软化加速剂”指使制造的核,与未使用软化加速剂所制造的核相比,具有下述性质的任意化合物或其掺合物或其任意组合:1)在恒定的COR下更柔软(低压缩),或2)在相同的压缩下具有更高的COR。优选地,热固性核层组合物包含约0.05phr至10.0phr的软化加速剂。在一个实施方案

中,软化加速剂的存在量为约0.05phr至约3.0phr,优选约0.05phr至2.0phr,更优选约0.05phr至1.0phr。在另一个实施方案中,软化加速剂的存在量为约2.0phr至5.0phr,优选约2.35phr至4.0phr,更优选约2.35phr至3.0phr。合适的软化加速剂包括,但不限于,有机硫化合物或含金属的有机硫化合物,有机硫化合物(包括单、二和多硫化合物,硫醇,或巯基化合物),无机硫化合物,VIA族化合物,或其混合物。软化加速剂组分也可以是有机硫化合物和无机硫化合物的掺和物。

[0044] 填充物可以加入到热固性橡胶组合物,通常包括,但不限于,影响流变学和混合性质的操作助剂(processing aids)和/或化合物、改变密度的填充物、撕裂强度或强化填充物等。填充物包括比如下述的材料:钨、氧化锌、硫酸钡、二氧化硅、碳酸钙、碳酸锌、金属、金属氧化物和盐、再研磨物(回收的核材料,通常研磨至约30目的粒径)、高门尼粘度橡胶再研磨物、反式再研磨核材料(回收的核材料,其包含高量的聚丁二烯的反式异构体)等。当存在反式再研磨物时,反式异构体的量优选地为约10%至约60%。所述填充物通常为无机物,且合适的填充物包括多种金属或金属氧化物,比如氧化锌和氧化锡、以及硫酸钡、硫酸锌、碳酸钙、碳酸钡、粘土、钨、碳化钨、硅酸盐系列、及其混合物。填充物还可包括多种发泡剂或起泡剂,其可容易地由本领域普通技术人员选择。填充物可包括实体或空心的、填充或未填充的聚合物、陶瓷、金属和玻璃微球。通常将填充物加入到高尔夫球的一个或多个层中,以改变其密度。

[0045] 热固性橡胶壳和/或核层可任选地包括至少一种添加物和/或填充物。这些材料也适用于包括在本发明的热塑性层中。合适的添加物和填充物包括,但不限于,化学起泡剂和发泡剂、光学增亮剂、着色剂、荧光剂、增白剂、UV吸收剂、光稳定剂、消泡剂、操作助剂、抗氧化剂、稳定剂、软化剂、芳香成分、增塑剂、冲击改性剂、TiO₂、酸与蜡共聚物、表面活性剂、性能添加剂(例如,A-C性能添加剂,特别是A-C低分子量离聚物和共聚物,A-C氧化的聚乙烯,和A-C乙烯乙酸乙烯酯蜡,由Honeywell International Inc.市售可获得)、脂肪酸酰胺(例如,亚乙基双-硬脂酰胺和亚乙基双-油酰胺)、脂肪酸及其盐(例如,硬脂酸、油酸、硬脂酸锌、硬脂酸镁、油酸锌和油酸镁),及填充物,比如氧化锌、氧化锡、硫酸钡、硫酸锌、氧化钙、碳酸钙、碳酸锌、碳酸钡、钨、碳化钨、硅酸盐、硅酸铅、再研磨物、粘土、云母、滑石粉、纳米填充物、炭黑、玻璃鳞片、磨碎的玻璃、短纤维、纤维、及其混合物。合适的添加物更详细地描述在2006年5月9日公布的No.7,041,721号美国专利中,将其内容引入本文作为参考。在一个特定实施方案中,添加物和填充物在颗粒组合物中的总量为基于颗粒组合物的总重量计20wt%或以下、或15wt%或以下、或12wt%或以下、或10wt%或以下、或9wt%或以下、或6wt%或以下、或5wt%以下、或4wt%或以下、或3wt%或以下,或在具有0或2或3或5wt%的下限的范围之内,并且上限为基于颗粒组合物的总重量计9或10或12或15或20wt%。在该实施方案的一个特定方面,所述颗粒组合物包括选自下述的填充物:炭黑、微米级和纳米级粘土和有机粘土(例如,从Southern Clay Products, Inc.市售可获得的CLOISITE和NANOFIL纳米粘土;从Nanocor, Inc.市售可获得的NANOMAX和NANOMER纳米粘土,和从Akzo Nobel Polymer Chemicals市售可获得的PERKALITE纳米粘土)、微米级和纳米级滑石粉(例如,从Luzenac America, Inc.市售可获得的LUZENAC HAR高纵横比滑石)、玻璃(例如,玻璃鳞片、磨碎的玻璃、微玻璃和玻璃纤维)、微米级和纳米级云母和云母基颜料(例如,从The Merck Group市售可获得的IRIODIN珠光颜料)、及其组合。特别合适的填充物的组合包括,但不限于微米级

填充物与纳米级填充物的组合,及有机填充物与无机填充物的组合。

[0046] 对于本发明的热固性橡胶层,填充物和/或添加物的存在量为基于组合物的总重量计约50wt%或以下,优选30wt%或以下,更优选20wt%或以下,最优选15wt%或以下。可选地,对于本发明的热塑性层,填充物和/或添加物的存在量为基于组合物的总重量计约10wt%或以下,更优选6wt%或以下,最优选3wt%或以下。

[0047] 颗粒组合物任选地包括一种或多种熔体流动调节剂。合适的熔体流动调节剂包括如使用ASTM-D-1238、条件E、在190℃下、使用2160-g重量测量时,增加组合物的熔体流动的材料。合适的熔体流动调节剂的实例包括,但不限于,脂肪酸和脂肪酸盐,包括但不限于,在No.5,306,760号美国专利中公开的那些,在此将其内容引入本文作为参考;脂肪酰胺及其盐;多元醇,包括但不限于,在No.7,365,128和8,163,823号美国专利中公开的那些,在此将其全部内容引入本文作为参考;聚乳酸,包括但不限于,在No.7,642,319号美国专利中公开的那些,在此将其内容引入本文作为参考;及在No.8,163,823号美国专利和No.2009/0203469号美国专利申请公开中公开的调节剂,在此将起内容引入本文作为参考。流动增强添加物还包括,但不限于,二十九烷酸、二十九烷酸的酯及其盐、双-硬脂酰乙二胺、单元醇和多元醇酯比如季戊四醇四硬脂酸酯、两性离子化合物、和茂金属-催化的聚乙烯和聚丙烯蜡(包括其马来酸酐修饰的形式)、酰胺蜡和亚烷基二酰胺比如二硬脂酰胺。特别合适的脂肪酰胺包括,但不限于饱和脂肪酸单酰胺(例如,月桂酰胺、棕榈酰胺、花生酸酰胺、山嵛酸酰胺、硬脂酰胺和12-羟基硬脂酰胺);不饱和脂肪酸单酰胺(例如,油酸酰胺、芥酸酰胺和蓖麻油酰胺);N-取代的脂肪酸酰胺(例如,N-硬脂基硬脂酰胺、N-山嵛基山嵛酸酰胺、N-硬脂基山嵛酸酰胺、N-山嵛基硬脂酰胺、N-油基油酰胺、N-油基硬脂酰胺、N-硬脂基油酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺、芥基芥酸酰胺、和芥基硬脂酰胺、N-油基棕榈酰胺、羟甲基酰胺(更优选羟甲基硬脂酰胺、羟甲基山嵛酰胺);饱和脂肪酸双酰胺(例如,亚甲基双硬脂酰胺、乙烯基双硬脂酰胺、乙烯基双异硬脂酰胺、乙烯基双羟基硬脂酰胺、乙烯基双山嵛酸酰胺、环六亚甲基双硬脂酰胺、环六亚甲基双山嵛酸酰胺、环六亚甲基双羟基硬脂酰胺、N,N'-二硬脂基己二酰二胺、和N,N'-二硬脂基癸二酰胺);不饱和脂肪酸双酰胺(例如,乙烯基双油酰胺、环六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油基己二酰二胺、N,N'-二油基癸二酰胺);及饱和的和不饱和的脂肪酸四酰胺、硬脂基芥酸酰胺、乙烯基双硬脂酰胺和乙烯基双油酰胺。市售可获得的脂肪酰胺的合适的实例包括,但不限于,KEMAMIDE脂肪酸,比如KEMAMIDE B(山嵛酸酰胺/花生酸酰胺)、KEMAMIDE W40(N,N'-亚乙基二硬脂酰胺)、KEMAMIDE P181(油基棕榈酰胺)、KEMAMIDE S(硬脂酰胺)、KEMAMIDE U(油酰胺)、KEMAMIDE E(芥酸酰胺)、KEMAMIDE O(油酰胺)、KEMAMIDE W45(N,N'-亚乙基二硬脂酰胺)、KENAMIDE W20(N,N'-亚乙基二油酰胺)、KEMAMIDE E180(硬脂基芥酸酰胺)、KEMAMIDE E221(芥基芥酸酰胺)、KEMAMIDE S180(硬脂基硬脂酰胺)、KEMAMIDE S221(芥基硬脂酰胺),从Chemtura Corporation市售可获得;和CRODAMIDE脂肪酰胺,比如CRODAMIDE OR((油酰胺)、CRODAMIDE ER(芥酸酰胺)、CRODAMIDE SR(硬脂酰胺)、CRODAMIDE BR(山嵛酸酰胺)、CRODAMIDE 203(油基棕榈酰胺)、和CRODAMIDE 212(硬脂基芥酸酰胺),从Croda Universal Ltd市售可获得。

[0048] 中空高尔夫球的壳层、中间核层和外核层也可由热塑性材料比如离子交联聚合的聚合物,优选高度-和完全-中和的离聚物(HNP)制成。HNP的酸性部分,通常为基于亚乙基的离聚物,优选被中和大于约80%、更优选地大于约90%,且最优选至少约100%。HNP也可以与

第二聚合物组分混合,所述组分如果含有酸基团,则可以用常规方式中和,通过本发明的有机脂肪酸中和,或两者皆是。所述第二聚合物组分,可部分或完全中和,优选地包括离子交联聚合共聚物和三聚物、离聚物前体、热塑性塑料、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯、聚脲、热塑性弹性体、聚丁二烯橡胶、巴拉塔树胶、茂金属催化的聚合物(接枝的和非接枝的)、单位点聚合物、高结晶的酸聚合物、阳离子型离聚物等。HNP聚合物通常具有约20至约80肖氏D的材料硬度,和约3000psi至约200000psi的弯曲模量。

[0049] 优选地,HNP是离聚物和/或其酸前体,优选地用有机酸共聚物或其盐完全或部分中和。所述酸共聚物优选为以下物质的共聚物: α -烯烃,如乙烯,C₃₋₈ α , β -烯键式不饱和羧酸,比如丙烯酸和甲基丙烯酸。其可任选地包含软化单体,比如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯,其中所述烷基具有1至8个碳原子。

[0050] 所述酸共聚物可以被描述为E/X/Y共聚物,其中E为乙烯,X为 α , β -烯键式不饱和羧酸,Y为软化共聚单体。在一个优选的实施方案中,X是丙烯酸或甲基丙烯酸,且Y是C₁₋₈烷基丙烯酸酯甲基丙烯酸酯。X优选地以聚合物的约1至约35的重量百分数,更优选地为聚合物的约5至约30的重量百分数,且最优选地为聚合物的约10至约20的重量百分数的量存在。Y优选地以聚合物的约0至约50的重量百分数,更优选地为聚合物的约5至约25的重量百分数,且最优选地为聚合物的约10至约20的重量百分数的量存在。

[0051] 具体的含酸乙烯共聚物包括,但不限于,乙烯/丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸异丁酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸异丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸甲酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯和乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯。优选的含酸乙烯共聚物包括乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸乙酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯和乙烯/丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物。最优选的含酸乙烯共聚物为乙烯/(甲基)丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/(甲基)丙烯酸/丙烯酸乙酯和乙烯/(甲基)丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物。

[0052] 通常用金属阳离子比如Li、Na、Mg、K、Ca或Zn将离聚物中和。然而,已经发现,通过将足够的有机酸或有机酸的盐与合适的碱一起加入到所述酸共聚物或离聚物中,该离聚物可以被中和至对于金属阳离子来说高得多的水平,而不损失加工性能。优选地,将该酸部分中和大于约80%,优选90-100%,最优选100%,而不损失加工性能。这伴随着对乙烯 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚物与例如有机酸或有机酸的盐进行熔融共混,且加入足够量的阳离子源以将所有酸部分(包括在酸共聚物中和在有机酸中的那些酸部分)的中和水平提高至大于90%(优选大于100%)。

[0053] 本发明的有机酸通常是脂肪族单或多官能(饱和、不饱和或多不饱和的)有机酸。也可以使用这些有机酸的盐。本发明的有机酸的盐包括钡、锂、钠、锌、铋、铬、钴、铜、钾、锶、钛、钨、镁、铯、铁、镍、银、铝、锡或钙的盐,脂肪酸特别是硬脂酸、山嵛酸、芥子酸、油酸、亚油酸或其二聚化衍生物的盐。优选地,本发明的有机酸和盐是相对非迁移性的(它们在环境温度下不会移动到聚合物的表面上)和非挥发性的(它们在熔融共混所需的温度下不挥发)。

[0054] 本发明的离聚物也可以是更常规的离聚物,即用金属阳离子部分中和。通过阳离子例如锂、钠、钾、镁、钙、钡、铅、锡、锌、铝或其混合物将在该酸共聚物中的酸部分中和约1

至约90%，优选至少约20至约75%，且更优选至少约40至约70%，以形成离聚物。

[0055] 优选的热塑性材料公开在No.7,591,742号美国专利中，将其全部内容并入本文作为参考。

[0056] 许多热塑性弹性体(TPE)也可以用于热塑性壳或核层以对该壳和/或核层的性质进行改性，或者通过与基质热固性橡胶共混来对未固化的核层原料进行改性。这些TPE包括天然或合成巴拉塔树胶、或高反式聚异戊二烯、高反式聚丁二烯、或任何苯乙烯嵌段共聚物，比如苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯等，茂金属或其它单点位催化的聚烯烃比如乙烯-辛烯，或乙烯-丁烯，或热塑性聚氨酯(TPU)，包括例如与硅树脂的共聚物。其它合适的用于与本发明的热固性橡胶共混的TPE包括PEBAX®(其被认为包括聚醚酰胺共聚物)、HYTREL®(其被认为包括聚醚酯共聚物)，热塑性聚氨酯，以及KRATON®(其被认为包括苯乙烯类嵌段共聚物弹性体)。任何上述TPE或TPU还可以包含用于接枝的官能团，包括马来酸或马来酸酐。

[0057] 另外的聚合物还可以任选地并入用于壳和核层的基质橡胶中。实例包括、但不限于：热固性弹性体比如核再研磨物、热塑性硫化橡胶、共聚的离聚物、三聚的离聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、共聚的聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚芳酯、聚丙烯酸酯、聚亚苯醚、抗冲改性的聚亚苯醚、高抗冲聚苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合酯、苯乙烯-丙烯腈聚合物(SAN)(包括烯烃改性的SAN和丙烯腈-苯乙烯-丙烯腈聚合物)、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯类共聚物、官能化的苯乙烯共聚物、官能化的苯乙烯类三聚物、苯乙烯类三聚物、纤维素聚合物、液晶聚合物、乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、聚脲、和聚硅氧烷、或这些物质的任何茂金属催化的聚合物。

[0058] 在本发明范围内的组合物中，用作另外的聚合材料的合适聚酰胺类也包括通过以下方式得到的树脂：(1) (a) 二元羧酸比如草酸、己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或1,4-环己烷二羧酸与(b) 二元胺，比如乙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺或十亚甲基二胺、1,4-环己烷二胺或间二甲苯基二胺的缩聚；(2) 环状内酰胺比如ε-己内酰胺或Ω-十二内酰胺的开环聚合；(3) 氨基羧酸，比如6-氨基己酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸或12-氨基壬酸的缩聚；或(4) 环状内酰胺与二羧酸和二元胺的共聚。合适的聚酰胺的具体实例包括NYLON6、NYLON66、NYLON610、NYLON11、NYLON12、共聚的NYLON、NYLON MXD6和NYLON46。

[0059] 壳层的中空内部具有的直径为约0.1英寸至约1.1英寸，优选约0.2英寸至约0.9英寸，更优选约0.25英寸至约0.75英寸，最优选约0.3英寸至约0.5英寸。在一个优选的实施方案中，壳层的中空内部具有的直径大于0.5英寸。壳层具有的厚度范围为0.01英寸到约0.4英寸。当期望壳层相对厚时，该壳层的厚度为约0.125英寸至约0.375英寸，优选约0.2英寸至约0.3125英寸，更优选约0.25英寸至约0.3英寸，最优选约0.26英寸至约0.275英寸。当期望壳层相对薄时，该壳层的厚度为约0.01英寸至约0.1英寸，优选约0.02英寸至约0.075英寸，更优选约0.025英寸至约0.04英寸，最优选约0.03英寸至约0.035英寸。当壳层相对薄且由热塑性材料形成时，热塑性材料优选地选择为稍耐热的(或与耐热的热塑性材料共混)，以避免由于随后模压另外的核和/或覆盖层引起所述层熔融。

[0060] 考虑到中空内部的尺寸，本发明的中空核(壳层、壳层和外核层)优选地具有的外

径为约0.75英寸至约1.58英寸,优选约1.0英寸至约1.57英寸,更优选约1.3英寸至约1.56英寸,最优选约1.4英寸至约1.55英寸。在优选的实施方案中,壳层具有的外径为约0.75英寸、1.0英寸、1.20英寸或1.30英寸,最优选的外径为0.75英寸或1.0英寸。在另一个实施方案中,外核层应当具有的外径(整体中空核,壳层加外核层)为约1.30英寸至约1.62英寸,优选1.4英寸至约1.6英寸,更优选约1.5英寸至约1.59英寸。在优选的实施方案中,外核层具有的外径为约1.51英寸、1.53英寸,或最优选1.550英寸。

[0061] 内覆盖层和外覆盖层优选地具有的厚度为约0.010至0.080英寸,更优选约0.015至0.060英寸,最优选约0.020至0.040英寸。可选地,所述内覆盖层和外覆盖层具有的厚度为约0.015英寸至约0.055英寸,更优选约0.02英寸至约0.04英寸,最优选约0.025英寸至约0.035英寸。如果存在的话,内覆盖层优选地具有的厚度为约60肖氏D或以上,更优选约65肖氏D或以上,最优选约70肖氏D或以上。内覆盖层优选地比外覆盖层更硬,尽管在一个实施方案中外覆盖层比内覆盖层更硬。外覆盖层优选地具有为约60肖氏D或以下的硬度,更优选约55肖氏D或以下,最优选约50肖氏D或以下。

[0062] 本发明的壳和外核层的形成可以以多种方式实现,比如在No.5,480,155、6,315,683和8,262,508号美国专利中公开的那些方法,将这些专利的全部内容都引入本文作为参考。

[0063] 在一个优选的实施方案中,本发明的高尔夫球包括中空核。如上讨论的,所述中空核包括由第一热固性橡胶组合物形成的球形内核壳层。所述壳层具有外表面、内表面和内径以限定中空中心或内部。在该实施方案中,单个热塑性外核层配置在壳层周围以完成中空核。单个覆盖层或优选地内覆盖层形成在外核层周围。当存在内覆盖层时,外覆盖层形成在内覆盖层上。最优选地,内覆盖层由离子交联聚合材料形成,外覆盖层由聚氨酯材料形成,外覆盖层具有的硬度小于内覆盖层的硬度。优选地,内覆盖层具有大于约60肖氏D的硬度,外覆盖层具有小于约60肖氏D的硬度。

[0064] 中空中心具有的直径为约0.15至1.1英寸,优选约0.25至1.0英寸,更优选约0.25至0.75英寸,最优选约0.3至0.5英寸。在该实施方案中,壳层具有的表面硬度大于其内表面硬度约3至25肖氏C以定义第一硬度梯度。

[0065] 热塑性外核层具有第二硬度梯度。壳层具有大于约55肖氏C的表面硬度。当以125ft/s的入射速度测量时,所述球形内核壳层具有小于约0.750的回弹系数(COR)。优选地,所述COR小于约0.700,更优选约0.500至0.700,最优选约0.600至0.700。以125ft/s的入射速度测量时,整个核(中空核和任何外核层的组合)具有的COR高于内核壳层的COR大于约5%,更优选约10至50%,最优选约15至30%。

[0066] 在另一个实施方案中,热塑性外核层的硬度梯度具有“零硬度梯度”。零硬度梯度通常为约0肖氏C(本文定义为±2肖氏C)。热塑性外核层的硬度梯度也可具有“负硬度梯度”,优选约1至10肖氏C,更优选约2至8肖氏C,最优选约2至5肖氏C。热塑性外核层的硬度梯度也可具有“正硬度梯度”,优选约1至10肖氏C,更优选约2至8肖氏C,最优选约2至5肖氏C。

[0067] 高尔夫球具有第一体积,并且中空中心具有第二体积。中空中心的体积约为高尔夫球体积的2%至30%,更优选地约为高尔夫球体积的5%至25%,最优选约为高尔夫球体积的10%至20%。

[0068] 参照图1a和1b,公开了TS/TP中空核高尔夫球的两个不同实施方案。图1a描述具有

中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的高尔夫球的硬度曲线。热固性壳层具有约0.375英寸的厚度和约1.0英寸的外径,球形中空内部具有约0.25英寸的直径。热固性壳层具有横跨其厚度的约12的“正硬度梯度”。热塑性HNP外核层具有约0.275英寸的厚度和约1.55英寸的外径。热塑性HNP外核层具有横跨其厚度的“零硬度梯度”。内覆盖层具有约0.035英寸的厚度,外覆盖层具有约0.03英寸的厚度。图1b描述具有中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的另一个高尔夫球的硬度曲线。热固性壳层具有约0.3125英寸的厚度和约0.75英寸的外径,球形中空内部具有约0.125英寸的直径。热固性壳层具有横跨其厚度的约12的“正硬度梯度”。热塑性HNP外核层具有约0.39英寸的厚度和约1.53英寸的外径。热塑性HNP外核层具有横跨其厚度的“零硬度梯度”。内覆盖层具有约0.045英寸的厚度,外覆盖层具有约0.03英寸的厚度。

[0069] 在本发明的另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在壳层和热塑性外核层之间的热塑性中间核层。在仍然另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在壳层和外核层之间的热固性中间核层。中间核层由热固性橡胶组合物形成,所述热固性橡胶组合物与用于形成壳层的热固性橡胶组合物相同或不同。优选地,中空中心具有约0.51至1.1英寸的直径,壳层具有大于约55肖氏C的表面硬度。

[0070] 本发明的高尔夫球包括由壳层形成的中空核,所述壳层包含在其内部的球形中空部分。所述球形内核壳层由热塑性组合物,优选常规离聚物或完全中和的离聚物形成。所述壳层具有外表面、内表面和内径,其定义中空中心的尺寸。单个热固性外核层形成在壳层上,并且包括热固性橡胶组合物。热塑性壳层和热固性外核层的组合得到TP/TS中空核。通常,内覆盖层和外覆盖层形成在热固性外核层上。在一个优选的实施方案中,内覆盖层包括离子交联聚合材料,并且外覆盖层包括聚脲或更优选聚氨酯。外覆盖层可以比内覆盖层更硬,但优选地比内覆盖层更软。

[0071] 中空中心具有的直径为约0.15至1.1英寸,优选约0.25至1.0英寸,更优选约0.25至0.75英寸,最优选约0.3至0.5英寸。热塑性壳层的表面硬度优选地大于该壳层内表面的硬度约1至5肖氏C,以定义第一硬度梯度。热固性外核层具有第二硬度梯度,其大于热塑性壳层的硬度梯度。在另一个实施方案中,热固性外核层的硬度梯度具有“零硬度梯度”。零硬度梯度通常为约0肖氏C(本文定义为±2肖氏C)。热固性外核层的硬度梯度也可具有“负硬度梯度”,优选约3至25肖氏C,更优选约5至20肖氏C,最优选约8至15肖氏C。热固性外核层的硬度梯度也可具有“正硬度梯度”,优选约3至25肖氏C,更优选约5至20肖氏C,最优选约8至15肖氏C。

[0072] 参照图2a和2b,公开了TS/TP中空核高尔夫球的两个不同实施方案。图2a描述具有中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的高尔夫球的硬度曲线。热塑性壳层具有约0.375英寸的厚度和约1.0英寸的外径,球形中空内部具有约0.25英寸的直径。热塑性壳层具有横跨其厚度的“零硬度梯度”。热固性外核层具有约0.275英寸的厚度和约1.55英寸的外径。所述热固性外核层具有横跨其厚度的“零硬度梯度”。内覆盖层具有约0.035英寸的厚度,外覆盖层具有约0.03英寸的厚度。图2b描述了具有中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的另一种高尔夫球的硬度曲线。热塑性壳层具有约0.3125英寸的厚度和约0.75英寸的外径,球形中空内部具有约0.125英寸的直径。所述热塑性壳层具有横跨其厚度的“零硬度梯度”。热固性外核层具有约0.39英寸的厚度和约1.53英寸的外径。所述热固性外核层具

有横跨其厚度的约27肖氏C的“正硬度梯度”。内覆盖层具有约0.045英寸的厚度，外覆盖层具有约0.03英寸的厚度。

[0073] 在本发明的另一个实施方案中，中空核进一步包括配置在壳层和热塑性外核层之间的热塑性中间核层。所述热塑性中间核层可以由与壳层的热塑性材料相同或不同的热塑性材料形成。在仍然另一个实施方案中，中空核进一步包括配置在热塑性壳层和热固性外核层之间的热固性中间核层。所述中间核层可以由与用于形成热固性外核层的热固性橡胶组合物相同或不同的热固性橡胶组合物形成。在这些实施方案中，中空中心优选地具有约0.15至1.1英寸的直径，热塑性壳层具有的表面硬度大于内表面硬度约1至5肖氏C以定义第一硬度梯度，优选“正硬度梯度”，热固性外核层或热固性中间核层具有第二硬度梯度。

[0074] 本发明的高尔夫球包括由壳层形成的中空核，所述壳层包含在其内部的球形中空部分。所述球形内核壳层由热塑性组合物，优选常规离聚物或完全中和的离聚物形成。所述壳层具有外表面、内表面和内径，其定义中空中心的尺寸。单个热塑性外核层形成在壳层上，并且优选地包括离子交联聚合组合物。热塑性壳层和热塑性外核层的组合得到TP/TP中空核。通常，内覆盖层和外覆盖层形成在热塑性外核层上。在一个优选的实施方案中，内覆盖层包括离子交联聚合材料，并且外覆盖层包括聚脲或更优选聚氨酯。所述外覆盖层优选地比内覆盖层更软。

[0075] 中空中心具有的直径为约0.15至1.1英寸，优选约0.25至1.0英寸，更优选约0.25至0.75英寸，最优选约0.3至0.5英寸。热塑性壳层的表面硬度优选地大于该壳层内表面的硬度约0至5肖氏C，以定义硬度梯度。热塑性外核层也具有与热塑性壳层的硬度梯度相同或大于其的硬度梯度。在另一个实施方案中，热塑性外核层的硬度梯度具有“零硬度梯度”。零硬度梯度通常为约0肖氏C(本文定义为±2肖氏C)。热塑性外核层的硬度梯度也可具有“负硬度梯度”，优选约1至10肖氏C，更优选约2至8肖氏C，最优选约3至5肖氏C。热塑性外核层的硬度梯度也可具有“正硬度梯度”，优选约1至10肖氏C，更优选约2至8肖氏C，最优选约3至5肖氏C。

[0076] 高尔夫球具有第一体积，并且中空中心具有第二体积。中空中心的体积约为高尔夫球体积的2%至30%，更优选地约为高尔夫球体积的5%至25%，最优选约为高尔夫球体积的10%至20%。

[0077] 当以125ft/s的入射速率测量时，热塑性内核壳层具有小于约0.750的COR。优选地，所述COR小于约0.700，更优选约0.500至0.700，最优选约0.600至0.700。以125ft/s的入射速度测量时，整个中空核(热塑性壳层和热塑性外核层的组合)具有的COR高于内核壳层的COR大于约5%，更优选约10至50%，最优选约15至30%。

[0078] 参照图3a和3b，公开了TP/TP中空核高尔夫球的两个不同实施方案。图3a描述具有中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的高尔夫球的硬度曲线。热塑性壳层具有约0.375英寸的厚度和约1.0英寸的外径，球形中空内部具有约0.25英寸的直径。热塑性外核层具有约0.275英寸的厚度和约1.55英寸的外径。内覆盖层具有约0.035英寸的厚度，外覆盖层具有约0.03英寸的直径。热塑性壳层和热塑性外核层都具有横跨其相应厚度的“零硬度梯度”。图3b描述了具有中空核、离聚物内覆盖层和聚氨酯外覆盖层的另一种高尔夫球的硬度曲线。热塑性壳层具有约0.3125英寸的厚度和约0.75英寸的外径，球形中空内部具有约0.125英寸的直径。热塑性外核层具有约0.39英寸的厚度和约1.53英寸的外径。内覆盖层

具有约0.045英寸的厚度,外覆盖层具有约0.03英寸的厚度。热塑性壳层和热塑性外核层都具有横跨其相应厚度的“零硬度梯度”。

[0079] 在本发明的另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在热塑性壳层和热塑性外核层之间的热塑性中间核层。在仍然另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在热塑性壳层和热塑性外核层之间的热固性中间核层。所述中间核层优选地由热固性橡胶组合物形成。在这些实施方案中,中空中心优选地具有约0.15至1.1英寸的直径,热塑性壳层具有的表面硬度大于内表面硬度约1至10肖氏C,以定义硬度梯度,优选“正硬度梯度”。所述热塑性外核层优选地具有的硬度梯度不同于热塑性壳层或中间层的硬度梯度。

[0080] 在一个优选的实施方案中,本发明的高尔夫球包括中空核。所述中空核由包含在其内部的球形中空部分的球形内核壳层形成。所述壳层由热固性橡胶组合物形成,并且具有外表面、内表面和内径以定义中空中心的尺寸。在该实施方案中,单个外核层形成在壳层周围,以产生中空高尔夫球核。所述外核层也由热固性材料形成,该热固性材料可以是与所述壳层相同的橡胶组合物,但优选地为不同的热固性橡胶组合物。单个覆盖层或多覆盖层形成在TS/TS中空核上。优选地,内覆盖层和外覆盖层形成在外核层上。在一个实施方案中,内覆盖层包括离子交联聚合材料,外覆盖层包括聚脲或优选聚氨酯。外覆盖层通常比内覆盖层更软,比如其中内覆盖层具有大于约60肖氏D的硬度,外覆盖层具有小于约60肖氏D的硬度。

[0081] 在上述实施方案中,中空中心优选地具有约0.51至1.1英寸的直径。壳层的表面硬度优选地大于该壳层内表面的硬度约3至25肖氏C,以定义第一硬度梯度。在一个优选的实施方案中,热固性外核层具有的硬度梯度不同于热固性壳层的硬度梯度。最优选地,所述壳层具有大于约55肖氏C的表面硬度。

[0082] 当以125ft/s的入射速率测量时,热固性内核壳层具有小于约0.750的回弹系数(COR)。优选地,所述COR小于约0.700,更优选约0.500至0.700,最优选约0.600至0.700。以125ft/s的入射速度测量时,整个中空核(热固性壳层和热固性外核层的组合)具有的COR高于内核壳层的COR大于约5%,更优选约10至50%,最优选约15至30%。

[0083] 在另一个实施方案中,热固性外核层的硬度梯度具有“零硬度梯度”。零硬度梯度通常为约0肖氏C(本文定义为±2肖氏C)。热固性外核层的硬度梯度也可具有“负硬度梯度”,优选约3至25肖氏C,更优选约5至20肖氏C,最优选约8至15肖氏C。热固性外核层的硬度梯度也可具有“正硬度梯度”,优选约3至25肖氏C,更优选约5至20肖氏C,最优选约8至15肖氏C。

[0084] 高尔夫球具有第一体积,并且中空中心具有第二体积。中空中心的体积约为高尔夫球体积的2%至30%,更优选地约为高尔夫球体积的5%至25%,最优选约为高尔夫球体积的10%至20%。

[0085] 在本发明的另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在热固性壳层和热固性外核层之间的热塑性中间核层。在仍然另一个实施方案中,中空核进一步包括配置在热固性壳层和热固性外核层之间的热固性中间核层。所述中间核层可以由热固性橡胶组合物形成,该热固性橡胶组合物与用于形成热固性壳层或热固性外核层的热固性橡胶组合物相同或不同。在这些实施方案中,中空中心优选地具有约0.15至1.1英寸的直径,壳层具有的表面硬度大于内表面硬度约10至25肖氏C,以定义硬度梯度,优选“正硬度梯度”。所述热固性

外核层优选地具有的硬度梯度不同于壳层或中间层的硬度梯度。

[0086] 本发明的中空核被至少一个覆盖层所覆盖。中间层比如内覆盖层可以任选地配置在中空核周围,具有在中间层周围形成的覆盖层作为外覆盖层。虽然本文公开的任何热塑性材料都可以适用于本发明的内覆盖层或外覆盖层,但是在一个优选的实施方案中,最外的覆盖层由可浇注的聚脲或可浇注的聚氨酯;可浇注的混合聚(聚氨酯/脲);和可浇注的混合聚(脲/聚氨酯)形成。合适的聚氨酯包括在No.5,334,673和6,506,851号美国专利中公开的那些。合适的聚脲包括在No.5,484,870和6,835,794号美国专利中公开的那些。将这些专利引入本文作为参考。

[0087] 其它合适的聚氨酯组合物包含至少一种聚异氰酸酯和至少一种固化剂的反应产物。固化剂可以包括例如一种或多种多胺、一种或多种多元醇、或其组合。可以将聚异氰酸酯与一种或多种多元醇组合以形成预聚物,然后将该预聚物与至少一种固化剂组合。因此,本文描述的多元醇适合在聚氨酯材料两种成分的一种或两种中使用(即作为预聚物的一部分和在固化剂中使用)。更合适的聚氨酯描述在No.7,331,878号美国专利中,将其全部内容引入作为参考。

[0088] 本领域普通技术人员可获得的任何聚异氰酸酯都适合根据本发明使用。示例性的聚异氰酸酯包括但不限于4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI);聚合MDI;碳二亚胺改性的液体MDI;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI);对-亚苯基二异氰酸酯(PPDI);间-亚苯基二异氰酸酯(MPDI);甲苯二异氰酸酯(TDI);3,3'-二甲基-4,4'-联亚苯基二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯;1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI);萘二异氰酸酯;二甲苯二异氰酸酯;对-四甲基二甲苯二异氰酸酯;间-四甲基二甲苯二异氰酸酯;亚乙基二异氰酸酯;亚丙基-1,2-二异氰酸酯;四亚甲基-1,4-二异氰酸酯;环己基二异氰酸酯;十二烷-1,12-二异氰酸酯;环丁烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,4-二异氰酸酯;1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷;甲基亚环己基二异氰酸酯;HDI的三异氰酸酯;2,4,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯的三异氰酸酯;并四苯二异氰酸酯;萘二异氰酸酯;蒽二异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯;六亚甲基二异氰酸的缩脲二酮;及其混合物。本领域普通技术人员已知聚异氰酸酯具有超过一个异氰酸酯基团,例如二-异氰酸酯、三-异氰酸酯和四-异氰酸酯。优选地,聚异氰酸酯包括MDI、PPDI、TDI、或其混合物,且更优选地,聚异氰酸酯包括MDI。应当理解,如本文使用的术语MDI包括4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合MDI、碳二亚胺改性的液体MDI、及其混合物,而且,另外,采用的二异氰酸酯可以是“低游离单体”,本领域普通技术人员理解为具有较低水平的“游离”单体异氰酸酯基,通常少于约0.1%游离单体异氰酸酯基。“低游离单体”二异氰酸酯的实例包括,但不限于,低游离单体MDI、低游离单体TDI、和低游离单体PPDI。所述至少一种聚异氰酸酯应当具有少于约14%未反应NCO基团。优选地,所述至少一种聚异氰酸酯具有不大于约8.0%NCO,更优选不大于约7.8%,和最优选不大于约7.5%NCO,通常使用的NCO水平为约7.2%或7.0%或6.5%的NCO。

[0089] 本领域普通技术人员可获得的任何多元醇适合根据本发明使用。示例性的多元醇包括,但不限于聚醚多元醇、羟基封端的聚丁二烯(包括部分/完全氢化的衍生物)、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、和聚碳酸酯多元醇。在一个优选的实施方案中,多元醇包括聚醚多元醇。实例包括,但不限于,聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、聚乙二醇丙二醇、聚氧亚丙二醇、及

其混合物。烃链可以具有饱和或不饱和键及取代或未取代的芳香族和环状基团。优选地,本发明的多元醇包括PTMEG。

[0090] 在另一个实施方案中,聚氨酯材料中包括聚酯多元醇。合适的聚酯多元醇包括,但不限于,聚己二酸乙二醇酯二醇;聚己二酸丁二醇酯二醇;聚己二酸乙二醇酯丙二醇酯二醇;o-邻苯二甲酸酯-1,6-己二醇;聚(己二酸己二醇酯)二醇;及其混合物。烃链可以具有饱和或不饱和键或取代或未取代的芳香族和环状基团。

[0091] 在另一个实施方案中,本发明的材料中包括聚己内酯多元醇。合适的聚己内酯多元醇包括,但不限于,1,6-己二醇引发的聚己内酯、二甘醇引发的聚己内酯、三羟甲基丙烷引发的聚己内酯、新戊二醇引发的聚己内酯、1,4-丁二醇引发的聚己内酯、及其混合物。烃链可以具有饱和的或不饱和的键或取代的或未取代的芳香族和环状基团。

[0092] 在仍然另一个实施方案中,本发明的聚氨酯材料中包括聚碳酸酯多元醇。合适的聚碳酸酯包括,但不限于,聚碳酸邻苯二甲酯和聚(碳酸己二醇酯)二醇。烃链可以具有饱和的或不饱和的键或取代的或未取代的芳香族和环状基团。在一个实施方案中,多元醇的分子量为约200至约4000。

[0093] 多胺固化剂也适用于本发明的聚氨酯组合物中,而且已经发现改善所得球的抗切割性、抗剪切性和抗冲击性。优选的多胺固化剂包括,但不限于,3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺及其异构体;3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺及其异构体,比如3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺;4,4'-双-(仲-丁基氨基)-二苯基甲烷;1,4-双-(仲-丁基氨基)-苯,4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺);4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺);聚四亚甲基氧化物-二-对-氨基苯甲酸;N,N'-二烷基二胺二苯基甲烷;p,p'-亚甲基二苯胺;间苯二胺;4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺);4,4'-亚甲基-双-(2,6-二乙基苯胺);4,4'-亚甲基-双-(2,3-二氯苯胺);4,4'-二氨基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷;2,2',3,3'-四氯二氨基二苯基甲烷;三亚甲基二醇二-对-氨基苯甲酸酯;及其混合物。优选地,本发明的固化剂包括3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺及其异构体,比如ETHACURE® 300,从Albermarle Corporation (Baton Rouge, LA市售可获得。合适的多胺(包括伯胺和仲胺)固化剂优选地具有约64至约2000的分子量。

[0094] 可以将二醇、三醇、四醇、或羟基封端的固化剂中至少一种加入到前述的聚氨酯组合物中。合适的二醇、三醇和四醇基团包括乙二醇;二乙二醇;聚乙二醇;丙二醇;聚丙二醇;较低分子量聚四亚甲基醚二醇;1,3-双(2-羟基乙氧基)苯;1,3-双-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯;1,3-双-{2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基}苯;1,4-丁二醇;1,5-戊二醇;1,6-己二醇;间苯二酚-二-(β-羟基乙基)醚;氢醌-二-(β-羟基乙基)醚;及其混合物。优选的羟基封端的固化剂包括1,3-双(2-羟基乙氧基)苯;1,3-双-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯;1,3-双-{2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基}苯;1,4-丁二醇,及其混合物。优选地,羟基封端的固化剂具有范围为约48至2000的分子量。应当理解,如本文使用的分子量是绝对重量平均分子量,正如本领域普通技术人员应当理解的。

[0095] 羟基封端的固化剂和胺固化剂均可以包括一个或多个饱和的、不饱和的、芳香族的和环状的基团。另外,羟基封端的固化剂和胺固化剂可以包括一个或多个卤素基团。可以用几种固化剂的掺合物或混合物来形成聚氨酯组合物。然而,如果需要,可以用单一固化剂来形成聚氨酯组合物。

[0096] 在本发明的一个优选实施方案中,使用饱和的聚氨酯来形成一个或多个覆盖层,优选外覆盖层,而且可以选自可浇注的热固性和热塑性聚氨酯。在该实施方案中,本发明的饱和的聚氨酯基本上不含芳香族基团或部分。适用于本发明的饱和的聚氨酯是至少一种聚氨酯预聚物和至少一种饱和的固化剂之间的反应的产物。聚氨酯预聚物是通过至少一种饱和的多元醇和至少一种饱和的二异氰酸酯之间的反应形成的产物。正如本领域公知的,可以采用催化剂来促进固化剂与异氰酸酯和多元醇,或者固化剂与预聚物之间的反应。

[0097] 另外,聚氨酯可以被聚脲材料替代或与其混合。聚脲与聚氨酯组合物显著不同。基于聚脲的组合物优选地为天然饱和的。聚脲组合物可以由异氰酸酯和与固化剂交联的多胺预聚物的反应产物形成。例如,本发明的基于聚脲的可以由至少一种异氰酸酯、至少一种聚醚胺和至少一种二醇固化剂或至少一种二元胺固化剂制备。

[0098] 虽然本申请的任何实施方案都可以具有任何已知的凹陷数目和图案,但优选的凹陷数目为252至456,且更优选地为330至392。凹陷可包括现有技术中公开的任何宽度、深度和棱角,且图案可包括多个具有不同宽度、深度和棱角的凹陷。所述图案的分模线构型可以为直线或交错的波浪分模线(SWPL)。最优选地,凹陷数目是330、332或392,且包括5至7种凹陷尺寸,分模线为SWPL。

[0099] 在任何这些实施方案中,单层核可以用双层核或更多层核代替,其中至少一个核层具有负硬度梯度。与操作实施例不同,或除非另有具体指出,所有数值范围、量、值和百分比比如就材料的量和说明书中其它事物的量而言的那些数值范围、量、值和百分数可读作如同前面有术语“约”修饰那样,即使术语“约”可能不会明确地与所述值、量或范围一起出现。因此,除非有相反的指示,否则说明书和所附的权利要求中所列的数值参数是近似值,其可以根据本发明所期望获得的期望的性质而变化。至少地,而不试图,用相同的教导的应用来限制权利要求的范围,每个数值参数都应当至少根据所给出的有效数字和通过施用通常的四舍五入技术来解释。

[0100] 尽管给出本发明的宽泛围的数值范围和参数是近似的,但是具体实施例中给出的数值是尽可能精确地给出的。然而,任何数值本身必然包含由于在它们的各个试验测量中存在的标准偏差导致的某些误差。而且,当本申请给出各种数值范围时,可以使用任何这些值的任何组合(包含所列举的值)。

[0101] 虽然显而易见地是本文公开的本发明的示例性实施方式满足上述的目的,但是应该理解,本领域技术人员可以预期许多改进和其它实施方案。因此,应当理解所附的权利要求意图是覆盖在本发明的精神和范围内的所有这些改进和实施方案。

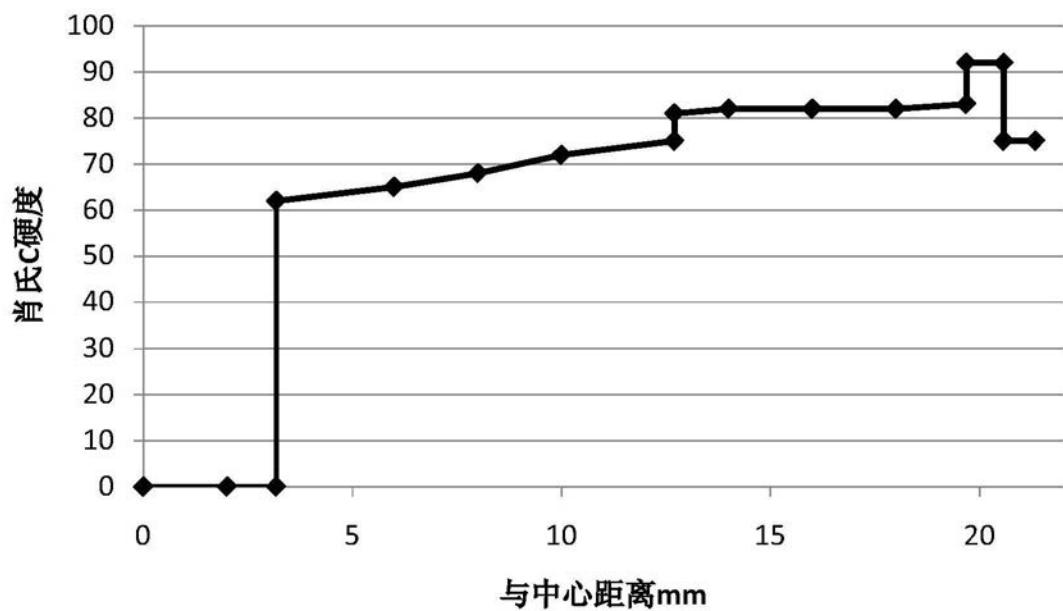


图1a

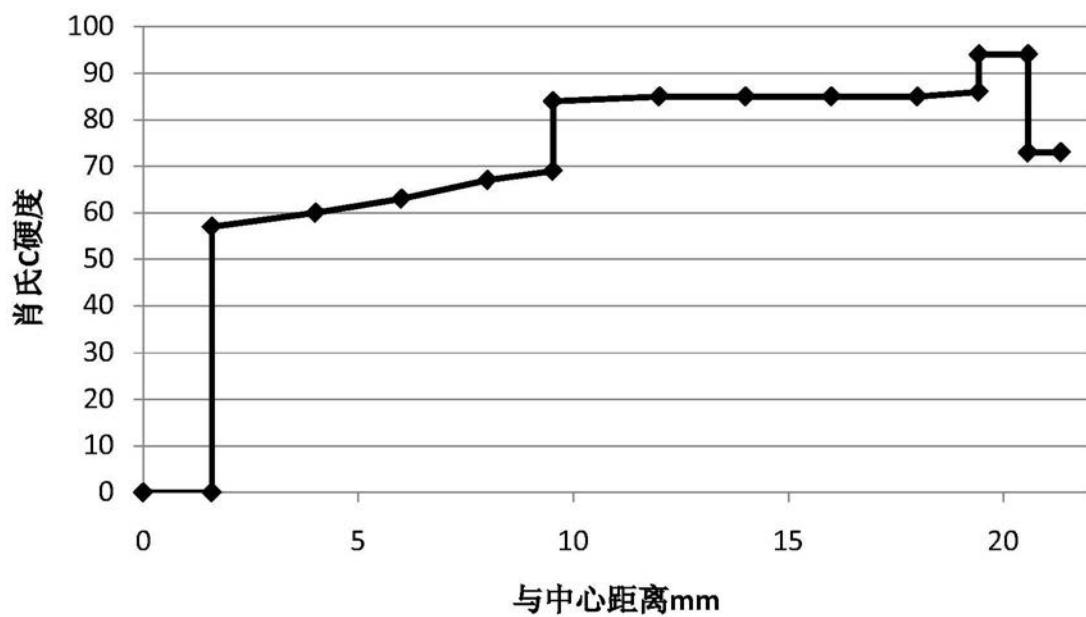


图1b

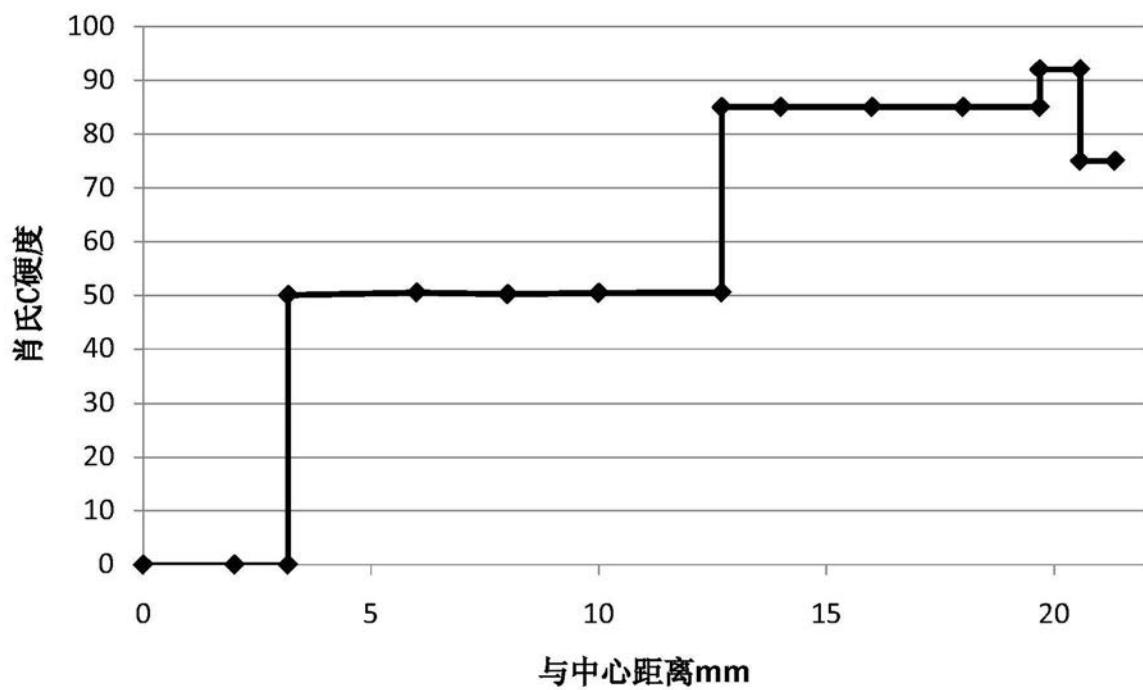


图2a

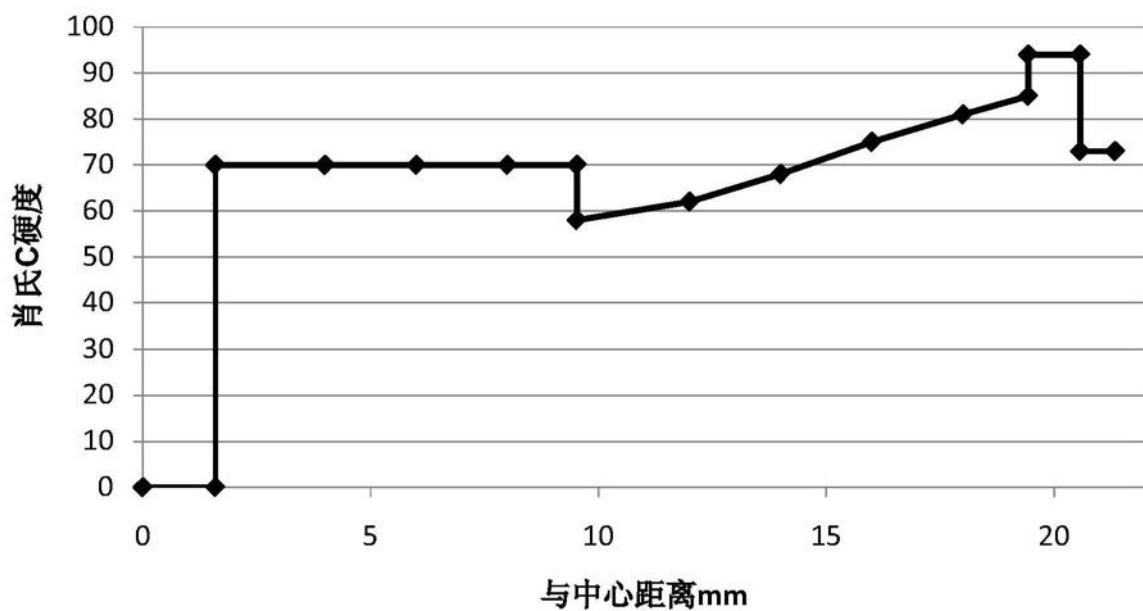


图2b

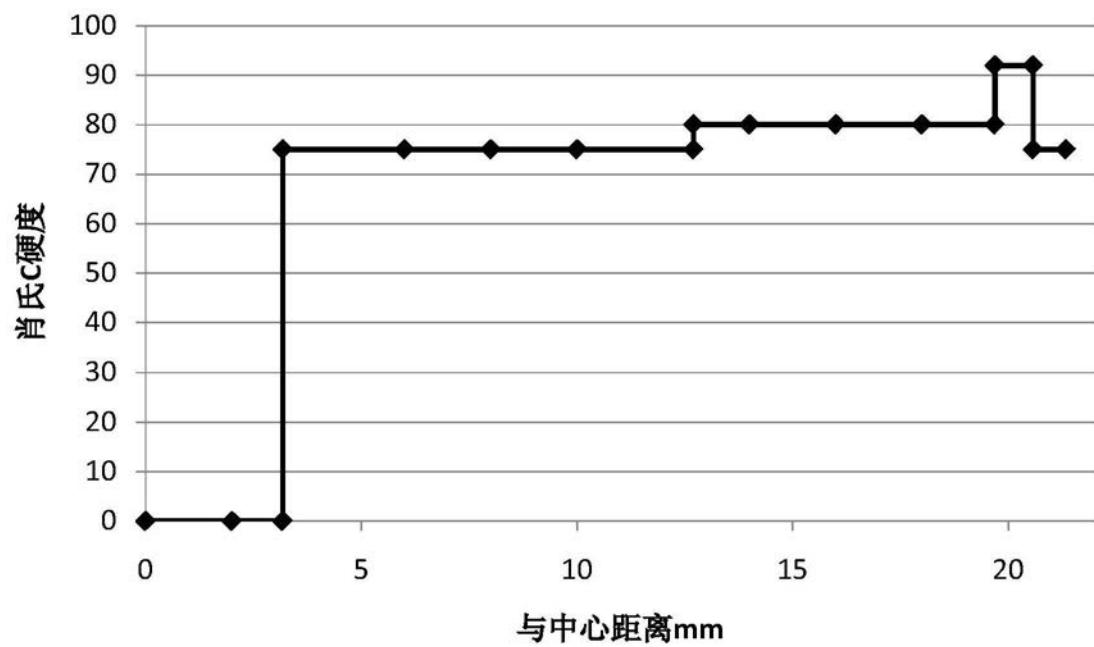


图3a

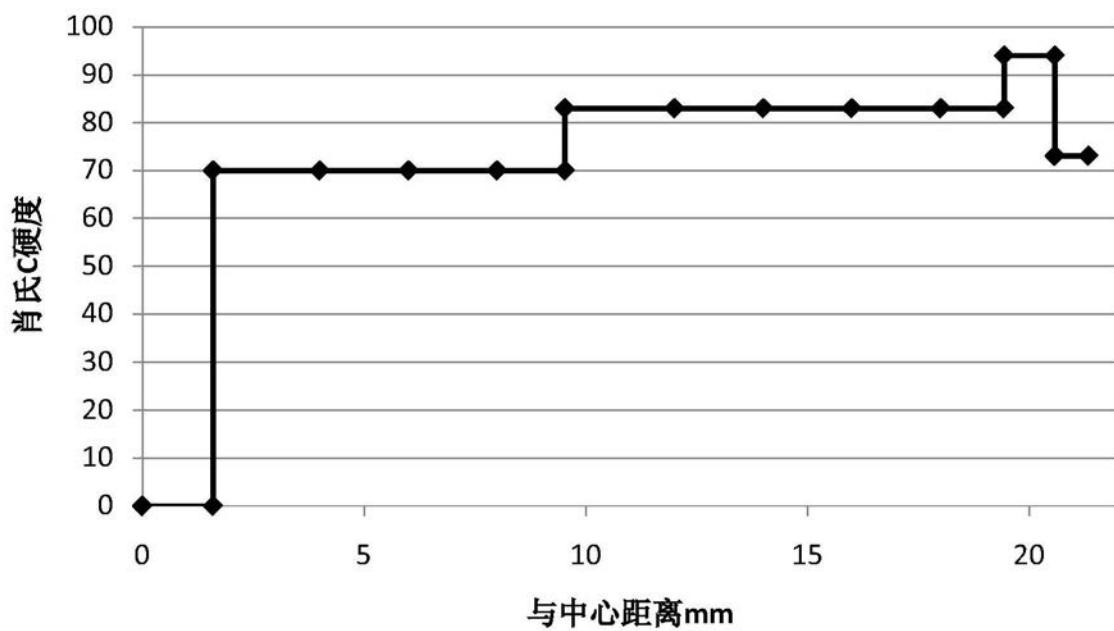


图3b