

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504900

(P2004-504900A)

(43) 公表日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

A63B 37/00

C08K 3/34

C08L 101/00

F I

A63B 37/00

C08K 3/34

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2002-515373 (P2002-515373)	(71) 出願人	500474251
(86) (22) 出願日	平成13年6月27日 (2001.6.27)		テイラー・メイド・ゴルフ・カンパニー・
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月27日 (2003.1.27)		インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/041189		アメリカ合衆国、92008 カリフォル
(87) 国際公開番号	W02002/009823		ニア州、カールズバッド、フェルミ・コー
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)		ト、5545
(31) 優先権主張番号	09/627,591	(74) 代理人	100066692
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)		弁理士 浅村 皓
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100072040
(81) 指定国	JP		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ナノ複合体及び／又はナノ充填剤材料を配合したゴルフボール

(57) 【要約】

ゴルフボールは、ナノ複合体材料、ナノ充填剤材料、又はそれらの両方を、その芯、カバー、又は中間層中に配合している。また、方法は、ゴルフボールのための組成物中へナノ複合体材料、ナノ充填剤材料、又はそれらの両方を混合する工程を含む。ナノ複合体及び／又はナノ充填剤材料は、ゴルフボールのために用いられる材料に好ましい性質を与え、それらは今まで用いられていた材料よりも利用性に一層大きな融通性を与える。ナノ複合体材料を配合した特定の組成物は、ゴルフボール組成物に用いるのに適したものとしても記述されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機材料の粒子が反応し、実質的に均一に分散した構造をもつ重合体からなり、然も、前記粒子の各々が、約 1 μ 以下の最大粒径で、そのような粒子の最小粒径よりも少なくとも 1 桁大きい最大粒径を有する、ナノ複合体材料を含有するゴルフボール。

【請求項 2】

重合体が、ポリアミド、アイオノマー、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、フルオロポリマー、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエステル、ポリオレフィン、熱可塑性エラストマー、熱可塑性加硫物、及びエポキシ樹脂、及びそれらの混合物からなる群から選択されている、請求項 1 に記載のゴルフボール。

10

【請求項 3】

無機材料の粒子が本質的に粘土からなる、請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 4】

粘土が、ハイドロタルサイト、モンモリロナイト、マイカフルオライド、及びオクトシリケートからなる群から選択されている、請求項 3 に記載のゴルフボール。

【請求項 5】

ゴルフボールが芯を有し、その芯がナノ複合体材料を含有する、請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 6】

芯が、約 1 ～ 約 50 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 5 に記載のゴルフボール。

20

【請求項 7】

芯が、約 1 ～ 約 40 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 6 に記載のゴルフボール。

【請求項 8】

芯が、約 5 ～ 約 30 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 7 に記載のゴルフボール。

【請求項 9】

ゴルフボールが、芯と、その芯を取り巻く層を有し、前記層がナノ複合体材料を含有する、請求項 1 に記載のゴルフボール。

30

【請求項 10】

ゴルフボールが、そのゴルフボールの外側表面上にカバー層を有し、前記カバー層がナノ複合体材料を含有する、請求項 9 に記載のゴルフボール。

【請求項 11】

ゴルフボールが、そのゴルフボールの外側表面上にカバー層を有し、芯と前記カバー層との間に位置する中間層（単数又は複数）を有し、然も、前記中間層（単数又は複数）の一つ以上がナノ複合体材料を含有する、請求項 9 に記載のゴルフボール。

【請求項 12】

層が、約 1 ～ 約 50 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 9 に記載のゴルフボール。

40

【請求項 13】

層が、約 1 ～ 約 40 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 12 に記載のゴルフボール。

【請求項 14】

層が、約 5 ～ 約 30 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 13 に記載のゴルフボール。

【請求項 15】

ゴルフボールが、芯、前記芯を取り巻くゴム紐の層、及び前記ゴム紐の層を包むカバー層を有し、前記芯がナノ複合体材料を含有する、請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 16】

50

ゴルフボールが、芯、前記芯を取り巻くゴム紐の層、及び前記ゴム紐の層を包むカバー層を有し、前記カバー層がナノ複合体材料を含有する、請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 17】

ナノ充填剤材料が、本質的に無機材料の粒子からなり、然も、前記粒子の各々が、そのような粒子の最小粒径よりも少なくとも 1 桁大きく、少なくとも 1 μ 以下の最大粒径を有する、ナノ充填剤材料を含有するゴルフボール。

【請求項 18】

無機材料の粒子が本質的に粘土からなる、請求項 17 に記載のゴルフボール。

【請求項 19】

粘土が、ハイドロタルサイト、モンモリロナイト、マイカフルオライド、及びオクトシリケートからなる群から選択されている、請求項 18 に記載のゴルフボール。 10

【請求項 20】

ゴルフボールが芯を有し、その芯がナノ充填剤材料を含有する、請求項 17 に記載のゴルフボール。

【請求項 21】

芯が、約 0.1 ~ 約 20 重量 % のナノ充填剤材料を含有する、請求項 20 に記載のゴルフボール。

【請求項 22】

芯が、約 0.1 ~ 約 15 重量 % のナノ充填剤材料を含有する、請求項 21 に記載のゴルフボール。 20

【請求項 23】

芯が、約 0.1 ~ 約 10 重量 % のナノ充填剤材料を含有する、請求項 22 に記載のゴルフボール。

【請求項 24】

ゴルフボールが、芯と、その芯を取り巻く層を有し、前記層がナノ充填剤材料を含有する、請求項 17 に記載のゴルフボール。

【請求項 25】

ゴルフボールが、そのゴルフボールの表面上にカバー層を有し、前記カバー層がナノ充填剤材料を含有する、請求項 24 に記載のゴルフボール。

【請求項 26】

ゴルフボールが、そのゴルフボールの表面上にカバー層を有し、芯と前記カバー層との間に中間層（単数又は複数）を有し、然も、前記中間層（単数又は複数）の一つ以上がナノ充填剤材料を含有する、請求項 24 に記載のゴルフボール。 30

【請求項 27】

層が、約 0.1 ~ 約 20 重量 % のナノ充填剤材料を含有する、請求項 24 に記載のゴルフボール。

【請求項 28】

層が、約 0.1 ~ 約 15 重量 % のナノ充填剤材料を含有する、請求項 27 に記載のゴルフボール。

【請求項 29】

層が、約 0.1 ~ 約 10 重量 % のナノ複合体材料を含有する、請求項 26 に記載のゴルフボール。 40

【請求項 30】

ゴルフボールが、芯、前記芯を取り巻くゴム紐の層、及び前記ゴム紐の層を包むカバー層を有し、前記芯がナノ複合体材料を含有する、請求項 17 に記載のゴルフボール。

【請求項 31】

ゴルフボールが、芯、前記芯を取り巻くゴム紐の層、及び前記ゴム紐の層を包むカバー層を有し、前記カバー層がナノ複合体材料を含有する、請求項 17 に記載のゴルフボール。

【請求項 32】

約 10 ~ 約 20 重量 % のナノ複合体材料を含有する芯又はその芯を取り巻く層を有するゴ 50

ゴルフボールで、前記ナノ複合体材料が、フィロシリケート粒子が実質的に均一に分散した構造を持つポリアミドからなり、各フィロシリケート粒子が、そのようなフィロシリケート粒子の最小粒径よりも少なくとも1桁大きく、約1 μ 以下の最大粒径を有する、ゴルフボール。

【請求項33】

更に、アミドブロック共重合体を含有する、請求項32に記載のゴルフボール。

【請求項34】

アミドブロック共重合体が、ポリエーテルアミドブロック共重合体である、請求項33に記載のゴルフボール。

【請求項35】

更に、ブロック共重合体を含有し、然も、前記ブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物を含む第一重合体ブロック、共役ジエン化合物を含む第二重合体ブロック、及び末端ブロック共重合体の所に位置するヒドロキシル基、を有する、請求項32に記載のゴルフボール。

【請求項36】

更に、ブロック共重合体の水素化生成物を含有し、然も、そのブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物を含む第一重合体ブロック、共役ジエン化合物を含む第二重合体ブロック、及び末端ブロック共重合体の所に位置するヒドロキシル基、を有する、請求項32に記載のゴルフボール。

【請求項37】

ナノ複合体材料及びナノ充填剤材料を含有する、ゴルフボール。

【請求項38】

ゴルフボールに用いるための組成物を製造する方法において、前記組成物中にナノ複合体材料を混合する工程を有し、然も、前記ナノ複合体材料が、無機材料の粒子が反応し、実質的に均一に分散した構造を有する重合体からなり、前記粒子の各々が、そのような粒子の最小粒径よりも少なくとも1桁大きく、約1 μ 以下の最大粒径を有する、組成物製造方法。

【請求項39】

ゴルフボールに用いるための組成物を製造する方法において、前記組成物中にナノ充填剤材料を混合する工程を有し、然も、前記ナノ充填剤材料が、無機材料の粒子からなり、前記粒子の各々が、そのような粒子の最小粒径よりも少なくとも1桁大きく、約1 μ 以下の最大粒径を有する、組成物製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

本発明は、一般にゴルフボール組成物及びそれら組成物を有するゴルフボールの製造方法に関する。それら組成物は、ゴルフボールの性能特性を最適にするように配合されている。

【0002】

ゴルフボールは、一般に芯と、その芯を取り巻く少なくとも一つのカバー層を有する。ボールは、二部構成ボール(two-piece ball)、多層ボール(multi-layer ball)、又は巻きボール(wound ball)として分類することができる。二部構成ボールは、球状内部芯と外側カバー層を有する。多層ボールは、芯、カバー層、及び一つ以上の中層を有する。巻きボールは、芯、その芯の周りに張力をかけ所望の直径まで巻いたゴム紐、及びカバー層、典型的にはパラタ材料のカバー層を有する。一般に二部構成ボールは打った時に良好なボール距離及び耐久性を有するが、「感触」(ボールを打つ間ゴルファーに伝えられる全体的感覚)が悪く、スピン速度が低く、それがボールコントロールを悪くする結果になる。パラタカバーを有する巻きボールは、一

10

20

30

40

50

般にスピン速度が高く、良好なコントロールを与え、良好な感触を持つが、それらは二部構成ボールと比較して距離が短く耐久性が悪い。多層ボールは、一般に二部構成ボールと巻きボールとの間の性能特性を有する。即ち、多層ボールは、二部構成ボールより劣るが、巻きバラタボールよりも優れた距離及び耐久性を示しており、それらは巻きバラタボールより劣るが、二部構成ボールよりも優れた感触及びスピン速度を示す。

【0003】

芯、カバー、及び中間層で用いられている組成物の材料特性は、得られるゴルフボールの性能を決定する重要な因子の中に入る。特に、芯の組成物は、ボールの速度を決定する重要な因子である芯の反発係数(C.O.R.)及び圧縮比を決定するのに重要である。更に、多層ボールの中間層の組成物は、ボールスピン速度及びコントロール性を決定するの10
に重要である。最後に、カバー層の組成物は、ボールの耐久性、スカッフ(s c u f f)抵抗、速度、剪断抵抗、スピン速度、「クリック(c l i c k)」(ボールを打った時にゴルフクラブヘッドで起きる音)、及び感触を決定するのに重要である。

【0004】

異なった物理的性質を有する種々の材料が、最も望ましい性能を可能にしたボールを生ずるように、芯、カバー、及び中間層を作るのに用いられている。例えば、多くの最近のカバー及び中間ゴルフボール層は、軟質又は硬質アイオノマー樹脂、エラストマー樹脂、又はそれらの混合物を用いて製造されている。一般に用いられているアイオノマー樹脂は、オレフィンと不飽和カルボン酸の金属塩とのイオン性共重合体、又はその構造内にコモノマーを有するアイオノマー三元重合体である。これらの樹脂は弾力性、曲げモジュラス、20
及び硬度が多様である。これらの樹脂の例には、デラウエア州ウイルミントンのE.I.デュボン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーにより製造されているサーリン(S U R L Y N)、及びテキサス州アーピングのエクソン・モービル社により製造されているアイオテク(I O T E K)と言う名で市販されているものが含まれる。ゴルフボールで用いられているエラストマー樹脂には、入手できる種々の熱可塑性又は熱硬化性エラストマーが含まれる。ボールの芯は、一般にポリブタジエンゴムから作られている。

【0005】

上で述べた材料の各々は、ゴルフボールに良好な性質を与えることができる特別な特性を有する。しかし、一般に一つの材料では、ゴルフボールの重要な性質の全てを最適にすることはできない。感触、スピン速度、弾力性、及び耐久性のような性質は全て重要である30
が、特定の材料を使用することによりこれらの性質の一つを改良すると、別の性質を悪くする結果になることが屢々ある。例えば、理想的にはゴルフボールカバーは、ボール速度、距離、又は耐久性を犠牲にすることなく、低い硬度、大きいスピン速度、及び良好な感触を持つべきである。そのようなカバーは、大きい曲げモジュラスを有するアイオノマー樹脂だけを用いたのでは製造するのが困難になる。なぜなら、得られたカバーは、良好な距離及び耐久性を持つが、感触が悪く、スピン速度が低くなり、ボールのコントロール性を低下することになるからである。

【0006】

ゴルフボールの性質を改良するために、上で述べた材料の幾つかを混合してゴルフボールの芯、中間層、又はカバー層を形成することができる。上で述べたように、理想的にはゴルフボールカバーは、ボールの距離及び耐久性を犠牲にすることなく、大きなスピン速度及び良好な感触を与えるべきである。従って、大きな曲げモジュラスを有するアイオノマーを、低い曲げモジュラスを有するアイオノマー又はエラストマーを用いたカバー組成物に混合する。得られた中間的モジュラス混合物は、許容可能な硬度、スピン、及び耐久性を持つであろう。上記材料の外に、ゴルフボール組成物は、ゴルフボールに望ましい付加的機械的又は装飾性を与えるために、種々の充填剤、繊維、着色剤、及び処理助剤を含有することがある。ゴルフボールの中間層に繊維を用いた例は、キム(K i m)その他による米国特許第6, 0 1 2, 9 9 1号明細書に記載されている。その特許に記載された繊維材料は、中間層組成物に添加されると、それらの硬度を増大する。40

【0007】

しかし、性質を改良するために材料の混合物を用いた場合でも、上で述べた材料を使用したのでは完全には満足することはできない。一つの特性を改良すると、他の特性を悪くすることになることがある。例えば、大きな曲げモジュラスを有するアイオノマーを低い曲げモジュラスを有するアイオノマーと混合すると、大きなモジュラスのアイオノマー単独を使用した場合と比較して、弾力性及び耐久性を低下する結果になることがある。一般に低い硬度、良好な感触、大きな速度、大きな弾力性、及び良好な剪断耐久性を有するゴルフボールのための中間又はカバー層のための材料を製造することは困難である。同様な困難は、ボールの芯の性質を最適にすることにも存在する。

【0008】

上で述べたことを考慮して、多くのボール性能特性を、他の性質を悪くすることなく、最適にすることができる材料を、ゴルフボールを製造するのに使用する必要があることは明らかである。材料は、処理の困難性を殆ど又は全く増大しないのが好ましい。本発明は、この必要性及び他の必要性を満たし、更に関連する利点を与えるものである。

【0009】

(発明の概要)

本発明は、ゴルフボールの芯、外側カバー層、又はもし存在するならば、中間層に、ナノ複合体(nanocomposite)及び/又はナノ充填剤(nanofiller)材料を配合したゴルフボールで実現される。ナノ複合体材料は、ポリアミド、アイオノマー、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレン、フルオロポリマー、ポリアミドエラストマー、熱可塑性ポリオレフィン、ポリエステルエラストマー、ポリエステル、ポリオレフィン、熱可塑性エラストマー、熱可塑性加硫物、及びエポキシ樹脂、又はそれらの混合物のような重合体を含有する。この重合体の構造体中に、無機材料の粒子が実質的に均一に分散され、反応して入っている。これらの粒子の最も大きな粒径は1 μ 以下であり、この最大粒径は、粒子の最小粒径よりも少なくとも1桁大きい。それら粒子は、ハイドロタルサイト(hydrotalcite)、モンモリロナイト、マイカフルオライド(micaf luoride)、又はオクトシリケート(octosilicate)のような粘土から本質的になるのが好ましい。ナノ充填剤材料は、重合体中へ配合してない、それらの無機粒子自体からなる。

【0010】

本発明の一つの態様として、ナノ複合体材料は、本発明を具体化したゴルフボールの芯、カバー、又は中間層の約1重量%~50重量%、一層好ましくは約1重量%~40重量%、最も好ましくは約5重量%~30重量%の範囲の量で存在する。本発明の別の態様として、ナノ充填剤材料は、本発明を具体化したゴルフボールの芯、カバー、又は中間層の約0.1重量%~20重量%、一層好ましくは約0.1重量%~15重量%、最も好ましくは約0.1重量%~10重量%の範囲の量で存在する。

【0011】

本発明は、上に記載した粒径の無機フィロシリケート(philllosilicate)粒子及びポリアミドを含有するナノ複合体材料を10%~20%配合したカバー層を有するゴルフボールとして実現される。本発明の一つの態様として、ゴルフボールカバーは、アミドブロック共重合体、特にポリエーテルアミドブロック共重合体を含有することができる。本発明の別の態様として、ゴルフボールカバーは、芳香族ビニル化合物を含有する第一重合体ブロック、共役ジエン化合物を含有する第二重合体ブロック、及び末端ブロック共重合体の所に位置するヒドロキシル基からなるブロック共重合体を含有することができる。

【0012】

本発明は、ナノ複合体及びナノ充填剤材料の両方を配合したゴルフボールでも実現され、ナノ複合体又はナノ充填剤材料を含有する、ゴルフボールで使用するための組成物を製造する方法によっても実現される。

【0013】

本発明の他の特徴及び利点は、好ましい態様についての次の詳細な記述から明らかになる

10

20

30

40

50

であろう。

【0014】

(好ましい態様についての説明)

本発明は、ナノ複合体及び/又はナノ充填剤材料を配合したゴルフボール、及びそのようなボールを製造する方法によって実現される。ナノ充填剤材料は、nm規模の無機補強用粒子、一般には粘土から作られ、それらの板状構造のために大きな比表面積を有する粒子である。ナノ複合体材料は、重合体のような有機材料の構造中に実質的に均一に分散され、反応して中に入ったナノ充填剤材料を約1%~10%配合した材料であり、得られる複合体に強度、温度抵抗、及び他の性質の改良を与えるものである。特定のナノ複合体材料及びそれらの製造についての記述は、エルスワース(Ellsworth)による米国特許第5,962,553号明細書、マクスフィールド(Maxfield)その他による米国特許第5,385,776号明細書、及びオカダ(Okada)その他による米国特許第4,894,411号明細書に見出すことができる。現在市販されているナノ複合体材料の例は、大阪のユニチカ社により製造されているM1030D、及びニューヨーク州ニューヨークのUBEアメリカにより製造されている1015C2が含まれる。本発明は、ナノ充填剤及び/又はナノ複合体材料を、ゴルフボールの製造で従来用いられている材料中へ混合して用いることにより実現される。

10

【0015】

本発明で、ナノ複合体材料の有機成分として、又はナノ充填剤材料が添加される材料として用いられる有機材料は、熱硬化性又は熱可塑性樹脂にすることができる。適当な熱硬化性樹脂の例には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、シリコーンゴム、ポリウレタン、及びエポキシが含まれる。適当な熱可塑性樹脂の例には、アイオノマー樹脂、及び非アイオノマー樹脂が含まれる。適当なアイオノマー樹脂の例には、一価又は二価の陽イオンにより中和された、種々の酸含有量及び酸中和度を有する共重合体型アイオノマーが含まれ、一価又は二価陽イオンにより中和された、種々の酸含有量及び酸中和度を有する構造体中にコモノマーを有する三元重合体アイオノマーも含まれる。これらの例には、-オレフィン/不飽和カルボン酸共重合体型アイオノマー樹脂、及びアクリレート又はメタクリレートのような軟化用コモノマーを有する三元重合体樹脂が含まれる。酸部分は、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、又はこれらの組合せのような陽イオンにより中和されてアイオノマーを形成する。これらの樹脂の例には、上で述べた商標名サーリン及びアイオテクとして販売されているものが含まれる。

20

30

【0016】

適当な熱可塑性樹脂の更に別な例には、ポリアミド、コポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、熱可塑性エラストマー、熱可塑性加硫物、及びフルオロポリマーが含まれる。適当なエラストマーの例には、ポリエステル熱可塑性ウレタン、ポリエーテル熱可塑性ウレタン、コポリエーテルエステルエラストマー、コポリエステルエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、オレフィンエラストマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・オクテン共重合体、ゴム系共重合体、環式オレフィン共重合体、及びオレフィン熱可塑性エラストマーが含まれる。オレフィン熱可塑性エラストマーの例には、エチル・プロピレン・非共役ジエン三元重合体を有するポリオレフィン、ゴム系共重合体、及び動的加硫ゴム系共重合体のブレンド物が含まれる。これらの例には、オハイオ州アクロンのアドバンスド・エラストメリック・システムズ(Advanced Elastomeric Systems)による商標名、サントプレネ(SANTOPRENE)、ダイترون(DYTRON)、ピサフレックス(VISAFLEX)、及びピラン(VYRAM)、及びオランダ、ハーレンのDSMによるサリンク(SARLINK)として販売されている製品が含まれる。

40

【0017】

50

ゴム系共重合体の例には、多重ブロックゴム系共重合体、特にゴムブロック成分がブタジエン、イソブレン、又はエチレン/ブチレンに基づくものが含まれる。共重合体の非ゴム性反復単位は、メチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートのようなメタ(アクリレート)エステル、及びスチレンのようなビニルアリーレンを含めた適当な単量体から誘導することができる。スチレン共重合体の例は、シェル・ケミカルズ(She ll chemical s)により、商標名クラトン(K R A T O N) D(スチレン・ブタジエン・スチレン、及びスチレン・イソブレン・スチレン型)及びクラトンG(スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン及びスチレン・エチレン・プロピレン・スチレン型)として製造されている樹脂である。無作為的に分布したスチレン重合体の例には、エクソン・モービル社(E x x o n M o b i l C o r p o r a t i o n)により開発されたp - 10
メチルスチレン・イソブチレン(イソブテン)共重合体が含まれる。

【0018】

共重合体エラストマーの例には、ポリエーテルエステルブロック共重合体、ポリラクトンエステルブロック共重合体、及び脂肪族と芳香族のジカルボン酸共重合ポリエステルが含まれる。ポリエーテルエステルブロック共重合体は、ジカルボン酸と低分子量ジオールから重合されたポリエステル硬質セグメント、及び2~10個の原子を有するアルキレングリコールから重合されたポリエーテル軟質セグメントを有する共重合体である。ポリラクトンエステルブロック共重合体は、ポリエーテルエステルブロック共重合体について上で述べた軟質セグメントとして、ポリエーテルの代わりにポリラクトン鎖を有する共重合体 20
である。脂肪族及び芳香族ジカルボン酸共重合ポリエステルは、テレフタル酸及びイソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸及び2~10個の炭素原子を有する脂肪族酸から選択された酸成分と、2~10個の炭素原子を有する脂肪族及び脂環式ジオールから選択された少なくとも一種類のジオール成分との共重合体である。芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルとのブレンド物も、これらのために用いることができる。これらの例には、E . I . デュポン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーによる商標名ハイトレル(H Y T R E L)及び韓国ソウルのS . K . ケミカルズによるスカイペル(S K Y P E L)として市販されている製品が含まれる。

【0019】

本発明で用いるのに適した熱可塑性エラストマーの例には、カルボン酸、無水マレイン酸、グリシジル、ノルボルネン、及びヒドロキシルのような官能基を有するものが含まれる 30
。これらの例には、芳香族ビニル化合物からなる少なくとも一つの重合体ブロックA、及び共役ジエン化合物からなる少なくとも一つの重合体ブロックBを有し、末端ブロック共重合体の所にヒドロキシル基を有するブロック共重合体、又はその水素化生成物が含まれる。この重合体の例は、倉敷のクラレ社により商標名HG - 252として販売されている。これらの別の例には、シェル・ケミカル社により商標名クラトンFG1901Xとして販売されているポリスチレン末端ブロック及びポリ(エチレン/ブチレン)からなる無水マレイン酸官能化三ブロック共重合体；E . I . デュポン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーにより商標名フサボンド(F U S A B O N D)として販売されている無水マレイン酸変性エチレン・酢酸ビニル共重合体；E . I . デュポン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーにより商標名ヌクレル(N U C R E L)として販売されているエチレン・イソブチルア 40
クリレート・メタクリル酸三元重合体；住友化学工業による商標名ボンダイン(B O N D I N E)AX8390及び8060として販売されているエチレン・エチルアクリレート・無水メタクリル酸三元重合体；エクソン・モービル社による商標名ブロモ(B R O M O)XP - 50として販売されている臭素化スチレン・イソブチレン共重合体；及びフランス、ピュトーのE l f アトケム(E l f A t o c h e m)による商標名ロティダー(L O T A D E R)として販売されているグリシジル又は無水マレイン酸官能基を有する樹脂；が含まれる。

【0020】

ポリアミドエラストマーの例には、ポリエーテルアミドブロック共重合体のようなポリエーテルアミドエラストマーが含まれる。これらの例は、E l f アトケムにより商標名ペバ 50

ックス (P E B A X) として販売されている。上述の樹脂の全ての混合物も本発明で用いることができ、多くの他の既知の種類の重合体も同様に用いることができる。

【 0 0 2 1 】

無機ナノ充填剤材料は、一般にハイドロタルサイト、モンモリロナイト、マイカフルオライド、又はオクトシリケートのような粘土から作られている。ナノ充填剤材料を重合体材料中へ配合し易くするために、ナノ複合体材料を製造する時、又は重合体系ゴルフボール組成物を製造する時、一般に粘土粒子を適当な相容性化剤で被覆する。相容性化剤は、無機材料と有機材料との間に優れた結合を与え、それは、無機ナノ充填剤材料の親水性の性質と、重合体の恐らく疎水性の性質に対処することができる。多くの相容性化剤が入手可能であり、特定なものは、ナノ充填剤材料と一緒にする特定の重合体 (一種又は多種) に基づいて選択される。ナノ充填剤材料は、重合前の特定の単量体中に分散させることにより、又は粒子を重合体中へ溶融配合することにより、重合体中に入れることができる。

10

【 0 0 2 2 】

上で述べたように、ナノ充填剤粒子は板構造を有し、個々の板状子が大略 1 n m の厚さ及び 1 0 0 ~ 1 0 0 0 n m の幅を有する。これらの粒子は極めて大きな表面積を有し、粒子の低い導入量で材料に大きな補強効果を与える結果になる。サブミクロン粒径の粒子は、重量又は不透明性を増大することなく、また材料の低温靱性を低下することなく、材料の堅さを増大する。ナノ充填剤材料を配合した材料は、慣用的充填剤を配合したものよりも、遥かに低い密度でこれらの性質の改良を与えることができる。例えば、カンザス州ウィチタの R T P 社 (R T P C o r p o r a t i o n) により製造されているナイロン - 6 ナノ複合体材料は、3 % ~ 5 % の粘土導入量 (c l a y l o a d i n g) を用い、1 1 , 8 0 0 p s i の抗張力及び 1 . 1 4 の比重を有するのに対し、従来の 3 0 % の鉱物を充填した材料は、8 , 0 0 0 p s i の抗張力及び 1 . 3 6 の比重を有する。慣用的充填剤よりも少ない無機材料を導入したナノ複合体材料を使用して同じ性質を与えるので、この使用により、これらの同じ性質を維持しながら、慣用的充填剤を用いたものよりも製品を軽くすることができる。

20

【 0 0 2 3 】

ナノ複合体及びナノ充填剤材料を、二部構成ボール又は多層ボールを製造するために、ボールカバー、芯、及び中間層に用いることができる。それらの材料は、巻きボールを製造するための芯又はカバー層に用いることもできる。もし適当なナノ複合体材料を、例えば、柔らかい弾力性材料から作られたゴルフボールカバー組成物中に用いると、その弾力性を犠牲にすることなく、カバー組成物のモジュラスを修正することができる。同じ基礎樹脂中へ大きなモジュラスの重合体樹脂を添加することにより、同じモジュラス修正を達成するためには、遥かに大きな導入量の高モジュラス樹脂を添加する必要がある。これは、最初の基礎樹脂の弾力性の利点を失わせる結果になることがある。慣用的充填剤材料を用いた場合、曲げモジュラスを調節するのに必要な充填剤導入量が大きいため、得られる材料の装飾性に悪影響を与えることもある。この装飾性に対する影響は、ナノ複合体又はナノ充填剤材料を使用することにより回避又は減少することができる。

30

【 0 0 2 4 】

同様に、芯組成物中に用いた場合、ナノ複合体材料は、得られる芯の硬度を実質的に増大することなく、圧縮比及び C . O . R . の調節を可能にする。通常、これらの性質は、硬化剤又は助剤を用いて調節するが、それらは硬度の増大を与えることがある。従って、ナノ複合体材料を使用することにより、これらの性質の調節の融通性を増大することができる。

40

【 0 0 2 5 】

ナノ複合体及びナノ充填剤材料は、慣用的充填剤材料を使用した場合よりも、溶融処理を一層し易くし、型の摩耗を減少すると言ったような処理上の利点も与えることができる。例えば、ナノ複合体又はナノ充填剤材料を添加することにより、得られる組成物の熱たわみ温度 (h e a t d e f l e c t i o n t e m p e r a t u r e) を上昇させることができる。このことは、処理温度の範囲間隔を一層広くすることができ、そのことは得ら

50

れたゴルフボールについての塗装又は他の仕上げ処理に融通性を与える。ナノ複合体及びナノ充填剤は、得られる組成物のバリア性も改良する。このことはゴルフボール組成物にとって重要であり、例えば、湿分がボールに入るのを防ぐのに重要である。なぜなら、湿分はボール芯の C・O・R を減少し、一般にボール組成物で用いられる重合体に悪い性質を与えることがあるからである。

【0026】

ゴルフボールを製造する時に用いた場合、ナノ複合体材料はボール組成物中に、全組成物の約1重量%～50重量%、好ましい範囲として約1重量%～40重量%、最適範囲として全組成物の約5重量%～30重量%になるのに有効なように混合することができる。ナノ充填剤材料は、ボール組成物中に、全組成物の約0.1重量%～20重量%、好ましい範囲として約0.1重量%～15重量%、最適範囲として全組成物の約0.1重量%～10重量%になるのに有効なように混合することができる。ナノ複合体及びナノ充填剤材料は、組合せて用いることもできる。この場合には、それら材料は、ナノ充填剤材料の全導入手量、即ち、別個に添加したナノ充填剤材料と、ナノ複合体材料中へ配合したナノ充填剤材料が、ナノ充填剤材料を単独で使用した場合の上に記載した範囲内にある場合には、ゴルフボール組成物中に効果的に混合することができる。ナノ複合体又はナノ充填剤材料を一層大きな%で使用すると、組成物を余りにも堅く又は脆くすることがあるのに対し、一層少ない%で使用すると、ナノ複合体又はナノ充填剤材料の組成物の物理的性質に与える影響はより明白でなくなることがある。ボール組成物の残りは、アイオノマー及びエラストマー樹脂及びブロック共重合体のように、ゴルフボール組成物に一般に用いられている重合体材料のいずれからなっているようによい。ゴルフボールの製造で一般に用いられているどのような着色剤、安定化剤、酸化防止剤、処理助剤、充填剤、又は離型剤でも、ナノ複合体又はナノ充填剤材料とブレンドすることができる。製造工程中、ナノ複合体又はナノ充填剤材料は、配合及び押出しのような既知の技術を用いて、ゴルフボール組成物の他の成分中へ混合することができる。

10

20

【0027】

(実施例)

ナノ複合体材料をゴルフボールカバーに用いて試験した。試験ゴルフボールは、カバーがナノ複合体材料を10重量%又は20重量%含有するようにして製造した。用いた特定のナノ複合体材料は、東京のユニチカ社により製造されたポリアミド6に基づくナノ複合体材料であるM1030Dであった。このナノ複合体材料は、重合前に、基礎単量体中にnm規模の粒径の処理済みフィリシリケート(phillisilicate)を分散させることにより製造されている。このナノ複合体材料は、低い比重、大きなモジュラス、及び大きな強度を有し、従って、ゴルフボールカバー組成物に用いるのに特に適している。上で述べたもののような他の匹敵するナノ複合体材料も、得られるゴルフボールに与えられる特別な性質に基づき、用いることができる。

30

【0028】

試験ボールは、夫々70のPGA圧縮比を有する芯を持っていた。各芯の上に、ショアーDスケールで37の硬度、9.7kpsiの曲げモジュラス及び717%の引張り伸びを有するマントル層を置いた。各マントル層の上に、ナノ複合体材料及び; E1fアトケムにより市販されているポリエーテルアミドブロック共重合体であるPEBAx3533; 又はクラレ社により市販されている芳香族ビニル化合物からなる少なくとも一つの重合体ブロック及び共役ジエン化合物からなる少なくとも一つの重合体ブロックを有し、末端ブロック共重合体にヒドロキシル基を有するブロック共重合体又はその水素化生成物であるHG-252; を含有するカバー層を置いた。組成物の残りの重合体として、同じ重合体系に入る重合体をナノ複合体材料中に用いると、それら成分間に良好な相容性を与えるものと予想される。ナノ複合体材料を組み込んだカバー組成物を、慣用的配合法を用いて製造した。二つの種類のボールの特定のカバー組成%を下の表1に与える。

40

【0029】

表 1：試験ボールカバー組成物			
ボール	M1030D(重量%)	PEBAX3533(重量%)	HG-252(重量%)
試験 # 1	10	90	0
試験 # 2	20	80	0
試験 # 3	10	0	90
試験 # 4	20	0	80

10

【 0 0 3 0 】

試験

8 番アイアン及びドライバーで打った時のスピン速度及び速度、及びショアー D スケールによる表面硬度について、ボールを試験した。それらボールは、80 mph のクラブヘッド速度で、リアル・ライフ (real-life) 衝撃条件に類似させて、ロボットを用いて剪断抵抗についても試験した。各種類で三つのボールをこの試験で用いた。各ボールには、1 (目に見える損傷無し) から 5 (実質的な材料の変位が起きた) までの数値を割り当て、これらの得点を各ボールの種類について平均し、下に示す剪断抵抗値を得た。

20

【 0 0 3 1 】

ナノ複合体材料を配合したボールの外に、市場で現在入手することができる幾つかのゴルフボールを同じパラメーターについて試験した。これらのボールには、マサチューセッツ州フェアヘブンのタイトリスト社 (Titleist Corporation) により製造されているプロフェッショナル (Professional)、ツアーバラタ (Tour Balata)、及び HP ツアー (HP Tour)、及びカリフォルニア州カールスバッドのテイラー・メイド・ゴルフ社 (Taylor Made Golf Company) により製造されているイナージェル・プロ (InerGel Pro) 及びイナージェル・プロ・ディスタンス (InerGel Pro Distance) が含まれていた。試験の結果を下の表 2 に示す。

30

【 0 0 3 2 】

表 2 : ボールの性能						
ボールの型	カバー硬度 (ショアー D)	8 番アイア ン スピン (rpm)	8 番アイア ン 速度 (mph)	ドライバ ー スピン (rpm)	ドライバ ー 速度 (mph)	剪断 抵抗
試験 # 1	29	9683	110.2	3792	158.5	3.8
試験 # 2	35	9259	110.2	3664	158.4	3.6
試験 # 3	30	9652	110.0	3803	159.2	1.7
試験 # 4	35	9660	110.4	3857	159.4	1.6
タイトリスト プロフェッショナル	58	7685	108.7	3546	161.6	3.2
タイトリスト ツアーバラタ	48	8989	109.9	試験無し	試験無し	4.8
タイトリスト HP ツアー	58	7708	109.4	試験無し	試験無し	1.5
テイラーメイド イナーゲル・プロ	56	8140	109.4	3151	160.9	1.3
テイラーメイド イナーゲル・プロ ディスタンス	61	7947	110.0	2961	161.7	1.3

10

20

30

【 0 0 3 3 】

結果

試験ボールの各々は、試験された市販ボールのいずれよりも、低いカバー硬度及び大きなボールスピン速度を示していた。上で論じたように、大きなスピン速度が望ましい。なぜなら、それは打った時のボールのコントロールをよくすることができるからである。ボールカバー硬度が低いと、打った時に与えられるボール感触が向上する。試験ボールは、ボール硬度が低いと一般にボール速度を低下することになると言う事実にも拘わらず、市販ボールのボール速度と大略同じか又はそれより大きなボール速度も示していた。ボール速度は大きいのが望ましい。なぜなら、それは打った時ボールの飛行距離を一層大きくするからである。従って、本発明のボールは、ゴルフボールの製造で従来知られていた設計限界、即ち、柔らかいボールカバーは、一般にボール速度を低下すると言う限界を解決している。本発明のボールは、良好なスピン速度及び感触のみならず、良好な距離性能を与えている。

40

【 0 0 3 4 】

更に、試験ボールは、数多くの市販ボールの耐久性に匹敵するか、又はそれより優れた剪

50

断抵抗、従って、耐久性を示している。特に、試験ボール 1 及び 2 は、それら試験ボールが遥かに低いカバー硬度を持っていたのも拘わらず、タイトリスト・プロフェッショナル及びツアー・パラボールの剪断抵抗に匹敵する剪断抵抗を示していた。典型的には、カバー硬度が低いと剪断抵抗を悪くすることになる。しかし、試験ボール 1 及び 2 は、プロフェッショナル及びツアー・パラボールよりも優れた柔らかいカバーと耐久性の組合せを示していた。HG-252 材料を配合した試験ボール 3 及び 4 は、低いカバー硬度を維持しながら、試験ボール 1 及び 2 よりも良い剪断抵抗さえ示していた。試験ボール 3 及び 4 は、それら試験ボール 3 及び 4 のカバー硬度が遥かに低いにも拘わらず、タイトリスト HP ツアー及びテイラーメイド・イナーゲル・プロ及びプロ・ディスタンスボールに匹敵する剪断抵抗を示していた。全体的に、剪断抵抗についての試験結果は、本発明のボールが、
10 現在入手できるボールと比較して、低いカバー硬度と、大きな剪断抵抗との組合せを与えることを示している。この組合せは、良好な感触を示し、耐久性もあるボールを製造できるようにしている。

【0035】

一般に、大きなスピン速度、打った時の長い距離、良好な感触、及び良好な耐久性を有するゴルフボールを製造することは困難である。ナノ複合体材料を配合した試験ボールは、これらの全てを示している。試験ボールの性能は、従来の方法を用いて互いに逆の関係を示す傾向があるボールの性質を最大にするのに、ナノ複合体混合物の優秀性を実証している。

【0036】

本発明を好ましい態様についてだけ詳細に開示してきたが、当業者は、ナノ複合体及び/又はナノ充填剤材料を含むボールカバーについて更に別の組成物を、本発明の範囲から離れることなく作ることができることを認めるであろう。
20

【 国 際 公 開 パ ン フ レ ッ ト 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/09823 A1

(51) International Patent Classification: **A63B 37/06** (72) Inventors: **KIM, Hyun, Jin**; 1277 Veronica Court, Carlsbad, CA 92009 (US). **KIM, Cheol, Jin**; 708-1 Shinan-Dong, Jookong #105-1104 (KR).

(21) International Application Number: PCT/US01/41189

(22) International Filing Date: 27 June 2001 (27.06.2001) (74) Agent: **CAGLAR, Orat**; Sheppard Mullin Richter & Hampton LLP, 48th floor, 333 South Hope Street, Los Angeles, CA 90071 (US).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English (81) Designated State (national): JP.

(30) Priority Data: 09/627,591 28 July 2000 (28.07.2000) US Published: — with international search report

(71) Applicant: **TAYLOR MADE GOLF COMPANY, INC.** [US/US]; 5545 Fermi Court, Carlsbad, CA 92008-1517 (US). For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/09823 A1

(54) Title: GOLF BALLS INCORPORATING NANOCOMPOSITE AND/OR NANOFILLER MATERIALS

(57) Abstract: A golf ball incorporates nanocomposite material, nanofiller material, or both, in its core, cover, or intermediate layers. Also, a method includes a step of blending into a composition for a golf ball nanocomposite material, nanofiller material or both. The nanocomposite and/or nanofiller materials impart favorable properties to materials used for golf balls, and they provide for greater versatility in usage than materials previously used. Particular compositions incorporating nanocomposite material also are described as suited for use in golf ball compositions.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

GOLF BALLS INCORPORATING NANOCOMPOSITE
AND/OR NANOFILLER MATERIALS

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates generally to golf ball compositions and
5 methods for making golf balls having these compositions. The compositions are
formulated to optimize the golf balls' performance properties.

Golf balls generally comprise a core and at least one cover layer
surrounding the core. Balls can be classified as two-piece, multi-layer, or wound
balls. Two-piece balls include a spherical inner core and an outer cover layer.
10 Multi-layer balls include a core, a cover layer, and one or more intermediate layers.
Wound balls include a core, a rubber thread wound under tension around the core
to a desired diameter, and a cover layer, typically of balata material. Generally,
two-piece balls have good ball distance when hit and durability, but poor "feel"—the
overall sensation transmitted to the golfer while hitting the ball—and low spin rate,
15 which results in poor ball control. Wound balls having balata covers generally have
high spin rate, leading to good control, and good feel, but they have short distance
and poor durability in comparison to two-piece balls. Multi-layer balls generally
have performance characteristics between those of two-piece and wound balls; that
is, multi-layer balls exhibit distance and durability inferior to two-piece balls but
20 superior to wound balata balls, and they exhibit feel and spin rate inferior to wound
balata balls but superior to two-piece balls.

Material characteristics of the compositions used in the core, cover,
and any intermediate layers are among the important factors that determine the
performance of the resulting golf balls. In particular, the composition of the core is
25 important in determining the core's coefficient of restitution (C.O.R.) and
compression ratio, which are important factors in determining the ball's speed.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

Further, the composition of intermediate layers in multi-layer balls is important in determining the ball's spin rate and controllability. Finally, the composition of the cover layer is important in determining the ball's durability, scuff resistance, speed, shear resistance, spin rate, "click" (the sound made by a golf club head when it hits the ball), and feel.

Various materials having different physical properties are used to make core, cover and intermediate layers to create a ball having the most desirable performance possible. For example, many modern cover and intermediate golf ball layers are made using soft or hard ionomeric resins, elastomeric resins, or blends of these. Ionomeric resins used generally are ionic copolymers of an olefin and a metal salt of a unsaturated carboxylic acid, or ionomeric terpolymers having a co-monomer within its structure. These resins vary in resiliency, flexural modulus, and hardness. Examples of these resins include those marketed under the name SURLYN manufactured by E.I. DuPont de Nemours & Company of Wilmington, Delaware, and IOTEK manufactured by Exxon Mobil Corporation of Irving, Texas. Elastomeric resins used in golf balls include a variety of thermoplastic or thermoset elastomers available. Ball cores generally are made from polybutadiene rubbers.

Each of the materials discussed above has particular characteristics that can lead to good golf ball properties. However, one material generally cannot optimize all of the important properties of a golf ball. Properties such as feel, spin rate, resilience, and durability all are of importance, but improvement of one of these properties by use of a particular material often can lead to worsening of another. For example, ideally, a golf ball cover should have low hardness, high spin rate, and good feel, without sacrificing ball speed, distance, or durability. Such a cover would be difficult to make using only an ionomer resin having a high flexural modulus, because the resulting cover, while having good distance and durability, also will have poor feel and low spin rate, leading to reduced controllability of the ball.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

To try to improve golf ball properties, some of the materials discussed above can be blended to produce golf ball cores, intermediate layers, or cover layers. As discussed above, ideally a golf ball cover should provide high spin rate and good feel, without sacrificing the ball's distance and durability. Therefore, an ionomer having a high flexural modulus often is combined in a cover composition with an ionomer or elastomer having a low flexural modulus. The resulting intermediate-modulus blend will have acceptable hardness, spin, and durability. In addition to the above materials, golf ball compositions also can include various fillers, fibers, colorants, and processing aids to impart additional desirable mechanical or cosmetic properties to the golf ball. An example of use of fibers in an intermediate layer of a golf ball is described in U.S. Patent No. 6,012,991 to Kim *et al.* The fiber material described in that patent is added to intermediate layer compositions to enhance their hardness.

However, even with blending of materials to improve properties, use of the materials discussed above is not completely satisfactory. Improving one characteristic can lead to worsening another. For example, blending an ionomer having a high flexural modulus with an ionomer having a low flexural modulus can lead to reduced resilience and durability compared to use of the high-modulus ionomer alone. In general, it is difficult to make a material for an intermediate or cover layer for a golf ball that has low hardness, good feel, high speed, high resilience, and good shear durability. Similar difficulties exist in optimizing ball core properties.

In view of the above, it is apparent that materials are needed for use in making golf balls that allow the optimization of many ball performance properties without the worsening of other properties. The material also preferably should provide little or no added processing difficulties. The present invention fulfills this need and other needs, and provides further related advantages.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is embodied in golf balls incorporating nanocomposite and/or nanofiller material in their cores, outer cover layers, or, if present, intermediate layers. The nanocomposite material includes a polymer, such as polyamide, ionomer, polycarbonate, polyurethane, polystyrene, polyethylene, fluoropolymer, polyamide elastomer, thermoplastic polyolefin, polyester elastomer, polyester, polyolefin, thermoplastic elastomer, thermoplastic vulcanizate, and epoxy resin, or mixtures of these. Substantially evenly dispersed within and reacted into the structure of this polymer are particles of inorganic material. The largest dimension of these particles is one micron or smaller, and this largest dimension is at least an order of magnitude greater than the smallest dimension of the particles. The particles preferably consist essentially of clay, such as hydrotalcite, montmorillonite, micafluoride, or octosilicate. The nanofiller material consists of these inorganic particles themselves, without incorporation into polymer.

In one aspect of the invention, nanocomposite material is present in an amount ranging from about 1% to 50% by weight of the cores, covers, or intermediate layers of the golf balls embodying the present invention, more preferably from about 1% to 40% by weight, and most preferably from about 5% to 30% by weight. In another aspect of the invention, nanofiller material is present in an amount ranging from about 0.1% to 20% by weight of the cores, covers, or intermediate layers of the golf balls embodying the present invention, more preferably from about 0.1% to 15% by weight, and most preferably from about 0.1% to 10% by weight.

The present invention also is embodied in a golf ball having a cover layer incorporating 10% to 20% of a nanocomposite material that includes a polyamide and inorganic phyllosilicate particles of dimension as described above.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

In one embodiment of the invention, the golf ball cover can include an amide block copolymer, particularly a polyether amide block copolymer. In another embodiment of the invention, the golf ball cover can include a block copolymer comprising a first polymer block comprising an aromatic vinyl compound, a second
5 polymer block comprising a conjugated diene compound, and a hydroxyl group located at a terminal block copolymer.

The present invention also is embodied in a golf ball incorporating both nanocomposite and nanofiller materials and also in methods for making a composition for use in golf balls that include nanocomposite or nanofiller materials.

10 Other features and advantages of the present invention should become apparent from the following detailed description of the preferred embodiments.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention is embodied in a golf ball incorporating nanocomposite and/or nanofiller materials and a method of manufacture of such a
15 ball. Nanofiller materials are nanometer-scale inorganic reinforcing particles, generally made of clay, having a high relative surface area because of their plate-like structure. Nanocomposite materials are materials incorporating from about 1% to 10% of nanofiller material reacted into and substantially evenly dispersed into the structure of an organic material, such as a polymer, to provide strength,
20 temperature resistance, and other property improvements to the resulting composite. Descriptions of particular nanocomposite materials and their manufacture can be found in U.S. Patents No. 5,962,553 to Ellsworth, 5,385,776 to Maxfield *et al.*, and 4,894,411 to Okada *et al.* Examples of nanocomposite materials currently marketed include M1030D, manufactured by Unitika Limited, of Osaka, Japan, and
25 1015C2, manufactured by UBE America of New York, New York. The present

WO 02/09823

PCT/US01/41189

invention is embodied in the use of nanofiller and/or nanocomposite materials blended into materials conventionally used in making golf balls.

The organic materials used in the present invention, either as the organic component of the nanocomposite material, or as the material to which nanofiller material is added, can be thermoset or thermoplastic resins. Examples of suitable thermoset resins include polybutadiene, polyisoprene, silicone rubber, polyurethane, and epoxy. Examples of suitable thermoplastic resins include ionomeric and non-ionomeric resins. Examples of suitable ionomeric resins include copolymer-type ionomers having varied acid contents and degrees of acid neutralization, neutralized by monovalent or bivalent cations, and also terpolymeric ionomers having a comonomer in the structure having varied acid contents and degrees of acid neutralization, neutralized by monovalent or bivalent cations. Examples of these include α -olefin/unsaturated carboxylic acid copolymer-type ionomeric resin and terpolymeric resin having a softening comonomer, such as acrylate or methacrylate. The acid moiety is neutralized to form an ionomer by a cation such as lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, aluminum, or a combination of these. Examples of these resins include those sold under the trade names SURLYN and IOTEK, discussed above.

Additional examples of suitable thermoplastic resins include polyamide, copolyamide, polyester, copolyester, polycarbonate, polyolefin, polyphenyleneoxide, polyphenylenesulfide, polyimide, polystyrene, polyvinylchloride, polyurethane, thermoplastic elastomer, thermoplastic vulcanizates and fluoropolymer. Examples of suitable elastomers include polyester thermoplastic urethane, polyether thermoplastic urethane, copolyetherester elastomer, copolyesterester elastomer, polyamide elastomer, olefinic elastomer, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-octene copolymer, rubber-based copolymer, cyclic olefin copolymer, and olefinic thermoplastic elastomer. Examples of olefinic thermoplastic elastomers include blends of polyolefins having

WO 02/09823

PCT/US01/41189

ethyl-propylene-nonconjugated diene terpolymer, rubber-based copolymer, and dynamically vulcanized rubber-based copolymer. Examples of these include products sold under the trade names SANTOPRENE, DYTROX, VISAFLEX, and VYRAM by Advanced Elastomeric Systems of Akron, Ohio, and SARLINK by
5 DSM of Haarle, the Netherlands.

Examples of rubber-based copolymers include multiblock rubber-based copolymers, particularly those in which the rubber block component is based on butadiene, isoprene, or ethylene/butylene. The non-rubber repeating units of the copolymer may be derived from any suitable monomers, including meth(acrylate)
10 esters, such as methyl methacrylate and cyclohexylmethacrylate, and vinyl aryls, such as styrene. Examples of styrenic copolymers are resins manufactured by Shell chemicals under the trade names KRATON D (for styrene-butadiene-styrene and styrene-isoprene-styrene types) and KRATON G (for styrene-ethylene-butylene-styrene and styrene-ethylene-propylene-styrene types).
15 Examples of randomly distributed styrenic polymers include paramethylstyrene-isobutylene (isobutene) copolymers developed by Exxon Mobil Corporation.

Examples of copolyester elastomers include polyether ester block copolymers, polylactone ester block copolymers, and aliphatic and aromatic dicarboxylic acid copolymerized polyesters. Polyether ester block copolymers are
20 copolymers comprising polyester hard segments polymerized from a dicarboxylic acid and a low molecular weight diol, and polyether soft segments polymerized from an alkylene glycol having 2 to 10 atoms. Polylactone ester block copolymers are copolymers having polylactone chains instead of polyether as the soft segments discussed above for polyether ester block copolymers. Aliphatic and aromatic
25 dicarboxylic copolymerized polyesters are copolymers of an acid component selected from aromatic dicarboxylic acids, such as terephthalic acid and isophthalic acid, and aliphatic acids having 2 to 10 carbon atoms with at least one diol component, selected from aliphatic and alicyclic diols having 2 to 10 carbon atoms.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

Blends of an aromatic polyester and an aliphatic polyester also may be used for these. Examples of these include products marketed under the trade names HYTREL by E.I. DuPont de Nemours & Company, and SKYPEL by S.K. Chemicals of Seoul, South Korea.

- 5 Examples of thermoplastic elastomers suitable for use in the present invention include those having functional groups, such as carboxylic acid, maleic anhydride, glycidyl, norbornene, and hydroxyl. An example of these includes a block polymer having at least one polymer block A comprising an aromatic vinyl compound and at least one polymer block B comprising a conjugated diene
- 10 compound, and having a hydroxyl group at the terminal block copolymer, or its hydrogenated product. An example of this polymer is sold under the trade name HG-252 by Kuraray Company of Kurashiki, Japan. Other examples of these include: maleic anhydride functionalized triblock copolymer consisting of polystyrene end blocks and poly(ethylene/butylene), sold under the trade name
- 15 KRATON FG 1901X by Shell Chemical Company; maleic anhydride modified ethylene-vinyl acetate copolymer, sold under the trade name FUSABOND by E.I. DuPont de Nemours & Company; ethylene-isobutyl acrylate-methacrylic acid terpolymer, sold under the trade name NUCREL by E.I. DuPont de Nemours & Company; ethylene-ethyl acrylate-methacrylic anhydride terpolymer, sold under the
- 20 trade name BONDINE AX 8390 and 8060 by Sumitomo Chemical Industries; bromonated styrene-isobutylene copolymers sold under the trade name BROMO XP-50 by Exxon Mobil Corporation; and resins having glycidyl or maleic anhydride functional groups sold under the trade name LOTADER by Elf Atochem of Puteaux, France.
- 25 Examples of polyamide elastomers include polyether amide elastomers, such as polyether amide block copolymer. Examples of these are sold under the trade name PEBAX by Elf Atochem. Mixtures of all of the above-

WO 02/09823

PCT/US01/41189

mentioned resins also can be used in the present invention, as can many other known types of polymer.

Inorganic nanofiller material generally is made of clay, such as hydrotalcite, montmorillonite, micafluoride, or octosilicate. To facilitate
5 incorporation of the nanofiller material into polymer material, either in preparing nanocomposite materials or in preparing polymer-based golf ball compositions, the clay particles generally are coated by a suitable compatibilizing agent. The compatibilizing agent allows for superior linkage between the inorganic and organic
10 nanofiller material and the possibly hydrophobic nature of the polymer. Many compatibilizers are available, and a specific one is selected based on the particular polymer or polymers with which the nanofiller material is being combined. The nanofiller materials can be incorporated into the polymer either by dispersion into the particular monomer prior to polymerization, or by melt compounding of the
15 particles into the polymer.

As mentioned above, the nanofiller particles have a plate structure, with individual platelets being roughly 1 nanometer (nm) thick and 100 to 1000 nm across. These particles have extremely high surface area, resulting in high
20 reinforcement efficiency to the material at low loading levels of the particles. The sub-micron-sized particles enhance the stiffness of the material, without increasing its weight or opacity and without reducing the material's low-temperature toughness. Materials incorporating nanofiller materials can provide these property improvements at much lower densities than those incorporating conventional fillers. For example, a nylon-6 nanocomposite material manufactured by RTP Corporation
25 of Wichita, Kansas uses a 3% to 5% clay loading and has a tensile strength of 11,800 psi and a specific gravity of 1.14, while a conventional 30% mineral-filled material has a tensile strength of 8,000 psi and a specific gravity of 1.36. Because use of nanocomposite materials with lower loadings of inorganic materials than

WO 02/09823

PCT/US01/41189

conventional fillers provides the same properties, this use allows products to be lighter than those with conventional fillers, while maintaining those same properties.

5 Nanocomposite and nanofiller materials can be used in ball covers, cores and intermediate layers for making two-piece or multilayer balls. The materials also can be used in cores or cover layers for making wound balls. If a suitable nanocomposite material is used in, for example, a golf ball cover composition made of a soft and resilient material, it is possible to modify the modulus of the cover composition without sacrificing its resilience. To achieve the
10 same modulus modification by adding a higher-modulus polymer resin into the same base resin, it is necessary to add a much higher loading level of the high-modulus resin. This can result in losing the benefit of the resilience of the original base resin. If a conventional filler material is used, the high filler loading levels required to adjust flexural modulus also can adversely affect the cosmetic
15 properties of the resulting materials. This cosmetic effect can be avoided or reduced by use of nanocomposite or nanofiller materials.

 Similarly, when used in core compositions, nanocomposite materials allow adjustment of the compression ratio and C.O.R. of the resulting core without substantially increasing its hardness. Usually, these properties are adjusted using a
20 curing agent or a co-agent, which also can lead to increased hardness. Use of nanocomposite materials, therefore, allows for increased flexibility in adjusting these properties.

 Nanocomposite and nanofiller materials also can have processing advantages over use of conventional filler materials, such as greater ease of melt
25 processing and reduced mold wear. For example, addition of nanocomposite or nanofiller materials can raise the heat deflection temperature of the resulting compositions. This allows for a wider window of processing temperatures, which

WO 02/09823

PCT/US01/41189

provides for flexibility in painting or other finishing processes for the resulting golf ball. Nanocomposite and nanofiller materials also improve the barrier properties of the resulting compositions. This is important in golf ball compositions, for example, in preventing moisture from entering a ball, because moisture may reduce the C.O.R. of ball cores and has generally adverse properties on polymers used in ball compositions.

When used in the manufacture of golf balls, nanocomposite materials can be blended effectively into ball compositions to be from about 1% to 50% of the total composition by weight, with a preferred range from about 1% to 40%, and an optimal range of from about 5% to 30% of the total composition by weight. Nanofiller materials can be blended effectively into ball compositions to be from about 0.1% to 20% of the total composition by weight, with a preferred range from about 0.1% to 15%, and an optimal range of from about 0.1% to 10% of the total composition by weight. The nanocomposite and nanofiller materials can also be used in combination. In this case, the materials can be blended effectively into golf ball compositions when the total loading of the nanofiller materials, *i.e.*, the nanofiller material separately added and the nanofiller material incorporated into the nanocomposite material, is within the ranges described above for use of nanofiller material alone. Use of a greater percentage of the nanocomposite or nanofiller materials can make the composition too rigid or brittle, while use of a lesser percentage can make the effect of the nanocomposite or nanofiller material on the physical properties of the composition less apparent. The remainder of the ball composition can be comprised of any of the polymer materials commonly used in golf ball compositions, such as ionomeric and elastomeric resins and block copolymers. Any colorants, stabilizers, antioxidants, processing aids, fillers, or mold release agents commonly used in the manufacture of golf balls also can be blended with nanocomposite or nanofiller materials. During the manufacturing process, the nanocomposite or nanofiller materials can be blended into the other

WO 02/09823

PCT/US01/41189

components of the golf ball composition using known techniques, such as compounding and extrusion.

EXAMPLE

- Use of nanocomposite materials was tested in golf ball covers. Test
- 5 golf balls were prepared in which the covers comprised either 10% or 20% by weight of nanocomposite material. The particular nanocomposite material used was M1030D, a polyamide 6-based nanocomposite material manufactured by Unitika, Limited. of Tokyo, Japan. This nanocomposite material is prepared by dispersion of treated nanometer-scale phillisilicate in the base monomer prior to
- 10 polymerization. This nanocomposite material has low specific gravity, high modulus and high strength, and therefore it is particularly suitable for use in golf ball cover compositions. Other comparable nanocomposite materials, such as those discussed above, also could be used, depending upon the particular properties to be imparted to the resulting golf ball.
- 15 The test balls each had a core having a PGA compression of 70. Over each core was placed a mantle layer having a hardness of 37 on the Shore D scale, a flexural modulus of 9.7 kpsi, and a tensile elongation of 717%. Over each mantle layer was placed a cover layer comprising nanocomposite material and either: PEBAX 3533, a polyether amide block copolymer marketed by Elf Atochem; or
- 20 HG-252, a block copolymer having at least one polymer block comprising an aromatic vinyl compound and at least one polymer block comprising a conjugated diene compound, and having a hydroxyl group at the terminal block copolymer, or its hydrogenation product, marketed by Kuraray Company. Use of a polymer in the nanocomposite material that is in the same polymeric family as the polymer in the
- 25 remainder of the composition is expected to provide good compatibility between the components. The cover compositions incorporating the nanocomposite material

WO 02/09823

PCT/US01/41189

were manufactured using conventional compounding techniques. The particular cover composition percentages of the two ball types are provided below in Table 1.

5	Table 1: Test Ball Cover Compositions			
	Ball	M1030D wt %	PEBAX 3533 wt %	HG-252 wt %
	Test # 1	10	90	0
	Test # 2	20	80	0
	Test # 3	10	0	90
	Test # 4	20	0	80

10 Testing

The balls were tested for spin rate and speed when hit with an 8-iron and with a driver and for surface hardness on the Shore D scale. The balls also were tested for shear resistance using a robot to simulate real-life impact conditions at 80 mph club head speed. Three of each type of ball were used for this testing.

- 15 Each ball was assigned a numerical score from 1 (no visible damage) to 5 (substantial material displaced), and these scores were averaged for each ball type to produce the shear resistance numbers below.

In addition to the balls incorporating nanocomposite material, several golf balls currently available on the market were tested for the same parameters.

- 20 These balls included the Professional, Tour Balata, and HP Tour, manufactured by Titleist Corporation of Fairhaven, Massachusetts and also the InerGel Pro and InerGel Pro Distance, manufactured by Taylor Made Golf Company of Carlsbad, California. Results of the tests are show below in Table 2.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

Table 2: Performance of Balls						
Ball Type	Cover Hardness (Shore D)	8 Iron Spin (rpm)	8 Iron Speed (mph)	Driver Spin (rpm)	Driver Speed (mph)	Shear Resistance
Test # 1	29	9683	110.2	3792	158.5	3.8
Test # 2	35	9259	110.2	3664	158.4	3.6
5 Test # 3	30	9652	110.0	3803	159.2	1.7
Test # 4	35	9660	110.4	3857	159.4	1.6
Titleist Professional	58	7685	108.7	3546	161.6	3.2
10 Titleist Tour Balata	48	8989	109.9	Not tested	Not tested	4.8
Titleist HP Tour	58	7708	109.4	Not tested	Not tested	1.5
Taylor Made InerGel Pro	56	8140	109.4	3151	160.9	1.3
15 Taylor Made InerGel Pro Distance	61	7947	110.0	2961	161.7	1.3

Results

20 Each of the test balls demonstrated lower cover hardness and higher ball spin rate than any of the marketed balls tested. As discussed above, high spin rate is desirable because it allows for improved control of the ball when hit. Low ball cover hardness provides for improved ball feel when hit. The test balls also demonstrated ball speeds higher than or roughly equal to that of the marketed balls, despite the fact that low ball hardness generally leads to reduced ball speed. High ball speed is desirable because it leads greater flying distance of the ball when hit. Balls of the present invention, therefore, overcome design limitations previously known in the manufacture of golf balls, *i.e.*, that softer ball covers generally provide reduced ball speeds. Balls of the present invention provide good spin rate and feel, as well as good distance performance.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

Additionally, the test balls demonstrated shear resistance, and therefore durability, either comparable to or superior to that of a number of the marketed balls. In particular, test balls 1 and 2 demonstrated shear resistance comparable to that of the Titleist Professional and Tour Balata balls, even though
5 the test balls had a far lower cover hardness. Typically, low cover hardness leads to poor shear resistance. Test balls 1 and 2, however, exhibited a combination of a soft cover and durability superior to the Professional and Tour Balata balls. Test balls 3 and 4, which incorporated the HG-252 material, exhibited even better shear resistance than test balls 1 and 2, while maintaining low cover hardness. Test balls
10 3 and 4 exhibited shear resistance comparable to the Titleist HP Tour and Taylor Made InerGel Pro and ProDistance balls, even though cover hardnesses for test balls 3 and 4 were far lower. Overall, the test results for shear resistance indicate that balls of the present invention provide for a combination of low cover hardness and high shear resistance in comparison to balls currently available. This
15 combination allows balls to be made that are exhibit good feel and also are durable.

Generally, it is difficult to produce golf balls having high spin rate, long distance when hit, good feel, and good durability. The test balls incorporating nanocomposite material exhibited all of these. The performance of the test balls demonstrates the superiority of the nanocomposite blends in maximizing ball
20 properties that, using conventional methods, tend to relate inversely to each other.

Although the invention has been disclosed in detail with reference only to the preferred embodiments, those skilled in the art will appreciate that additional compositions for ball covers comprising nanocomposite and/or nanofiller materials can be made without departing from the scope of the invention.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

We claim:

1. A golf ball comprising nanocomposite material, wherein the nanocomposite material comprises a polymer having a structure in which particles of inorganic material are reacted and substantially evenly dispersed, wherein each particle has a largest dimension that is about one micron or less and that is at least an order of magnitude greater than such particle's smallest dimension.
2. A golf ball as defined in claim 1, wherein the polymer is selected from the group consisting of polyamide, ionomer, polycarbonate, polyurethane, polystyrene, fluoropolymer, polyamide elastomer, polyester elastomer, polyester, polyolefin, thermoplastic elastomer, thermoplastic vulcanizate, and epoxy resin, and mixtures thereof.
3. A golf ball as defined in claim 1, wherein the particles of inorganic material consist essentially of clay.
4. A golf ball as defined in claim 3, wherein the clay is selected from the group consisting of hydrotalcite, montmorillonite, micafluoride, and octosilicate.
5. A golf ball as defined in claim 1, wherein:
the golf ball comprises a core; and
the core comprises nanocomposite material.
6. A golf ball as defined in claim 5, wherein the core comprises about 1 to about 50 percent by weight nanocomposite material.
7. A golf ball as defined in claim 6, wherein the core comprises about 1 to about 40 percent by weight nanocomposite material.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

8. A golf ball as defined in claim 7, wherein the core comprises about 5 to about 30 percent by weight nanocomposite material.

9. A golf ball as defined in claim 1 wherein:
the golf ball comprises a core and a layer surrounding the core; and
the layer comprises nanocomposite material.

10. A golf ball as defined in claim 9, wherein:
the golf ball comprises a cover layer on an outer surface of the golf
ball; and
the cover layer comprises nanocomposite material.

11. A golf ball as defined in claim 9, wherein:
the golf ball comprises a cover layer on an outer surface of the golf
ball and an intermediate layer or layers situated between the core and the cover
layer; and

5 one or more of the intermediate layer or layers comprise
nanocomposite material.

12. A golf ball as defined in claim 9, wherein the layer comprises about 1 to about 50 percent by weight nanocomposite material.

13. A golf ball as defined in claim 12, wherein the layer comprises about 1 to about 40 percent by weight nanocomposite material.

14. A golf ball as defined in claim 13, wherein the layer comprises about 5 to about 30 percent by weight nanocomposite material.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

15. A golf ball as defined in claim 1 wherein:
the golf ball comprises a core, a layer of rubber thread encasing the
core, and a cover layer encasing the layer of rubber thread; and
the core comprises nanocomposite material.

16. A golf ball as defined in claim 1 wherein:
the golf ball comprises a core, a layer of rubber thread encasing the
core, and a cover layer encasing the layer of rubber thread; and
the cover layer comprises nanocomposite material.

17. A golf ball comprising nanofiller material, wherein the
nanofiller material consists essentially of particles of inorganic material, wherein
each particle has a largest dimension that is about one micron or less and that is at
least an order of magnitude greater than such particle's smallest dimension.

18. A golf ball as defined in claim 17, wherein the particles of
inorganic material consist essentially of clay.

19. A golf ball as defined in claim 18, wherein the clay is selected
from the group consisting of hydrotalcite, montmorillonite, micafluoride, and
octosilicate.

20. A golf ball as defined in 17, wherein:
the golf ball comprises a core; and
the core comprises nanofiller material.

21. A golf ball as defined in claim 20, wherein the core comprises
about 0.1 to about 20 percent by weight nanofiller material.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

22. A golf ball as defined in claim 21, wherein the core comprises about 0.1 to about 15 percent by weight nanofiller material.

23. A golf ball as defined in claim 22, wherein the core comprises about 0.1 to about 10 percent by weight nanofiller material.

24. A golf ball as defined in claim 17, wherein:
the golf ball comprises a core and a layer surrounding the core; and
the layer comprises nanofiller material.

25. A golf ball as defined in claim 24, wherein:
the golf ball comprises a cover layer on the surface of the golf ball,
and;
the cover layer comprises nanofiller material.

26. A golf ball as defined in claim 24, wherein:
the golf ball comprises a cover layer on the surface of the golf ball
and an intermediate layer or layers between the core and the cover layer; and
one or more of the intermediate layer or layers comprise nanofiller
5 material.

27. A golf ball as defined in claim 24, wherein the layer comprises about 0.1 to about 20 percent by weight nanofiller material.

28. A golf ball as defined in claim 27, wherein the layer comprises about 0.1 to about 15 percent by weight nanofiller material.

29. A golf ball as defined in claim 26, wherein the layer comprises about 0.1 to about 10 percent by weight nanocomposite material.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

30. A golf ball as defined in claim 17, wherein:
the golf ball comprises a core, a layer of rubber thread encasing the
core, and a cover layer encasing the layer of rubber thread; and
the core comprises nanocomposite material.
31. A golf ball as defined in claim 17 wherein:
the golf ball comprises a core, a layer of rubber thread encasing the
core, and a cover layer encasing the layer of rubber thread; and
the cover layer comprises nanocomposite material.
32. A golf ball having a core or a layer surrounding the core
comprising from about 10 to about 20 percent by weight of nanocomposite
material, wherein the nanocomposite material comprises a polyamide in the
structure of which phyllosilicate particles are substantially evenly dispersed;
5 wherein each phyllosilicate particle has a largest dimension that is about one micron
or less and that is at least an order of magnitude greater than such phyllosilicate
particle's smallest dimension.
33. A golf ball as defined in of claim 32, further comprising an
amide block copolymer.
34. A golf ball as defined in claim 33, wherein the amide block
copolymer is a polyether amide block copolymer.
35. A golf ball as defined in claim 32, further comprising a block
copolymer, the block copolymer comprising:
a first polymer block comprising an aromatic vinyl compound;
a second polymer block comprising a conjugated diene compound;
5 and
a hydroxyl group located at a terminal block copolymer.

WO 02/09823

PCT/US01/41189

36. A golf ball as defined in claim 32, further comprising the hydrogenation product of a block copolymer, comprising:

a first polymer block comprising an aromatic vinyl compound;

a second polymer block comprising a conjugated diene compound;

5 and

a hydroxyl group located at a terminal block copolymer.

37. A golf ball comprising nanocomposite material and nanofiller material.

38. A method for making a composition for use in golf balls, comprising a step of blending into the composition a nanocomposite material, wherein the nanocomposite material comprises a polymer having a structure in which particles of inorganic material are reacted and substantially evenly dispersed, wherein each particle has a largest dimension that is about one micron or less and that is at least an order of magnitude greater than such particle's smallest dimension.

5

39. A method for making a composition for use in golf balls, comprising a step of blending into the composition a nanofiller material, wherein the nanofiller material comprises particles of inorganic material, wherein each particle has a largest dimension that is about one micron or less and that is at least an order of magnitude greater than such particle's smallest dimension

5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/41189									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : A63B 37/06 US CL : 473/377 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 473/377, 356, 357, 370, 371, 364 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,833,553 A (SULLIVAN et al) 10 November 1998 (10.11.1998). See the entire document.</td> <td>1-3, 5-14, 17, 18, 20-29, 37-39</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,810,677 A (MARUKO et al) 22 September 1998 (22.09.1998). See fig 1.</td> <td>15, 16, 30, 31</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 5,833,553 A (SULLIVAN et al) 10 November 1998 (10.11.1998). See the entire document.	1-3, 5-14, 17, 18, 20-29, 37-39	Y	US 5,810,677 A (MARUKO et al) 22 September 1998 (22.09.1998). See fig 1.	15, 16, 30, 31
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	US 5,833,553 A (SULLIVAN et al) 10 November 1998 (10.11.1998). See the entire document.	1-3, 5-14, 17, 18, 20-29, 37-39									
Y	US 5,810,677 A (MARUKO et al) 22 September 1998 (22.09.1998). See fig 1.	15, 16, 30, 31									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.											
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 09 September 2001 (09.09.2001)		Date of mailing of the international search report 10 OCT 2001									
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Mark Graham Telephone No. 703-308-1355 <i>Sheila Penney</i> <i>Patent Specialist</i> <i>Technology Center 3700</i>									

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(72)発明者 キム、ヒュン、ジン

アメリカ合衆国 カリフォルニア、カールズバード、 ヴェロニカ コート 1 2 7 7

(72)発明者 キム、チェオル、ジン

大韓民国 ジョーコン、シンナン - ドン 7 0 8 - 1

F ターム(参考) 4J002 AA001 AA011 BB001 BB231 BC031 BD121 CD001 CF001 CG001 CK021

CL001 CL081 DJ036 FD016 GC01