

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-341102
(P2006-341102A)

(43) 公開日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(51) Int.C1.

A 63B 37/00

(2006.01)

F 1

A 63B 37/00

テーマコード(参考)

L

審査請求 有 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2006-160383 (P2006-160383)	(71) 出願人	390023593 アクシユネット カンパニー ACUSHNET COMPANY アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O 2719 フェアヘイヴン ブリッジ ス トリート 333
(22) 出願日	平成18年6月9日(2006.6.9)	(74) 代理人	100086531 弁理士 澤田 俊夫
(31) 優先権主張番号	11/149023	(74) 代理人	100093241 弁理士 宮田 正昭
(32) 優先日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(74) 代理人	100101801 弁理士 山田 英治
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】速度減少層を具備するゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 弹力性、耐久性、スピンドル、感覚を犠牲にすることなしに、飛距離を微調整したゴルフボールを提供する。

【解決手段】 コア、カバーおよびこれらの間に配された速度減少層を有するゴルフボールが開示され、速度減少層がボールの反発係数を少なくとも0.005だけ減少させ、かつ、速度減少層の100Hz未満の周波数における損失正接が0.01から100の範囲である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

コア、カバーおよびこれらの間に配された速度減少層を有するゴルフボールであって、上記速度減少層がボールの反発係数を少なくとも 0.005 だけ減少させ、かつ、上記速度減少層の約 100 Hz 未満の周波数における損失正接が 0.01 から 100 の範囲であることを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】

上記速度減少層は材料硬度が 40 ショア A 未満のポリウレタンまたはポリ尿素を有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 3】

上記速度減少層は材料硬度が 20 ショア A 未満のポリウレタンまたはポリ尿素を有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 4】

上記損失正接が 0.05 から 50 の範囲である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 5】

上記損失正接が 0.1 から 10 の範囲である請求項 4 記載のゴルフボール。

【請求項 6】

上記速度減少層の材料反発係数が 0.3 から 0.7 である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 7】

上記材料反発係数が 0.4 から 0.65 である請求項 6 記載のゴルフボール。

【請求項 8】

上記材料反発係数が 0.45 から 0.6 である請求項 7 記載のゴルフボール。

【請求項 9】

上記速度減少層が可塑化ポリウレタンを有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 10】

上記可塑化ポリウレタンは発泡可能である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 11】

上記速度減少層はラテックスを有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 12】

上記ラテックスの曲げ弾性率は 10000 psi 未満である請求項 11 記載のゴルフボール。

【請求項 13】

上記ラテックスの曲げ弾性率は 3000 psi 未満である請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 14】

上記多テックスの材料硬度は 90 ショア A 未満である請求項 11 記載のゴルフボール。

【請求項 15】

コア、カバーおよびこれらの間に配された速度減少層を有するゴルフボールであって、上記速度減少層がボールの反発係数を少なくとも 0.005 だけ減少させ、かつ、上記速度減少層が、10 ショア A から 50 ショア D の材料硬度のゴム状弾性材料を有し、さらに 23 °C における約 100 Hz 未満の周波数における損失正接が 100 未満であることを特徴とするゴルフボール。

【請求項 16】

上記損失正接が 10 未満である請求項 15 記載のゴルフボール。

【請求項 17】

上記損失正接が 5 未満である請求項 15 記載のゴルフボール。

【請求項 18】

コア、カバーおよびこれらの間に配された速度減少層を有するゴルフボールであって、上記速度減少層がボールの反発係数を少なくとも 0.005 だけ減少させ、かつ、上記速

10

20

30

40

50

度減少層が、30ショアDから80ショアDの材料硬度の熱可塑性の堅固な材料を有し、さらに23°Cにおける約100Hz未満の周波数における損失正接が100未満であることを特徴とするゴルフボール。

【請求項19】

上記損失正接が10未満である請求項18記載のゴルフボール。

【請求項20】

上記損失正接が5未満である請求項18記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この特許出願は、本出願人の出願に係る「多層ゴルフボール」という名称の米国特許出願10/194291の一部継続出願であり、本出願人の出願に係る「可塑化ポリウレタンを有するゴルフボール」という名称の米国特許出願10/741987の一部継続出願であり、本出願人の出願に係る「蒸気バリア層を具備するゴルフボールおよびその製造方法」という名称の米国特許出願10/755638の一部継続出願であり、蒸気バリア層を具備するゴルフボールおよびその製造方法」という名称の米国特許出願10/759494の一部継続出願である。これら特許案件は参照してここに全体として組み入れる。

【0002】

この発明はゴルフボールに関し、より具体的には、速度減少層を有するゴルフボールに関する。

【背景技術】

【0003】

ゴルフボールは一般にソリッドと糸巻の2つの分類に分けることができる。ソリッドボールには、ワンピース、ツーピース（すなわちソリッドコアおよび1つのカバー）および多層（すなわち1または複数層のソリッドコアおよび/または1または複数層のカバー）のゴルフボールが含まれる。糸巻ゴルフボールは典型的には、ソリッド、空洞または液体充填のセンタを引っ張り状態のエラストマー材料およびカバーで包囲してなる。ソリッドボールは糸巻ボールに較べて伝統的に飛距離が長く耐久性に優れているが、糸巻構造により実現され、典型的には上手なゴルファーから好まれる特有の「感覚」にかけるところがある。

【0004】

製造業者は、ボールの構造および配合物を変更して圧縮、耐久性、スピンドルおよび「感覚」等のプレイ特性を幅広く変えることができ、これら各プレイ特性を種々のプレイ能力に最適化させる。とくに、多くの製造業者が絶え間なく改善しようとしてきたゴルフボールコンポーネントの1つはセンタすなわちコアである。クラブヘッドにより打ち出されたとき、コアはゴルフボールの「エンジン」になる。一般に、ゴルフボールおよび/またはセンタはポリブタジエンをベースとするポリマー配合物から構築される。この種の配合物は、目的の、または所望の反発係数（「CoR」）を実現し、それでいて、小さな圧縮（compression）をもたらしてゴルフボールのスピンドル速度を小さくし、より好ましい「感覚」をもたらし、あるいはそれら双方を達成すべく、つねに変更してきた。

【0005】

最近、報道されているように、ゴルフボールの組成物やディンプルデザインの最近の進歩に伴い、高性能のゴルフボールのいくつかは、合衆国ゴルフ協会（USGA）により示されるように、角度10°で、160フィート/秒で標準ドライバにより打ち出したときに、最大距離317ヤード+3ヤードを実質的に越えてしまう（「Golf Ball's Historic Flight, New Product Is Hailed for Distance, Accuracy」、L. Shapiro, The Washington Post, pp. D1, D4, 2001年3月22日参照）。米国特許第5209485号に開示されるように、ゴルフボールの飛行距離を減少させるために、非効率なディンプルパターンおよび低弾力性のポリマー生成物が示唆されている。低弾力

10

20

30

40

50

性の組成物は、慣用的に使用されているジエンゴム、例えば、高シス・ポリブタジエン、および低弾力性ハロゲン化ブチルゴムのブレンドを含む。非効率なディンプルパターンは、赤道にディンプルをなくし、ディンプル被覆率を50%未満にした八面体パターンを含む。'485特許に開示されるように、ボールの飛行は比較例のボールに対して約50ヤード短くなり、その反発係数は比較例のボールに対して約0.200小さくなる。'485特許は、飛距離の減少のうちの約40%は非効率なデザインに起因し、約60%は低弾力性のボール組成物に起因すると理論づけている。ただし、従来例は、高性能のゴルフボールの距離がUSGA限界に従うように微調整する方法については、何等、示唆していない。

【0006】

10

しかしながら、当業界において、ゴルフボールの他の所望の特性、例えば、弾力性、耐久性、スピンドル、および「感覚」を犠牲にすること無しに、ゴルフボールの飛距離を微調整する必要性が依然として存在する。

【発明の開示】

【0007】

この発明は、重量、圧縮およびスピンドルレートを制御しつつ、CoRを選択的に減少させた高性能ゴルフボールに向けられている。

【0008】

20

この発明に従うゴルフボールは、コア、カバー、およびこれらコア、カバーの間に配された速度減少層を有し、速度減少層がボールの反発係数を少なくとも0.005だけ減少させ、かつ、速度減少層の損失正接が100Hz未満の周波数で0.01から100の範囲である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

30

ゴルフボールが衝突時に飛行する距離はボールの反発係数 (CoR。Coefficient of Restitution) および空力特性に依存する。CoRは2つの物体の直接衝突のまえの当該2つの物体の間の相対速度に対する衝突後の相対速度の比である。この結果、CoRは0から1.0までの値をとる。1.0は完全弾性衝突相当し、0.0は完全な非弾性衝突に相当する。CoRはボールの初速度に関連し、これは250+5フィート/秒を越えてはならず、これは最大限界はUSGAにより示されている。したがって、ボールのCoRは最大化され制御され、ボールの初速度がUSGA限界を越えないようにされている。

【0010】

40

ゴルフボールのCoRは、コアの組成やカバーの組成を含む多くのファクタにより影響を受ける。コアは単一層のコアでもよいし、複数層のコアでもよい。コアはソリッドでもよいし、液体充填でもよい。また糸巻でも発泡性でもよいし、フィラーを含んでも良い。カバーは単一層カバーでもよいし、複数層カバーでもよい。カバーは薄くても良いし、厚くても良い。カバーは高硬度または低硬度としてボールのスピンドルやフィーリングを制御する。カバーは熱可塑性材料でも、熱硬化性材料でも良く、双方でも良い。カバーおよびコアの組成および寸法については米国特許第6419535号、同6152834号、同5919100号、同5885172号、同5783293号、同5692974号、PCT公報WO00/29129および同00/23519、その他に詳細に説明されており、これらを参照されたい。上述のすべてのファクタはボールのCoRに影響する。

【0011】

50

この発明の一側面によれば、発明のゴルフボールは、好ましくは、コアおよびカバーの間に配された速度減少層を有する。これは、コアの一部またはカバーの一部でも良い。好ましくは、このサイズや寸法はCoRの減少を加減または選択できるようにしてよい。さらに、速度減少層がボールのCoRを、速度減少層を伴わずその速度減少層の容積をコアが占めるゴルフボールのCoRより、少なくとも、0.005だけ少なくすることが好ましい。

【0012】

速度減少層用の好ましい材料は粘弹性ポリマーである。粘弹性ポリマーは、液体、すなわち、粘性流体、および固体すなわち弾性の双方の特性を発現するポリマーである。粘弹性は、温度、印加負荷、例えば、剪断力または衝撃力、および応力の時間間隔または周波数に依存する。粘弹性材料の周知の例は、Silly Putty（商標。米国特許第2541851号参照）であり、ホウ素化合物で処理され、その後加熱されたジメチルシリコーンである。Silly Putty（商標）は、短時間の応力、例えばボールの跳ね返りに対する反作用として弾性固体のように振る舞い、長期間の小さな応力、例えば、テーブルトップ上に置かれたに液体のように流れるように、反作用として粘性液体のように振る舞う。これら粘弹性特性はポリマーの温度により変化する。

10

【0013】

粘弹性ポリマーの他の所望の特性は、衝突力からのいくつかの機械エネルギーを小さな量の熱に変換して、さもなければゴルフボールを推進するのに用いられていたエネルギーを、これにより、部分的に発散させるということである。したがって、粘弹性ポリマーはこの発明に従った好ましい材料である。より好ましくは、適切な粘弹性ポリマーは、約40°Fから約120°Fの雰囲気温度の範囲で粘弹性を発現しなければならない。

20

【0014】

適切な粘弹性ポリマーの例は熱硬化性、ポリエーテルベースのポリウレタン材料であり、オハイオ州ケントのSorbothane社からSorbothane（商標）として商業的に入手できる。この熱硬化性ポリウレタンは、低硬度、例えばショアAデュロメータスケールで20（またはショア00スケールで約70）未満の硬度、より好ましくは40ショアA未満で、入手できる。この材料の典型的な特徴は、粘着性を明らかにするように修正されたASTM D2632-92に従ったリバウンドテストで、その弾力性が低くなり、ゴルフボールに組みこまれたときに低CORをなすことである。さらに、熱可塑性ポリウレタンも対応する温度範囲で粘弹性を発現し、速度減少層として適切である。ポリ尿素はポリウレタンと類似の特性を有し、他の適切なポリマーである。

20

【0015】

一般に粘弹性は減衰係数として表現され、これは、材料が跳ね返るか、またはシステムにエネルギーを返すかどうかを示す。例えば、大きな減衰係数を伴う粘弹性ポリマーは、それに印加される力をより大きく減衰させ、低い弾力性を有する。上述のとおり、減衰された力は小さな量の熱に変換される。減衰係数は損失係数（tan δ ）としても表現でき、これは無次元項であり、繰り返し変形における、蓄積エネルギーに対するエネルギー損失の比、すなわち、 $\delta = G''/G'$ の測度である。減衰係数が大きくなればなるほど、自然と減衰する材料に対する衝突力がより多く吸収される。粘弹性ポリマー、すなわちSorbothane（商標）ポリウレタンの特性の例は以下のとおりである。

30

【表1】

	デュロメータ硬度		
	30ショア00 (<5ショアA)	50ショア00 (10-15ショアA)	70ショア00 (20ショアA)
弾力性 (リバウンド高さテスト) ASTM D2632 92	16%	18%	25%
5Hzのtan δ	0.30	0.56	0.56
15Hzのtan δ	0.38	0.58	0.60
30Hzのtan δ	0.45	0.57	0.59
50Hzのtan δ	0.35	0.50	0.55

10

20

30

40

50

粘弾性ポリマーの通常の利用は振動エネルギーを吸収し減衰させることであるので、損失正接は典型的には特定の周波数で表現される。ゴルフボールの設計に適用する場合、最も適用可能な損失正接の値は低い周波数の損失正接の値である。

【0016】

ポリマー化合物の弾力性とC o Rは関係があるが、弾力性と損失正接との間の特設的な関係は知られていないものの、低弾力性の材料では、所定の周波数での損失正接、または減衰係数が大きく、また所定の温度値での%歪みが大きい。したがって、低弾力性のポリマー化合物も、測度減少層として適正しており、そのいくつかは好ましい温度範囲で粘弾性特性を有するであろう。プラスチックの動的機械測定はASTM D4092-89およびD4065-95の下で行うことが可能である。

【0017】

この発明の一側面によれば、速度減少層は、好ましくは、室温(またはガラス転移温度を含む部分運動緩和において)の損失正接値が100Hz未満の周波数、約23°Cの温度で約0.01から約100である粘弾性材料、より好ましくは、約0.05から約10である粘弾性材料、最も好ましくは、約0.1から約10の粘弾性材料を有する。この発明の他の側面によれば、速度減少層用に適した材料は低弾力性のポリマー、例えば、C o Rが約0.3から約0.7、より好ましくは、約0.4から約0.65、最も好ましくは、約0.45から約0.6のポリマーである。ここでは、材料C o Rは、材料から製造された固体球の測定弾力性またはC o Rである。

【0018】

この発明の他の側面によれば、速度減少層は好ましくは損失正接が-20°Cで約0.05から0.50の熱可塑性または熱硬化性樹脂である。適切な熱可塑性樹脂は、これに限定されないが、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレンおよびアイオノマー樹脂であり、熱硬化性樹脂は、これに限定されないが、エポキシ、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素、およびフェノール樹脂である。これら樹脂のうちの2つまたはそれ以上を組み合わせて用いても良い。フィラー、着色剤、分散剤、経年変化防止剤、高密度フィラーおよびその他の添加剤を樹脂に添加しても良い。そのような樹脂は米国特許第6843734号にボールのスピンドルを増大させる最も外側のカバ

ー材料として開示されている。これら材料またはポリマーは速度減少中間層としてここでは利用できる。'734特許の内容は参照してここに組み入れる。

【0019】

速度減少層に適した他の材料は、米国特許第6578836号、とくに、第2欄、58行から第4欄、6行に開示される材料を含む。さらに、乗り物において振動を減衰するために採用される材料も速度減少材料として利用できる。例えば米国特許第6719108号を参照されたい。'836特許および'108特許の内容は参照してここに組み入れる。

【0020】

'836特許に開示され速度減少層として適切な材料の例は、ジエン系ゴムおよびその水素化物、例えば、N R、I R、エポキシ化天然ゴム、S B R、B R（高シスB Rおよび低シスB R）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（N B R）、水素化N B R、水素化S B R；オレフィン系ゴム、例えば、エチレンプロピレンゴム（E P D M、E P M）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-E P M）、ブチルゴム（I I R）、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマーとのコポリマー、アクリルゴム（A C M）；ハロゲン含有ゴム、例えば、B r - I I R、C 1 - I I R、イソブチレンパラメチルスチレンコポリマーの臭素化物（B r - I P M S）、クロロプロレンゴム（C R）、ヒドリンゴム（C H R）、クロロスルホン化ポリエチレン（C S M）、塩素化ポリエチレン（C M）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-C M）；シリコーンゴム、例えば、メチルビニルシリコーンゴム、ジメチルシリコーンゴム、メチルフェニルビニルシリコーンゴム；イオン含有ゴム、例えばポリスルフィドゴム；フッ素ゴム、例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、フッ素含有ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、フッ素含有シリコン系ゴム、フッ素含有ホスファゼン系ゴム；ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム等である。これらゴム組成物は1種単独でも2種以上を組み合わせても良い。ゴム組成物は、更に通常の加硫剤または架橋剤、加硫促進剤または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、その他当該ゴム用に一般的に配合されている各種配合剤を配合することができる。

【0021】

適切な熱可塑性樹脂の例は、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂、イミド系樹脂等である。

【0022】

適切なポリオレフィン樹脂は、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレンポロピレンコポリマー樹脂である。適切なポリアミド樹脂は、ナイロン6（N 6）、ナイロン66（N 66）、ナイロン46（N 46）、ナイロン11（N 11）、ナイロン12（N 12）、ナイロン610（N 610）、ナイロン612（N 612）、ナイロン6/66コポリマー（N 6/66）、ナイロン6/66/610コポリマー（N 6/66/610）、ナイロンM X D 6（M X D 6）、ナイロン6 T、ナイロン6/6 Tコポリマー、ナイロン66/PPコポリマー、ナイロン66/PPSコポリマー、ポリアミドエラストマー等である。適切なポリエステル系樹脂は、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンイソフタレート（P E I）、ポリエステルエラストマー、P E T / P E Iコポリマー、ポリアリレート（P A R）、ポリブチレンナフタレート（P B N）、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸/ポリブチレンテレフタレートコポリマー等である。適切なポリエーテル樹脂は、ポリアセタール（P O M）、ポリフェニレンオキシド（P P O）、ポリサルファン（P S F）、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）等である。適切なポリニトリル樹脂は、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレンコポリマー（A S）、メタクリロニトリル/スチレンコポリマー、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエンコポリマー等が挙げられる。ポリメタクリレート樹脂の具体例として、ポリメタクリル酸メチル（P M M A）、ポリメタクリル酸エチ

10

20

30

40

50

ル等が挙げられる。適切なポリビニル樹脂は、酢酸ビニル(EVA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール/エチレンコポリマー(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデン/メチルアクリレートコポリマー等である。適切なセルロース樹脂は、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等である。適切なフッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロルフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレンコポリマー(ETFE)等である。適切なイミド樹脂は、芳香族ポリイミド(PI)等である。

【 0023 】

一実施例において、速度減少層は、硬度が 10 ショア A から 50 ショア D で、 23 °C の損失正接が 100 未満で、好ましくは 10 未満で、最も好ましくは 5 未満のゴム状、弾性体材料である。他の実施例では、速度減少層は、硬度が 30 から 80 ショア D で、 23 °C の損失正接が 100 未満で、好ましくは 10 未満で、最も好ましくは 5 未満の熱可塑性の堅固な材料である。

【 0024 】

この発明の他の側面によれば、可塑剤をポリウレタンにブレンドして柔軟性を大きくし、硬度を小さくし、リバウンドを小さくし、この結果、エネルギー吸収が大きくなる。具体的には、エネルギー吸収特性が増大した可塑化ポリウレタンはこの発明の速度減少層にとくに適切である。可塑化ポリウレタンは本出願人の米国特許第 6849675 号に十分に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。可塑化ポリウレタンはポリウレタンおよび可塑剤の組み合わせである。ポリウレタンは、通常の手法、例えば、ポリオールおよびイソシアネートを含むプレポリマーを形成し、その後、硬化剤により処理されて製造される。可塑剤は、ウレタンまたはそのブレンドを形成する途中および事後における種々の時点で添加してよい。可塑化ポリウレタンは熱可塑性または熱硬化性であってよい。好ましくは、ポリウレタン中の可塑剤の量は、乾燥ポリウレタン重量の 100 部に対して約 1 から 30 部(phr)であり、より好ましくは約 5 phr から約 25 phr である。

【 0025 】

可塑剤は、好ましくは、アルキルアジペート、アルキルフタレート、アルキルアゼレート、アルキルベンゾエート、アルキルシトレーント、大豆油およびアマニ油ならびにこれらの混合物からなるグループから選択される。好ましい可塑剤はジアルキルフタレートである。代替的には、可塑剤は、 C₃ - C₁₀ ジアルキルアジペート、 C₃ - C₁₀ ジアルキルフタレートまたはアセチルトリプチルシトレーントであり；また可塑剤はジブチルフタレート、ビス(2 - エチルヘキシル)フタレート、ジイソプロピルアジペート、ジブチルアジペート、ビス(2 - エチルヘキシル)アジペート、アセチルトリプチルシトレーント、またはこれらの混合物である。

【 0026 】

一実施例では、可塑性ポリウレタン配合物は、ポリオールおよびトルエンジイソシアネートの反応により生成された発泡性ポリウレタン化合物と、ポリウレタン化合物を発泡させるに足る所定量の非ハロゲン含有発泡剤と、フタル酸可塑剤および磷酸エステル可塑剤のグループから選択された非ハロゲン含有可塑剤とを含む。 PPU が非ハロゲン発泡剤であれば、非ハロゲン含有発泡剤は水または非ハロゲン含有ガスである。さらに好ましくは、非ハロゲン含有発泡剤は水である。最も好ましくは、非ハロゲン含有可塑剤は磷酸エステルである。

【 0027 】

他の実施例においては、磷酸エステルは、 2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、混合されたドデシルジフェニルホスフェートおよびテトラデシルジフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、イソプロピレーテッドトリフェニルホスフェート、またはこれらの混合物を含む。好ましくは、磷酸エステルは、 2 - エチルヘキシルデジフェニルホスフェートおよびイソデシルジフェニルホスフェートを含む。フタル

10

20

30

40

50

酸可塑剤はジイソノニルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、アルキル基が7個から11個の炭素原子からなる炭素鎖を個別に有する直鎖状ジアルキルのフタル酸エステル、およびブチルシクロヘキシルフタレートを含んでも良い。代替的には、非ハロゲン含有可塑剤はフタル酸アルキルアリールである。

【0028】

代替的な実施例においては、フタル酸アルキルアリールは、ブチルベンジルフタレートと、アルキル基が7個から9個の炭素の炭素鎖を具備するアルキルベンジルフタレートと、テクサノールベンジルフタレートとを含む。理想的には、配合物はさらに合成ポリイソブレン、天然ポリイソブレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリノルボルナン、エチレンプロピレン・ジエン・モノマーゴム、またはステレンブタジエンゴムを、高レベルのオイル、可塑剤、フィラー、およびこれらの混合物とともに含む。

【0029】

可塑剤は、また、フタル酸エステル；脂肪族二塩基性エステル；トリメリテートエステル；脂肪酸エステル；ベンゾイルエステル；脂肪族ホスフェート、芳香族ホスフェート；ハロゲン化脂肪族ホスフェート；およびこれらの混合物を含んでも良い。好ましい実施例では、可塑剤は撥水性可塑剤を含む。この場合、撥水性可塑剤はジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ブチルヤシ油アルキルフタレート、ジトリデジルフタレート、ジラウリルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルデカノイルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチレングリコレート、メチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルエチレングリコレート、ジノニルフタレート、ジエピチルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジカプリルフタレート、ビス(3,5,5-トリメチルヘキシル)フタレート、イソオクチルイソデシルフタレート、ビス(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)フタレート、およびベンズフェノールを含む。

【0030】

代替的には、撥水性可塑剤は、8またはそれ以上の炭素を具備する高次の脂肪酸と、ジ-、トリ-または多価アルコールとのジ-、トリ-またはポリエステル、グリセリンモノステアレート、グリセリン12-ヒドロキシステアレート、グリセリンジステアレート、ジグリセリンモノステアレート、テトラグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンモノラウレート、ポリプロピレンアジペート、ジッソデシルアジペート、ビス(2-メチルヘキシル)アジペート、ジカプリルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、イソオクチルイソデシルアジペート、ブチルフマレート、ジオクチルフマレート、トリエチルシレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、およびアセチルブチルシトレートからなるグループから選択された脂肪族エステルを含んでも良い。

【0031】

さらに代替的には、撥水性可塑剤は、トリクレシルホスフェート、フェニルジクレシルホスフェート、キシレニルジクレシルホスフェート、クレシルジキシレニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクロロエチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクロロエチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリエチルホスフェート、およびアリールアリルホスフェートからなるグループから選択された燐酸エステルを含んでも良い。撥水性可塑剤は、また、ブチルエポキシステアレート、オクチルエポキシステアレート、エポキシブチルオレート、エポキシ化ブチルオレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化アルキル油、およびエポキシ化アルキル油アルコールエステルならびにこれらの混合物からなるグループから選択されたエポキシ化合物を含んでも良い。

【0032】

10

20

30

40

50

さらに他の実施例においては、可塑剤は、アルキルアジペート、アルキルフタレート、アルキルアゼレート、アルキルベンゾレート、アルキルシトレート、類似の大豆およびアマニ油、C₃ - C₁₀ジアルキルアジペート、C₃ - C₁₀ジアルキルフタレート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソプロピルアジペート、ジブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、アセチルトリブチルシトレート、フタレート、アジペート、セバケート、アゼレート、トリメリテート、グルタレート、ベンゾエート、アルキルアルコール、ホスフェートおよびこれらの混合物からなるグループから選択される。

【0033】

この発明の他の側面によれば、速度減少層用に適したポリマーは、米国公開特許出願2001/0005699に開示されるラテックスであり、その内容は参照してここに組み入れる。開示されるポリマーは、好ましくは10000psi未満の曲げ弾性率、より好ましくは3000psi未満の曲げ弾性率を有するエラストマーラテックスである。好ましいエラストマーラテックスは熱硬化性ラテックス、例えば、低アンモニア天然ラテックス、加硫前天然ラテックス、エラストマー接着剤、合成ラテックス、アクリル酸エステル、アルキド樹脂、またはこれらの混合物である。ラテックスは、大きな引っ張り強度、良好な弾性、低曲げ弾性率、および強く一様なフィルムまたは薄膜を形成できる強靭さを有する。好ましいラテックスを用いて速度減少層を約0.0005インチから約0.01インチの厚さにできる。そのような層の硬度は典型的には90ショアAまたはそれ未満である。そのような層はクラブからの衝突力のいくらかを吸収してボールを推進する力を減少させる。この文献は、他の適切な粘弹性ポリマーも開示しており、これは固体、半固体、ゲル、またはゲル状であってよく、剪断力、張力、および/または圧力の歪みに応じて速度を変化させることができる。開示されている粘弹性ポリマーは、ポリジメチルシロキサン、ミメチルシクロシロキサン、ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン、非硬化ポリブタジエン、低レベルのペロキシド、酸化亜鉛、10phr未満の亜鉛ジアクリレートまたは、-不飽和カルボン酸により軽度に硬化されたポリブタジエン、ポリビニルアルコール、アクリル酸プラスチゾル、アクリル酸オルガノゾル、炭化水素ベースのゲル、スルホン化アイオノマー、ブチルゴムアイオノマー、イオン化架橋ポリアクリルアミドゲル、微孔高速反応ゲル、熱弾性エラストマーゲル、またはこれらのブレンドである。さらに、アイオノマー、メタローセンポリマー、ポリカーボネート/ポリエステルブレンド、ポリビニリデンフロライド(PVDF)例えばKynar(商標)、フルオロエラストマー例えばViton(商標)、シリコーンウレタンおよび尿素を含む熱可塑性ウレタンをラテックスに組みこんでも良い。

【0034】

この発明の他の側面によれば、速度減少層に適切なポリマーは、米国公開特許出願2003/0069082に開示されるポリスルフィドゴムを含み、その内容は参照してここに組み入れる。ポリスルフィドゴムはゴルフクラブからの衝突エネルギーを発散させて、ボールの推進に利用できるリバウンドエネルギーを減衰させる。ポリスルフィドゴムは典型的には、(i)粉碎可能、押し出し可能な熱可塑性特性を発現する固体エラストマー、(ii)高分子ポリマーの溶媒中の分散、または(iii)液体ポリマーの3つの形態で入手できる。

【0035】

ポリスルフィドゴムを製造するための化学組成物および反応は周知であり、米国特許第2195380号、同第2466963号、および同3243403号、その他に十分に説明されている。これら特許の開示内容は参照してここに組み入れる。一般に、ポリスルフィドゴムは、多官能性の有機化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属のスルフィド溶液と反応させ、繰り返し単位RSSを有する高分子量のポリマーを形成して準備される合成ポリマーであり、ここで、Rは典型的には二価の有機ラジカルであり、SSは有機ラジカルを相互結合するジスルフィド結合である。ポリスルフィドの特性を改善するため、二官能性および三官能性の有機化合物の混合物が典型的には採用される。有機ラジカ

10

20

30

40

50

ルは典型的には、脂肪族ハロゲン化合物、例えば、エチレンジクロライドおよびその同族体のようなアルキレンクロライド、またはビス・ベータ・クロロエチルエーテルおよびバイオ・ベータ・クロロエチルホルマールのような酸素含有脂肪族ジクロライドである。

【0036】

液体ポリスルフィドゴムの例は、ビス・ベータ・クロロエチルホルマールから準備されたものを含み、基本的には、(S - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - S)基の繰り返しからなり、末端に遊離メルカプトを有し、これにより液体が硬化される。典型的には、小さな割合でトリクロロプロパンがビス・ベータ・クロロエチルホルマールに混入され架橋を形成する。適切な硬化剤は酸化剤、例えば、酸化亜鉛、酸化鉛、または、963特許に開示されている硬化剤である。他の非毒性の硬化剤は米国特許第3046248号に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。改質剤、例えば、硬化遅延剤、硬化促進剤、顔料、フィラーを組成物に組み込んでもよい。適切な硬化剤および改質剤を選択して室温で硬化するようになる。他方、より高温での硬化により全体の硬化時間を削減できる。また、ジブチル錫酸化物を硬化剤として用いる場合には、酸の存在の下で硬化が促進でき、アルカリの環境で遅延させることができる。他方、他の硬化剤を用いたときには、酸の環境下で硬化が遅延され、アルカリの環境下で硬化が促進されるかもしれない。典型的には、液体ベースのポリマーと硬化剤は使用の直前に混合される。無水条件化では液体ベースポリマーと硬化剤とを事前に混合しておくことができ、使用の直前に、事前混合した環境に水を加えて、ポリマーを硬化する。

【0037】

液体ポリスルフィドポリマーは、単一成分またはワンパート安定の吸湿性液体ポリマーとしても入手でき、これは硬化剤や水を必要とすることなく、周囲球忌中の湿気に接して硬化する。このようなワンパート液体ポリマーの例は、液体ポリアルキレンポリスルフィドポリマーである。そのような液体中に休止状態の硬化剤が分散され、これが湿気の存在で活性化され、また、水溶性の融解性促進剤も分散され、周りから湿気を集め吸収する。このようなワンパート硬化可能なポリマーは米国特許第3225017号に開示され、その開示内容は参照してここに組み入れる。ワンパート硬化可能なポリマーは当初乾燥させられた湿気を除去させていてもよい。代替的には、単一の添加物が、乾燥、溶融性、休止状態の硬化および促進剤であり、これが分散され、ポリマーを乾燥させ、湿気に露出されたときに、ポリマーを硬化させてもよい。ワンパート硬化可能なポリマーに適した硬化剤は、有機酸化剤、例えば、ジニトロベンゼン、および、無機酸化剤、例えば、アルカリ金属およびアルカリ金属の塩の過酸化物（例えば、過酸化ナトリウム、過酸化ナトリウムピロリン酸塩、過酸化ナトリウム炭酸塩、ナトリウム過ホウ酸塩）、アルカリ土類金属の過酸化物（例えば、過酸化カルシウムおよび過酸化バリウム）、およびその他の金属過酸化物、例えば過酸化亜鉛および二酸化マンガン、および酸化剤（例えば重クロム酸アンモニウム）である。

【0038】

付加的な硬化剤または触媒を伴い、または伴わずに、環境の湿気により室温で硬化可能な液体ポリスルフィドの他の例は、イソシアネート末端ポリスルフィドポリマーであり、米国特許第3386963号に開示されている。イソシアネート末端ポリスルフィドポリマーの他の例は、米国特許第6322650号に開示されている。室温で比較的速く（約70～75°Fで1時間）硬化可能な液体ポリスルフィドポリマーの例は米国特許第3637574号に開示されている。これらの内容は参照してここに組み入れる。

【0039】

固体形態において、ポリスルフィドゴムは、硬化または加硫ゴムであり、圧力下および上昇した温度で流体となることができ、しかも、冷却時に流れる前の物理的な特性を実質的に回復するものである。固体ポリマーを加熱して流動状態にするとき、ポリスルフィドゴムは押し出し可能になり、また型にいれてゴルフボール用の層に形成できる。

【0040】

固体の押しだし可能で成型可能なポリスルフィドゴムは米国特許第4263078号お

10

20

30

40

50

および同第4190625号、その他に開示されている。'625特許は、押し出し可能な成型可能な熱可塑性、弾性ポリスルフィドゴムを開示している。このポリスルフィドゴムは、酸化亜鉛により硬化されるヒドロキシル末端ゴムである。これは、結合単位当たり平均で少なくとも約1.8この硫黄原子を有し、アルカリ金属水酸化物により触媒作用を受ける。触媒は、加熱時に軟化を促進し、冷却時に加熱前の特性を回復するのを助長する。ポリスルフィドの押し出しは、他の熱可塑性エラストマーを押し出すのに適した標準的な機具を用いて実現できる。

【0041】

他の例では、固体ポリスルフィドゴムは低次のアルキル錫酸化物、例えば、ジ-n-ブチル錫酸化物により硬化され、'425特許に開示されるホット印可過程で使用される。この具体的なポリスルフィドゴムは、チオール末端であり、低次のアルキル錫酸化物により100°Cから300°Cの間の温度で硬化され、固体熱可塑性エラストマーとなり、これは加熱により軟化され、成型または射出成型されて速度減少層となる。

【0042】

他の適切な固体ポリスルフィドゴムは、酸化亜鉛と、2-メルカプトベンゾチアゾール、低次のアルキルジチオカルバメートおよびアルキルチウラムポリスルフィドから選択された化合物を含む硫黄とにより、約200°Fから約390°Fの温度で硬化されるチオール末端液体ポリスルフィドポリマーをベースとしている。組成物の流動性を改選する添加剤、例えば、スチレンおよびアルキレンのコポリマー、有機または無機の強化纖維材料、フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、抗酸化剤、熱安定化剤、ポリアルキレンポリマー、油ゴム、テルペン樹脂、テルペン樹脂エステル、ベンゾチアジルジスルフィドまたはジフェニルグアニジンを組成物に添加してもよい。有利なことに、このポリスルフィドゴムは、基体を湿潤させる良好な能力があり、冷却時そのような基体と良好な結合を実現する。

【0043】

ポリスルフィドゴムは、溶媒、例えば、脂肪族および芳香族炭水化物、エステル、ケトン、およびアルコールその他に溶解させても入手できる。溶媒は典型的には液体ポリスルフィドの粘度を減少させて、当該ポリスルフィドをゴルフボール表面に薄膜の速度減少層として塗布するのに用いられる。溶媒は、コアのサブアッセンブリ表面にカバーを成型するまえに、蒸発させ、または、その他の手法で除去する。溶媒ベースのポリスルフィドゴムの利点は、速度減少層を浸漬または噴霧により形成でき、また、複数の成分の正確な混合が不要であるという点である。

【0044】

この発明の他の側面によれば、速度減少層に適したポリマーは、米国公開特許出願2003/0069085に開示されているブチルゴムであり、その内容は参考してここに組み入れる。ブチルゴムは、ゴルフクラブからの衝撃力を分散してボールの推進に利用できるリバウンドエネルギーを減衰させることができる他の好ましい材料である。例えば、Bashore弾性計で測定したブチルゴムの弾力性は、18%から25%の範囲であり、これに対してシス-ポリブタジエンゴムのそれは適切な架橋剤を用いて架橋した場合85%から90%の範囲である。

【0045】

ブチルゴム(IIR)はイソブチレンおよびイソブレンの弾性コポリマーである。ブチルゴムの詳細な検討は米国特許第3642356号および同第3099644号に与えられ、参考してここに組み入れる。ブチルゴムは非晶質の無極性ポリマーであり、良好な酸化力および熱安定性、良好な恒久的な柔軟性および高い湿気および気体耐性がある。一般に、ブチルゴムは約70重量%から99.5重量%の、約4から7個のカーボン原子を伴うイソオレフィン、すなわちイソブチレンと、約0.5重量%から30重量%の、約4から14の炭素原子を伴う共役マルチオレフィン、すなわちイソブレンとのコポリマーである。結果として得られるコポリマーは約85重量%から約99.8%の結合イソオレフィンと0.2重量%から15重量%の結合マルチオレフィンとを含む。商業的に入手可能な

10

20

30

40

50

ブチルゴム、例えば、ExxonMobil Chemical Companyが製造するものは、典型的には、約2.5モル%のイソブレンを含む。ブチルゴムの分子量は、一般に、約20000から約500000である。適切なブチルゴムはUnited Coatings社からも商標名Elastron 858の下で入手できる。Elastron 858は不揮発性の炭化水素溶媒中の溶液として塗布されるブチルゴムコーティングであり、典型的には対象物または表面に噴霧または浸漬処理し、酸化亜鉛を架橋剤として含む。

【0046】

ブチルゴムはハロゲン化の形態でも入手できる。ハロゲン化ブチルゴムは、不活性C₃-C₅炭化水素溶媒、例えばペンタン、ヘキサンまたはヘプタンを含む溶液中のブチルゴムを、ハロゲン気体に予め定められた時間だけ接触させてハロゲン化して準備して良く、こうしてハロゲン化ブチルゴムおよびハロゲン化合物が形成される。ハロゲン化ブチルゴムまたはハロブチルゴムは3%までの反応性臭素を有するプロモブチルゴム、および3%までの反応性塩素を有するクロロブチルゴムを含む。ハロゲン化ブチルゴムはExxonMobil Chemical Companyからの入手可能である。

【0047】

ブチルゴムはスルホン化形態でも入手可能であり、例えば'728特許および米国特許第4229337号に開示されているものである。一般に、粘性平均分子量が約50000から85000でモル%不飽和が約3%から約4%であるブチルゴムは、三酸化硫黄(SO₃)ドナーを、酸素、窒素または燐を含むリュイス(Lewis)塩基とともに含むスルホン化剤によりスルホン化してよい。リュイス塩基はSO₃ドナーの錯化剤として働く。SO₃ドナーは、入手可能なSO₃を含む化合物、例えば、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、硫酸および発煙硝酸(oleum)である。

【0048】

他の適切な速度減少ポリマーは、ブチルゴムにエチレンプロピレンジエンモノマーゴム(EPM)の環境および老化耐性を結合したエラストマーであり、これはExxonMobil Chemical CompanyからXXxpro(商標)として商業的に入手できる。より具体的には、これらのエラストマーは、イソブチレン(IB)およびp-メチルスチレン(PMS)のコポリマーから誘導した臭素化ポリマーである。臭素化がPMSメチル基に選択的に起こり、反応性のベンジル型臭素官能性(benzylic bromine)を提供する。他の適切な速度減少ポリマーはイソブリリン(イソブチレン)およびイソブレンのコポリマーであり、スチレンプロックコポリマー分岐剤を伴い製造処理性を改善している。

【0049】

他の適切なポリマーはポリイソブチレンである。ポリイソブチレンはホモポリマーであり、カチオン重合法により製造される。また、ExxonMobil Chemical社から商標名Vistane Xとしてポリイソブチレンの商業的に袖手可能なグレードは、鎖末端オレフィン結合のみを含む長い直鎖分子により構成される高次のパラフィン系炭化水素である。このようなエラストマーの利点は、小さなりバウンドエネルギーと化学反応または酸化に抵抗する化学不活性の組み合わせに由来する。ポリイソブチレンは粘性液体または半固体として入手でき、所定の炭化水素溶媒に溶かすことができる。

【0050】

ハロゲン化ブチルゴムは他のゴム、好ましくは、二重結合の加硫ゴムと、特別な混合比で、2段混練処理中でブレンドでき、その後硬化されてジエンゴムに対して接着性のよいゴムブレンドを生成する。このゴムブレンドは米国特許第6342567号において検討されている。'567特許の内容は参照してここに組み入れる。代替的には、上述した臭素化イソブチレン/p-メチルスチレンをハロゲン化ゴムに代えて用いても良い。他の適切なポリマーは、動的な硫化でき、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを有する熱可塑性エラストマーブレンドであり、これは米国特許第6062283号、同第6334919号および同第6346571号で検討されているものである。これら文献の内容も参

照してここに組み入れる。代替的には、米国特許第4239799号に開示されるように、ブチルゴムを塩化ビニリデンポリマー、すなわち、サランとブレンドしてもよい。'799特許の内容は参照してここに組み入れる。

【0051】

ブチルゴムは多くの種類の硬化剤により硬化できる。ゴルフボールの用途に好ましい硬化剤は、ブチルゴムについては硫黄、ハロゲン化ブチルゴムについては過酸化物硬化剤、好ましくは酸化亜鉛である。他の適切な硬化剤は、酸化アンチモン、酸化鉛、または過酸化鉛である。亜鉛ベースの硬化剤は適切な安全性表示がなされている場合に利用できる。ブチルゴムは液体から固体までの種々のグレードで、また不飽和の程度および分子量が異なるものを商業的に入手できる。

10

【0052】

ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴムは、ミリング、カレンダ処理、押し出し成型、射出成型、および圧縮成型、その他の手法で処理可能である。これら処理手法は、速度減少ポリマーの半硬化シートまたは半殻を生成でき、これをコアまたはコアサブアッセンブリの回りに包むことができる。速度減少層は高温で、典型的には約250°Fから450°Fの範囲の温度で、熱にあてて十分に硬化させる。

【0053】

この発明の他の側面によれば、他の適切な速度減少ポリマーは、ポリ(ビニルクロライド)すなわちPVCである。ポリ(ビニルクロライド)はビニルポリマーであり、塩化ビニルを重合して製造される。さらに、任意数のフィラー、添加物、纖維およびフレーク、例えば、雲母、雲母状酸化鉄、金属、セラミック、グラファイト、アルミニウム、またはより好ましくは、葉状アルミニウムを速度減少層に組みこんでも良い。代替的には、速度減少層が発泡ポリマー例えば上述した発泡可塑化ポリウレタンを有しても良い。

20

【0054】

好ましい実施例では、この発明に従うゴルフボールの直径は約1.68インチであり、その重量は約1.62オンスである。ボールはコアおよびカバーを具備し、それらの間に速度減少層を伴う。速度減少層は上述した適切なポリマーのいずれか、またはそのブレンドを有し、その厚さは少なくとも0.003インチ(上述したようにラテックスを用いた場合にはそれより小さい)であり、好ましくは約0.003インチから約0.040インチであり、より好ましくは、約0.005インチから約0.030インチであり、最も好ましくは、約0.005インチから約0.020インチである。

30

【0055】

例えば、直径が1.59インチで、ZDA反応性コエージェントおよび過酸化物架橋剤を伴う高シス-ポリブタジエンゴムからなる慣用的な高弾力性のコアからなる単一層ソリッドコアと、単一層アイオノマーカバーとを具備するゴルフボールの圧縮は約90であり、そのCORは約0.810である。上述の適切なポリマーから製造され厚さが0.020インチの速度減少層をコアおよびカバーの間に組みこみ、コアを1.55インチに減少させると、その結果のCORは0.805以下であり、好ましくは0.800以下である。

40

【0056】

速度減少層の硬度は任意で良いが、好ましくは、デュロメータの測定でショアCスケールで約5からショアDスケールで約80であり、より好ましくは、約10ショアCから約95ショアCである。この発明に従うゴルフボールのCORの範囲は約0.500から約0.845の範囲であり、より好ましくは、約0.600から約0.825の範囲であり、最も好ましくは、約0.650から約0.810である。

【0057】

アイオノマーの場合、23°Cの損失正接は1未満であり、好ましくは、0.1未満であり、さらによくは、0.01から0.09の範囲である。堅固な熱可塑性材料の場合、23°Cの損失正接は1未満であり、好ましくは、0.1未満であり、さらによくは、0.01から0.09の範囲である。

50

【0058】

硬度は、好ましくは、ASTM D2240に従って、ボタンまたはスラブの形状でショアDスケールで測定される。より好ましくは、ショアDスケールはポリマーの凹み硬度を測定する。ショアDが大きくなればなるほど、ポリマーの硬度が大きくなることを示す。圧縮は、測定対象のゴルフボールセンタ、ゴルフボールコア、またはゴルフボールにバネ荷重力を印可して、Attie Engineering Company製の手動機器（「Attieゲージ」）を用いて、測定される。この機器は、Federal Dial Gauge Model D81-Cを装備し、既知の荷重の下で較正バネを用いる。検査対象の面はこのバネに対して0.2インチ(5mm)の距離だけ力を受ける。バネが0.2インチだけ圧縮したら、圧縮は100と評価され、バネが0.1インチだけ圧縮したら圧縮値はゼロと評価される。より分かりやすく説明すると、柔らかい材料は、硬く縮まりにくい材料より、小さなAttieゲージ(測度)を有する。この装置で測定された圧縮はまたPGA圧縮とも呼ばれる。Attie圧縮すなわちPGA圧縮とRiehle圧縮との間のおおよその関係はつぎのようによく表すことができる。

(Attie圧縮すなわちPGA圧縮) = (160 - Riehle圧縮)

【0059】

この発明の他の側面によれば、上述した速度減少材料は、コアおよび/またはカバーに、単独で、または他のポリマーと組み合わせて採用しても良い。また、複数の速度減少層を単一のボールに設けても良い。さらに、速度減少層は成型可能でも不可能でもよく、熱可塑性でも熱硬化性でもよい。

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

ここに説明した発明の事例的な実施例はこの発明の好ましい実施例を満たすことは明らかであるが、種々の変更や他の実施例を当業者が想到できることを理解されたい。そのような変更の例は上述した数値の若干の変更を含む。したがって、上述の数値および特許請求の範囲の数値がそのような数値を含み、また上述した、また特許請求の範囲に記載した値に近似され、また非常に接近した値を含む。したがって、特許請求の範囲は、そのような変更や他の実施例をすべてカバーするように意図されており、この発明の精神およびスコープの範囲に入ると理解されたい。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ジェイ . サリバン

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

(72)発明者 ムラリ ラジャゴパラン

アメリカ合衆国、02748 マサチューセッツ州、サウス ダートマス、フラッグシップ ドライブ 11

【外國語明細書】

GOLF BALL WITH VELOCITY REDUCED LAYER

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This non-provisional patent application is a continuation-in-part of co-pending application entitled "Multi-layer Golf Ball" bearing serial no. 10/194,291; a continuation-in-part of co-pending application entitled "Golf Ball Comprising a Plasticized Polyurethane" bearing serial no. 10/741,987; a continuation-in-part of co-pending application entitled "Golf Ball with Vapor Barrier Layer and Method of Making Same" bearing serial no. 10/755,638; and a continuation-in-part of co-pending application entitled "Golf Ball with Vapor Barrier Layer and Method of Making Same" bearing serial no. 10/759,494. The disclosures of the parent cases are incorporated by reference in their entireties.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to golf balls, and more particularly, to a golf ball having a velocity-reduced layer.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Golf balls can generally be divided into two classes: solid and wound. Solid golf balls include single-layer, dual-layer (*i.e.*, solid core and a cover), and multi-layer (*i.e.*, solid core of one or more layers and/or a cover of one or more layers) golf balls. Wound golf balls typically include a solid, hollow, or fluid-filled center, surrounded by tensioned elastomeric thread, and a cover. Solid balls have traditionally been considered longer and more durable than wound balls, but lack the particular "feel" that is provided by the wound construction and typically preferred by accomplished golfers.

By altering ball construction and composition, manufacturers can vary a wide range of playing characteristics, such as resilience, durability, spin, and "feel," each of which can be optimized for various playing abilities. One golf ball component, in particular, that many manufacturers are continually looking to improve is the center or core. The core is the "engine" that influences how far the golf ball will travel when hit by a club head. Generally, golf ball cores and/or centers are constructed with a polybutadiene-based polymer composition. Compositions of this type are constantly being altered in an effort to provide a targeted or desired

coefficient of restitution (“CoR”), while at the same time often targeting a lower compression which, in turn, can lower the golf ball spin rate and/or provide better “feel.”

As recently reported in the press, due to the recent advances in golf ball compositions and dimple designs, some of the high performance golf balls may eventually exceed the maximum distance of 317 yards \pm 3yds, when impacted by a standard driver at 160 feet per second and at 10° angle as set forth by the United States Golf Association (USGA). (See “Golf Ball’s Historic Flight, New Product Is Hailed for Distance, Accuracy,” by L. Shapiro, The Washington Post at pp. D1, D4, March 22, 2001). As disclosed in U.S. Pat. No. 5,209,485, to reduce the distance that a golf ball would travel, inefficient dimple patterns and low resilient polymeric compositions are suggested. Low resilient compositions include a blend of a commonly used diene rubber, such as high cis-polybutadiene, and a low resilient halogenated butyl rubber. Inefficient dimple patterns include an octahedral pattern with a dimple free equator and a dimple coverage of less than 50%. As disclosed in the ‘485 patent, the resulting ball travels about 50 yards less than comparative balls and has a coefficient of restitution of about 0.200 less than the coefficient of restitution of comparative balls. The ‘485 patent theorizes that about 40% of the reduction in distance is attributable to the inefficient design, and about 60% is attributable to the low resilient ball composition. However, the art does not suggest a way to fine-tune the distance of high performance golf balls to adhere to the USGA limit.

However, there remains a need in the art to fine tune the distance that a golf ball would travel without affecting the other desired qualities, such as resilience, durability, spin, and “feel” of the golf ball.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a high performance golf ball that has a selectively reduced CoR with controlled weight, compression and spin rates.

Golf balls in accordance with the present invention comprise comprises a core, a cover and a velocity-reduced layer disposed therebetween, wherein the velocity-reduced layer reduces the coefficient of restitution of the ball by at least 0.005, and wherein the velocity-reduced layer has a loss tangent in the range of 0.01 to 100 at frequency less than 100 Hz.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The distance that a golf ball would travel upon impact by a golf club is a function of the coefficient of restitution (CoR) and the aerodynamic characteristics of the ball, among other things. The CoR is defined as the ratio of the relative velocity of two colliding objects after the collision to the relative velocity of the two colliding objects prior to the collision. For golf balls, the CoR has been approximated as a ratio of the velocity of the golf ball after impact to the velocity of the golf ball prior to impact, and it varies from 0 to 1.0. A CoR value of 1.0 is equivalent to a perfectly elastic collision, and a CoR value of 0.0 is equivalent to a perfectly inelastic collision. The CoR is related to the initial velocity of the ball, which must not exceed 250 ± 5 ft/s, which is the maximum limit set forth by the USGA. Hence, the CoR of golf balls are maximized and controlled, so that the initial velocity of the ball does not exceed the USGA limit.

The CoR of the golf ball is affected by a number of factors including the composition of the core and the composition of the cover. The core may be single layer core or multi-layer core. It may also be solid or fluid filled. It may also be wound or foamed, or it may contain fillers. On the other hand, the cover may also be single layer cover or multi-layer cover. The cover may be thin or thick. The cover may have a high hardness or low hardness to control the spin and feel of the ball. The cover may comprise a thermoplastic or a thermoset material, or both. Compositions and dimensions of the cover and the core have been fully discussed in the four co-pending parent patent applications and also in the art, such as United States Pat. Nos. 6,419,535, 6,152,834, 5,919,100, 5,885,172, 5,783,293, 5,692,974, and PCT publication nos. WO 00/29129 and WO 00/23519, among many others. Any of the above factors can contribute to the CoR of the ball.

In accordance with one aspect of the present invention, the inventive golf ball comprises a velocity-reduced layer, positioned preferably between the core and the cover. It may also be a part of the core or a part of the cover. Preferably, it is sized and dimensioned so that the reduction in CoR is incremental and selective. Additionally, it is preferred that the velocity-reduced layer reduces the CoR of the ball by at least 0.005 less than the CoR of a golf ball without such velocity-reduced layer, when the volume of the velocity-reduced layer would be occupied by the core.

A preferred material for the velocity-reduced layer is a visco-elastic polymer. Visco-elastic polymer is a polymer that exhibits properties of both liquids, *i.e.*, viscous flow, and solids,

i.e., elasticity. Visco-elasticity depends on temperature, time duration or frequency of the applied force, *e.g.*, shear forces or impact forces, and strain. A well-known example of a visco-elastic material is Silly Putty® (*see* U.S. Pat. No. 2,541,851), which is a dimethyl silicone treated with a compound of boron and then heated. Silly Putty® behaves like an elastic solid in reaction to a short-time stress, *e.g.*, bouncing like a ball, and behaves like a viscous liquid in reaction to long-duration lower stress, *e.g.*, flowing like a liquid if left on a table top. These visco-elastic properties also vary depending on the temperature of the polymer.

Another desirable property of visco-elastic polymer is that it converts some of the mechanical energy from the impact force to a small amount of heat, thereby partially dissipating the energy that would otherwise be available to propel the golf ball. Hence, visco-elastic polymer is a preferred material in accordance with the present invention. More preferably, suitable visco-elastic polymers should exhibit visco-elasticity in the range of ambient temperatures from about 40 °F to about 120 °F.

An example of a suitable visco-elastic polymer is a thermoset, polyether-based, polyurethane material, commercially available as Sorbothane® from Sorbothane, Inc., in Kent, Ohio. This thermoset polyurethane is available with very low hardness, *e.g.*, less than 20 on a Shore A durometer scale (or about 70 on Shore 00 scale), and more preferably less than 40 Shore A. A typical characteristic of this material is that it has low resilience in a rebound test, in accordance with ASTM D2632 92 which has been modified to account for the tackiness of the polymer, and therefore would have a low CoR value when incorporated on to a golf ball. Additionally, thermoplastic polyurethane also exhibits visco-elasticity in the relevant temperature range, and therefore is also suitable for the velocity-reduced layer. Polyurea, which has properties similar to polyurethane, is another suitable polymer.

Generally the visco-elasticity is expressed as a damping coefficient, which indicates whether the material will bounce back or return the energy to the system. For example, a visco-elastic polymer with a high damping coefficient attenuates more of the force applied to it and has a low resilience. As stated above, the attenuated force is converted into a small amount of heat. The damping coefficient can also be expressed as a loss tangent ($\tan \delta$), which is a dimensionless term and is a measure of the ratio of energy loss to energy stored in a cyclic deformation, *i.e.*, $\tan \delta = G''/G'$. Higher value of the damping coefficient corresponds to higher absorption of the

impact force for materials that are damping in nature. Exemplary properties of a visco-elastic polymer, *i.e.*, Sorbothane® polyurethane, are listed below:

	Durometer Hardness		
	30 Shore 00 (<5 Shore A)	50 Shore 00 (10-15 Shore A)	70 Shore 00 (20 Shore A)
Resilience (Rebound Height Test) ASTM D2632 92	16%	18%	25%
Tangent of Delta at 5 Hertz	0.30	0.56	0.56
Tangent of Delta at 15 Hertz	0.38	0.58	0.60
Tangent of Delta at 30 Hertz	0.45	0.57	0.59
Tangent of Delta at 50 Hertz	0.35	0.50	0.55

The loss tangent values are typically expressed at a particular frequency, since a popular usage of visco-elastic polymer is to absorb and attenuate vibration energy. In terms of its application to golf ball design, the most applicable tangent of delta values would be the ones at the lower frequency.

While there is no known direct correlation between the resilience of a polymeric compound, which is related to CoR, and its loss tangent, it is observed that a material with a low resilience would typically have a high loss tangent or damping coefficient at a given frequency and % strain at a certain temperature value. Hence, polymeric compounds with low resilience are also suitable for the velocity-reduced layer, some of which may also have visco-elastic properties in the preferred temperature range. Dynamic mechanical measurements on plastics can be conducted under ASTM D4092-89 and D4065-95 standards.

In accordance with one aspect of the present invention, the velocity-reduced layer preferably comprises a visco-elastic material with a loss tangent value at room temperature (or in their segmental motion relaxation including its glass transition temperature) from about 0.01 to about 100 at a frequency less than 100 Hz and at about 23°C, and more preferably from about 0.05 to about 10 and most preferably from about 0.1 to about 10. In accordance with another aspect of the invention, suitable materials for the velocity-reduced layer include polymers with low resilience, such as those in the material CoR range of about 0.3 to about 0.7, and more preferably from about 0.4 to about 0.65 and most preferably from about 0.45 to about 0.6. As

used herein material CoR is the measured resilience or CoR of a solid sphere made from said material.

In accordance with another aspect of the present invention, the velocity-reduced layer preferably comprises thermoplastic or thermoset resins that have a loss tangent at -20°C from about 0.05 to 0.50. Suitable thermoplastic resins include, but are not limited to, polyamide, polyurethane, polyester, polyolefin, polystyrene and ionomer resins, and thermosetting resins include but are not limited to, epoxy, polyurethane, polyimide, polyurea and phenol resins. Two or more of these resins can be used in combination. Fillers, colorants, dispersants, anti-aging agents, high density fillers and other additives can be added to the resins. Such resins are disclosed in U.S. Pat. No. 6,843,734 B2 as outermost cover materials used to increase the ball's spin rate. These materials or polymers are usable herein as a velocity reducing intermediate layer. The '734 patent is incorporated herein by reference in its entirety.

Other suitable materials for velocity-reduced layer include those disclosed in U.S. Pat. No. 6,578,836 B2, specifically from col. 2, line 58 to col. 4, line 6. Additionally, materials used to dampen vibrations in vehicles can also be used as the velocity-reducing layer. *See, e.g.*, U.S. Pat. No. 6,719,108 B2. The '836 and '108 patents are incorporated herein in their entireties.

Exemplary suitable velocity reduced materials disclosed in the '836 patent include diene type rubber and hydrogenated forms thereof such as NR, IR, epoxidated natural rubber, SBR, BR (high cis BR and low cis BR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), hydrogenated NBR, hydrogenated SBR; olefin type rubber such as ethylenepropylene rubber (EPDM, EPM), maleic acid modified ethylenepropylene rubber (M-EPM), butyl rubber (IIR), a copolymer of isobutylene and aromatic vinyl or diene type monomer, acrylic rubber (ACM); halogen containing rubber such as Br-IIR, Cl-IIR, bromide of a isobutylene paramethyl styrene copolymer (Br-IPMS), chloroprene rubber (CR), hydrene rubber (CHR), chloro-sulfonated polyethylene (CSM), chlorinated polyethylene (CM), maleic acid modified chlorinated polyethylene (M-CM); silicone rubber such as methylvinyl silicone rubber, dimethyl silicone rubber, methylphenyl vinyl silicone rubber; sulfur containing rubber such as polysulfide rubber; fluorine rubber such as vinylidene fluoride type rubber, fluorine containing vinyl ether type rubber, tetrafluoroethylene-propylene type rubber, fluorine containing silicone type rubber, fluorine containing phosphazene type rubber; urethane rubber, epichlorohydrin rubber, and the like. These rubber compositions may be composed of only one kind or a mixture of two or more

kinds of these components. Further, an ordinary vulcanizing agent or a cross-linking agent, a vulcanization accelerator or a cross-linking accelerator, various kinds of oil, an antioxidant, a filler, a softener and various types of other compounding agents generally mixed in the rubber can be mixed with the rubber composition.

Exemplary suitable thermoplastic resins include polyolefin type resin, polyamide type resin, polyester type resin, polyether type resin, polynitrile type resin, polymethacrylate type resin, polyvinyl type resin, cellulose type resin, fluorine type resin, imide type resin, and the like.

Suitable polyolefin resins include isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene, ethylenepropylene copolymer resin, and the like. Suitable polyamide resins include Nylon 6 (N6), Nylon 66 (N66), Nylon 46 (N46), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 610 (N610), Nylon 612 (N612), Nylon 6/66 Copolymer (N6/66), Nylon 6/66/610 Copolymer (N6/66/610), Nylon MXD 6 (MXD 6), Nylon 6T, Nylon 6/6T Copolymer, Nylon 66/PP Copolymer, Nylon 66/PPS Copolymer, a polyamide elastomer, and the like. Suitable polyester resins include polybutylene terephthalate (PBT), polyethylene terephthalate (PET), polyethylene isophthalate(PEI), a polyester elastomer, a PET/PEI copolymer, polyarylate (PAR), polybutylene naphthalate (PBN), liquid crystal polyester, a polyoxy-alkylene diimide dioic acid/polybutylene terephthalate copolymer, and the like. Suitable polyether resins include polyacetal (POM), polyphenylene oxide (PPO), polysulfone (PSF), polyether ether ketone (PEEK), and the like. Suitable polynitrile resins include polyacrylonitrile (PAN), polymethacrylonitrile, an acrylonitrile/styrene copolymer (AS), a methacrylonitrile/styrene copolymer, a methacrylonitrile/styrene/butadiene copolymer, and the like. As specific examples of the polymethacrylate resin, followings are enumerated: polymethyl methacrylate (PMMA), polyethyl methacrylate, and the like. Suitable polyvinyl resins include vinyl acetate (EVA), polyvinyl alcohol (PVA), a vinyl alcohol/ethylene copolymer (EVOH), polyvinylidene chloride (PVDC), polyvinyl chloride (PVC), a vinyl chloride/vinylidene chloride copolymer, a vinylidene chloride/methyl acrylate copolymer, and the like. Suitable cellulose resins include cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, and the like. Suitable fluorine resins include polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl fluoride (PVF), polychlorofluoroethylene (PCTFE), tetrafluoroethylene/ethylene copolymer (ETFE), and the like. Suitable imide resins include aromatic polyimide (PI) and the like.

In one embodiment, the velocity reduced layer is a rubbery, elastomeric material having a hardness from 10 Shore A to 50 Shore D, wherein the loss tangent at 23°C is at least is less than 100, preferably less than 10 and more preferably less than 5. In another embodiment, the velocity reduced layer is a thermoplastic rigid materials having a hardness range of 30 to 80 Shore D wherein the loss tangent at 23°C at least is less than 100, preferably less than 10 and most preferably less than 5.

In accordance with another aspect of the present invention, plasticizers are blended with polyurethane to provide higher flexibility, lower hardness and lower rebound resulting in increased energy absorption. Specifically, the increased energy absorption property of plasticized polyurethane is particularly suitable for the velocity-reduced layer of the present invention. Plasticized polyurethane is fully disclosed in commonly owned U.S. Pat. No. 6,849,675, which is incorporated herein by reference in its entirety. Plasticized polyurethane is the combination of polyurethane and plasticizer(s). Polyurethane is formed by conventional methods, such as forming a pre-polymer comprising a polyol and an isocyanate, followed by a curing agent. Plasticizer can be added at a variety of points prior to, during, or after formation of the urethane or blends thereof. Plasticized polyurethane may be thermoplastic or thermosetting. Preferably, the amount of plasticizer in polyurethane is about 1 to 30 parts per hundred parts of dry polyurethane weight (phr), and more preferably from about 5 phr to about 25 phr.

The plasticizer is preferably selected from the group consisting of alkyl adipates, alkyl phthalates, alkyl azelates, alkyl benzoates, alkyl citrates, soy and linseed oils, and mixtures thereof. The preferred plasticizer is dialkyl phthalate. Alternatively, the plasticizer comprises C₃-C₁₀ dialkyl adipates, C₃-C₁₀ dialkyl phthalates, or acetyl tributyl citrate; or the plasticizer comprises dibutyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, diisopropyl adipate, dibutyl adipate, bis(2-ethylhexyl) adipate, acetyl tributyl citrate, or a mixture thereof.

In one embodiment, the plasticized polyurethane composition comprises a foamable polyurethane compound produced by the reaction of a polyol and toluene diisocyanate, an amount of a non-halogen containing foaming agent sufficient to produce foam from the polyurethane compound, and a non-halogen containing plasticizer selected from the group consisting of phthalate plasticizers and phosphate ester plasticizers. If the plasticized polyurethane is a non-halogen foaming agent, preferably the non-halogen containing foaming agent is water or a non-halogen containing gas. More preferably, the non-halogen containing

foaming agent is water. Most preferably, the non-halogen containing plasticizer is a phosphate ester.

In another embodiment, the phosphate ester comprises 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, isodecyl diphenyl phosphate, mixed dodecyl and tetradecyl diphenyl phosphate, trioctyl phosphate, tributyl phosphate, butylphenyl diphenyl phosphate, isopropylated triphenyl phosphate, or a mixture thereof. Preferably, the phosphate ester comprises 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate and isodecyl diphenyl phosphate. The phthalate plasticizer may comprise diisononyl phthalate, dihexyl phthalate, diheptyl phthalate, butyl octyl phthalate, linear dialkyl phthalate wherein the alkyl groups are independently carbon chains having from seven to eleven carbon atoms, and butyl cyclohexyl phthalate. Alternatively, the non-halogen containing plasticizer is an alkyl aryl phthalate.

In an alternative embodiment, the alkyl aryl phthalate comprises butyl benzyl phthalate, alkyl benzyl phthalate wherein said alkyl group has a carbon chain having from seven to nine carbon atoms, and texanol benzyl phthalate. Ideally, the composition further comprises synthetic polyisoprene, natural polyisoprene, polybutadiene, butyl rubber, polynorbornene, ethylene-propylene diene monomer rubber, or styrene-butadiene rubber, combined with high levels of oils, plasticizers, fillers, and mixtures thereof.

The plasticizer may also comprise phthalic acid esters; aliphatic dibasic acid esters; trimellitate esters; fatty acid esters; benzoic esters; aliphatic phosphates; aromatic phosphates; halogenated aliphatic phosphates; and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the plasticizer comprises a hydrophobic plasticizer. If so, the hydrophobic plasticizer comprises aromatic esters selected from the group consisting of dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, diheptyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) phthalate, dicyclohexyl phthalate, butyl lauryl phthalate, diisooctyl phthalate, butylcoconutalkyl phthalate, ditridecyl phthalate, dilauryl phthalate, diisodecyl phthalate, butylbenzyl phthalate, octyldecanoyle phthalate, dimethylglycol phthalate, ethylphthalyl ethylene glycolate, methylphthalyl ethylene glycolate, butylphthalyl ethylene glycolate, dinonyl phthalate, diheptyl phthalate, octyldecyl phthalate, ditridecyl phthalate, dicapryl phthalate, bis(3,5,5-trimethylhexyl) phthalate, isoctylisodecyl phthalate, bis(diethyleneglycolmonomethylether) phthalate, and benzphenol.

Alternatively, the hydrophobic plasticizer may comprise aliphatic esters selected from the group consisting of mono-, di-, or polyester of higher fatty acid having 8 or more carbons with

di-, tri-, or polyhydric alcohol, glycerin monostearate, glycerin 12-hydroxy stearate, glycerin distearate, diglycerin monostearate, tetraglycerin monostearate, glycerin monolaurate, diglycerin monolaurate, tetraglycerin monolaurate, polypropylene adipate, diisodecyl adipate, bis(2-methylhexyl) adipate, dicapryl adipate, diisooctyl adipate, octyldecyl adipate, isooctylisodecyl adipate, dibutyl fumarate, dioctylfumarate, triethyl citrate, acetyltriethyl citrate, tributyl citrate, and acetyltributyl citrate.

Still alternatively, the hydrophobic plasticizer may comprise phosphate esters selected from the group consisting of tricresyl phosphate, phenyldicresyl phosphate, xylenyldicresyl phosphate, cresyldixylenyl phosphate, triphenyl phosphate, tributyl phosphate, trichloroethyl phosphate, trioctyl phosphate, tributyl phosphate, trichloroethyl phosphate, trioctyl phosphate, triethyl phosphate, and arylalyl phosphate. The hydrophobic plasticizer may also include epoxy compounds selected from the group consisting of butylepoxy stearate, octylepoxy stearate, epoxybutyl oleate, epoxidized butyl oleate, epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, epoxidized alkyl oil, and epoxidized alkyl oil alcohol ester; and mixtures thereof.

In still another embodiment, the plasticizer is selected from the group consisting of alkyl adipates, alkyl phthalates, alkyl azelates, alkyl benzoates, alkyl citrates, similar soy and linseed oils, C₃-C₁₀ dialkyl adipates, C₃-C₁₀ dialkyl phthalates, acetyl tributyl citrate, dibutyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, diisopropyl adipate, dibutyl adipate, bis(2-ethylhexyl) adipate, acetyl tributyl citrate, phthalates, adipates, sebacates, azelates, trimellitates, glutarates, benzoates, alkyl alcohols, phosphates, and mixtures thereof.

In accordance with another aspect of the invention, suitable polymers for the velocity-reduced layer include the latex disclosed in U.S. application publication no. 2001/0005699, which is been incorporated by reference. The disclosed polymers include elastomer latex that preferably has a flexural modulus of less than 10,000 psi and more preferably less than 3,000 psi. A preferred elastomer latex is a thermosetting latex, such as low ammonia natural latex, pre-vulcanized natural latex, elastomer adhesives, synthetic latexes, acrylic esters, alkyd resins, or mixtures thereof. Latex possesses high tensile strength, good elasticity, low flexural modulus and a strong ability to form strong, coherent films or thin layers. Using the preferred latex, the velocity-reduced layer can be as thin as about 0.0005 inch to about 0.01 inch. The hardness of such layer is typically less than 90 Shore A or less. Such layer absorbs some of the impact force from the club and thereby reducing the force propelling the ball. This reference also discloses

other suitable visco-elastic polymers, which may be solid, semi-solid, gel, or gel like, and exhibit changing viscosity in response to shear forces, tensile forces and/or compressive strain. The disclosed visco-elastic polymers include polydimethyl siloxane, dimethyl cyclosiloxane, hydroxy-terminated polydimethyl siloxane, uncured polybutadiene, polybutadiene lightly cured with low levels of peroxide, zinc oxide and less than 10 phr of zinc diacrylate or another α, β -unsaturated carboxylic acid, polyvinyl alcohol, acrylic-plastisol, acrylic organosol, hydrocarbon based gel, sulfonated ionomer, butyl rubber ionomer, ionized cross-linked polyacrylamide gel, microporous fast-response gel, thermoelastomer elastomer gel, or blends thereof. Additionally, ionomers, metallocene polymers, polycarbonate/polyester blends, polyvinylidene fluoride (PVDF) such as Kynar®, fluoroelastomer such as Viton®, thermoplastic urethane including silicone-urethane and urea can be incorporated into the latex.

In accordance with another aspect of the invention, suitable polymers for the velocity-reduced layer include polysulfide rubber disclosed in U.S. application publication no. 2003/0069082, which is incorporated by reference. Polysulfide rubber dissipates the impact energy from the golf club to attenuate the rebound energy available for ball propulsion. Polysulfide rubber typically is available in three forms: (i) a millable, extrudable solid elastomer that exhibits thermoplastic properties, (ii) a dispersion of high molecular weight polymer in solvents, or (iii) a liquid polymer.

The chemical compositions and the reactions necessary to produce polysulfide rubber are well known and are fully described in United States Pat. Nos. 2,195,380, 2,466,963 and 3,243,403 among others. The disclosures of these patents are incorporated herein by reference in their entireties. In general, polysulfide rubbers are synthetic polymers prepared by reacting polyfunctional organic compounds with alkali metal or alkaline earth metal sulfide solutions to provide high molecular weight polymers having the recurring unit, RSS, wherein R is typically a divalent organic radical and SS is a disulfide linkage through which the organic radicals are interconnected. To improve the properties of the polysulfide polymers, a mixture of difunctional and trifunctional organic compounds is typically used. The trifunctional compound is present at a relatively small amount to produce a slightly cross-linked structure. The organic radicals typically include aliphatic halides, *e.g.*, alkylene chlorides, such as ethylene dichloride and its homologues, or oxygen-containing aliphatic dichloride such as bis-beta-chloroethyl ether and bio-beta-chloroethyl formal.

Examples of suitable liquid polysulfide rubbers include those prepared from bis-beta-chloroethyl formal and are essentially composed of recurring (S·CH₂·CH₂·O·CH₂·O·CH₂·CH₂·S) groups and have free mercapto terminals through which the liquid may be cured. Typically, a small percentage of trichloropropene is mixed with the bis-beta-chloroethyl formal to provide the cross-linking. Suitable curing agents include an oxidizing agent such as zinc peroxide, lead peroxide or the curing agents disclosed in the '963 patent. Other non-toxic curing agents are disclosed in U.S. Pat. No. 3,046,248, which is incorporated herein by reference. Modifying agents, such as cure-retarding agents, cure accelerating agents, pigments, fillers may be incorporated into the composition. By selecting the proper curing agents and modifying agents, cures at room temperature can be achieved. On the other hand, cures at elevated temperature can be used to reduce the overall curing time. Cures may also be accelerated in the presence of acid, and retarded under alkaline conditions, when dibutyl tin oxide is used as a curing agent. On the other hand, when other curing agents are used, cures may be retarded under acidic conditions and accelerated under alkaline conditions. Typically, the liquid base polymer and the curing agent(s) are mixed just prior to use. It is also possible to premix the liquid base polymer and the curing agent(s) under anhydrous conditions, and immediately before use water is added to the premixed condition to cure the polymer.

Liquid polysulfide polymers are also available in a single component or a one-part stable, hygroscopic liquid polymer that cures when it contacts moisture in atmospheric air without the need of curing agent(s) or water. Examples of such one-part liquid polymer include a liquid polyalkylene polysulfide polymer. Dispersed in such liquid are a dormant curing agent that is activated by the presence of moisture, and a water-soluble deliquescent accelerating agent adapted to attract and absorb moisture from the surrounding. Such one-part curable polymer is disclosed in U.S. Pat. No. 3,225,017, and the disclosure of this patent is hereby incorporated by reference in its entirety. The one-part curable polymer may be initially dried to remove moisture. Alternatively, the deliquescent accelerating agent may also be a desiccating agent to dry the polymer. Alternatively, a single additive can be desiccating, deliquescent, dormant curing and accelerating agent dispersed to dry the polymer and to cure the polymer when exposed to moisture. Suitable curing agents for the one-part curable polymers include organic oxidizing agents, such as dinitro benzene, and inorganic oxides, such as alkali metal and alkali metal salt peroxide (e.g., sodium peroxide, sodium pyrophosphate peroxide, sodium carbonate

peroxide and sodium perborate), the alkali earth metal peroxides (e.g., calcium peroxide and barium peroxide), and other metal peroxides such as zinc peroxide and manganese dioxide and oxidizing agents (e.g. ammonium dichromate).

Another example of a curable liquid polysulfide polymer at room temperature by atmospheric moisture with or without additional curing agents or catalysts is an isocyanate-terminated polysulfide polymer, disclosed in U.S. Pat. No. 3,386,963. Another example of an isocyanate-terminated liquid polysulfide polymer is disclosed in U.S. Pat. No. 6,322,650 B1. Another example of a liquid polysulfide polymer curable at room temperature relatively quickly (less than 1 hour at about 70-75°F) is disclosed in U.S. Pat. No. 3,637,574. These references are incorporated herein by reference.

In the solid form, polysulfide rubber is a cured or vulcanized rubber capable of flow under pressure and elevated temperature with substantial recovery of its preflow physical properties upon cooling. As the solid polymer is heated to a flowable state, the polysulfide rubber can be extruded or it can be cast into a mold to form a layer for the golf ball.

Examples of solid, extrudable and castable polysulfide rubbers are disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,263,078, 4,165,425 and 4,190,625 among others. The '625 patent discloses a thermoplastic, elastomeric polysulfide rubber that can be extruded or cast. This polysulfide rubber is a hydroxyl terminated rubber cured by a zinc oxide. It also has sulfur linkages averaging about at least 1.8 sulfur atoms per linkage unit and is catalyzed by an alkali metal hydroxide. The catalytic agent induces softening on heating and helps the elastomer to regain its pre-heating properties upon cooling. The extrusion of this polysulfide rubber is accomplished using standard equipment suitable for extruding other solid thermoplastic elastomers.

In another example, the solid polysulfide rubber is cured with lower alkyl tin oxide, such as di-n-butyl tin oxide, and used in hot applied processes as disclosed in the '425 patent. This particular polysulfide rubber is thiol terminated and cured with the lower alkyl tin oxide at temperatures between 100°C and 300°C to become a solid thermoplastic elastomer that can be softened by heating and then cast or injection molded into a velocity-reduced layer.

Another suitable solid polysulfide rubber is based on a thiol terminated liquid polysulfide polymer cured with zinc oxide and a sulfur containing compound selected from 2-mercaptopbenzothiazol, zinc lower alkyl dithiocarbamate and alkyl thiuram polysulfides at temperatures from about 200°F to about 390°F. Agents, which improve the flowing properties

of the composition, such as copolymers of styrene and alkylenes, organic or inorganic reinforcing fibrous materials, phenolic resins, coumarone-indene resins, antioxidants, heat stabilizers, polyalkylene polymers, factice, terpene resins, terpene resins esters, benzothiazyl disulfide or diphenyl guanidine, can also be added to the composition. Advantageously, this polysulfide rubber possesses a good ability to wet the substrate and forms good bonds with such substrate when cooled.

Polysulfide rubber is also available dissolved in a solvent, such as aliphatic and aromatic hydrocarbons, esters, ketones and alcohols, among others. Solvents are typically used to reduce the viscosity of liquid polysulfide to apply the polysulfide as a thin film of velocity-reduced layer on the golf ball. The solvent is allowed to evaporate or otherwise flashed before the cover is encased on the core sub-assembly. The advantages of a solvent-based polysulfide rubber are that velocity-reduced layer can be formed by dipping or spraying and that no precise mixing of the multiple components is required.

In accordance with another aspect of the invention, suitable polymers for the velocity-reduced layer include butyl rubber disclosed in U.S. application publication no. 2003/0069085, which is incorporated herein by reference. Butyl rubber is another preferred material with an ability to dissipate the impact energy from golf clubs to attenuate the rebound energy available for ball propulsion. For instance, the resilience of butyl rubber as measured on a Bashore resiliometer is in the range of 18% to 25%, as compared to cis-polybutadiene rubber, which is in the range of 85%-90% when they are cross-linked using appropriate cross-linking agents.

Butyl rubber (IIR) is an elastomeric copolymer of isobutylene and isoprene. Detailed discussions of butyl rubber are provided in United States Pat. Nos. 3,642,728, 2,356,128 and 3,099,644. The disclosures of these references are incorporated herein by reference in their entireties. Butyl rubber is an amorphous, non-polar polymer with good oxidative and thermal stability, good permanent flexibility and high moisture and gas resistance. Generally, butyl rubber includes copolymers of about 70% to 99.5% by weight of an isoolefin, which has about 4 to 7 carbon atoms, *e.g.*, isobutylene, and about 0.5% to 30% by weight of a conjugated multiolefin, which has about 4 to 14 carbon atoms, *e.g.*, isoprene. The resulting copolymer contains about 85% to about 99.8 % by weight of combined isoolefin and 0.2% to 15% of combined multiolefin. Commercially available butyl rubbers, such as those manufactured by ExxonMobil Chemical Company, typically have about 1 to 2.5 mole percent of isoprene. Butyl

rubbers generally have molecular weight of about 20,000 to about 500,000. Suitable butyl rubber is also available from United Coatings under the tradename Elastron™ 858. Elastron 858 is a butyl rubber coating applied as a solution in a volatile hydrocarbon solvent, which is typically sprayed or dipped on to an object or a surface, and contains lead peroxide as a crosslinking agent.

Butyl rubbers are also available in halogenated form. Halogenated butyl rubbers may be prepared by halogenating butyl rubber in a solution containing inert C3--C5 hydrocarbon solvent, such as pentane, hexane or heptane, and contacting this solution with a halogen gas for a predetermined amount of time, whereby halogenated butyl rubber and a hydrogen halide are formed. The halogenated butyl rubber copolymer may contain up to one halogen atom per double bond. Halogenated butyl rubbers or halobutyl rubbers include bromobutyl rubber, which may contain up to 3% reactive bromine, and chlorobutyl rubber, which may contain up to 3% reactive chlorine. Halogenated butyl rubbers are also available from ExxonMobil Chemical.

Butyl rubber is also available in sulfonated form, such as those disclosed in the '728 patent and in United States Pat. No. 4,229,337. Generally, butyl rubber having a viscosity average molecular weight in the range of about 5,000 to 85,000 and a mole percent unsaturation of about 3% to about 4% may be sulfonated with a sulfonating agent comprising a sulfur trioxide (SO₃) donor in combination with a Lewis base containing oxygen, nitrogen or phosphorus. The Lewis base serves as a complexing agent for the SO₃ donor. SO₃ donor includes compound containing available SO₃, such as chlorosulfonic acid, fluorosulfonic acid, sulfuric acid and oleum.

Other suitable velocity-reduced polymers include the elastomers that combine butyl rubbers with the environmental and aging resistance of ethylene propylene diene monomer rubbers (EPDM), commercially available as Exxpro™ from ExxonMobil Chemical. More specifically, these elastomers are brominated polymers derived from a copolymer of isobutylene (IB) and p-methylstyrene (PMS). Bromination selectively occurs on the PMS methyl group to provide a reactive benzylic bromine functionality. Another suitable velocity-reduced polymer is copolymer of isobulyline and isoprene with a styrene block copolymer branching agent to improve manufacturing processability.

Another suitable polymer is polyisobutylene. Polyisobutylene is a homopolymer, which is produced by cationic polymerization methods. Commercially available grades of

polyisobutylene, under the tradename VistanexTM also from ExxonMobil Chemical, are highly paraffinic hydrocarbon polymers composed on long straight chain molecules containing only chain-end olefinic bonds. An advantage of such elastomer is the combination of low rebound energy and chemical inertness to resist chemical or oxidative attacks. Polyisobutylene is available as a viscous liquid or semi-solids, and can be dissolved in certain hydrocarbon solvents.

Halogenated butyl rubber can be blended with a second rubber, preferably a double bond-vulcanizable rubber, in a specific mixing ratio in a two-step kneading process and then cured to form a rubber blend that has high adhesion to diene rubbers. This rubber blend is discussed in United States Pat. No. 6,342,567 B2. The '567 patent is hereby incorporated herein by reference. Alternatively, a brominated isobutylene/p-methylstyrene, discussed above, can be used in place of the halogenated rubber. Other suitable polymers include thermoplastic elastomer blends that may be dynamically vulcanized and comprise a butyl rubber or a halogenated butyl rubber, such as those discussed in United States Pat. Nos. 6,062,283, 6,334,919 B1 and 6,346,571 B1. These references are incorporated herein by reference. Alternatively, butyl rubber may be blended with a vinylidene chloride polymer, *i.e.*, saran, as disclosed in United States Pat. No. 4,239,799. The '799 patent is also incorporated herein by reference.

Butyl rubbers can be cured by a number of curing agents. Preferred curing agents for golf ball usage include sulphur for butyl rubber, and a peroxide curing agent, preferably zinc oxide, for halogenated butyl rubbers. Other suitable curing agents may include antimony oxide, lead oxide or lead peroxide. Lead based curing agents may be used when appropriate safety precautions are implemented. Butyl rubbers are commercially available in various grades from viscous liquid to solids with varying the degree of unsaturation and molecular weights.

Butyl rubber and halogenated butyl rubber can be processed by milling, calendering, extruding, injection molding and compression molding, among other techniques. These processing techniques can produce a semi-cured sheets or half-shelves of the velocity-reduced polymer, which can be wrapped around a core or a core subassembly. The velocity-reduced layer can be fully cured by exposure to heat at elevated temperatures typically in the range of about 250°F to 450°F

In accordance with another aspect of the invention, another suitable velocity-reduced polymer is poly(vinyl chloride) or PVC. Poly(vinyl chloride) is a vinyl polymer and produced

by polymerizing vinyl chloride. Additionally, any number of fillers, additives, fibers and flakes, such as mica, micaceous ion oxide, metal, ceramic, graphite, aluminum or more preferably leafing aluminum, can be incorporated into the velocity-reduced layer. Alternatively, the velocity-reduced layer may comprise a foamed polymer, such as the foamed plasticized polyurethane, discussed above.

In a preferred embodiment, a golf ball in accordance with the present invention has a diameter of about 1.68 inches and weighs about 1.62 ounces. The ball comprises a core and a cover with a velocity-reduced layer disposed therebetween. The velocity-reduced layer comprises any of the suitable polymers described above, or a blend thereof, and has a thickness of at least 0.003 inch (or less if latex is used, as discussed above), and preferably from about 0.003 inch to about 0.040 inch, more preferably from about 0.005 inch to about 0.030 inch and most preferably from about 0.005 inch to about 0.020 inch.

For example, a golf ball with a single-layer solid core of 1.59 inch in diameter and made from a conventional high resilience core of high cis-polybutadiene rubber with ZDA reactive co-agent and peroxide cross-linking agent with a single layer ionomer cover has a compression of about 90 and a CoR of about 0.810. When a velocity-reduced layer of about 0.020 inch thick made from the suitable polymers disclosed herein is incorporated between the core and the cover, and the core is reduced to about 1.55 inch, the resulting CoR is no greater than 0.805 and preferably no greater than 0.800.

The velocity-reduced layer may have any hardness, but preferably has a durometer measurements from about 5 on Shore C scale to about 80 on Shore D scale, more preferably from about 10 Shore C to about 95 Shore C. The golf ball in accordance with the invention has CoR in the range from about 0.500 to about 0.845, more preferably from about 0.600 to about 0.825 and most preferably from about 0.650 to about 0.810.

In the case of ionomers, the loss tangent at 23 deg. C is less than 1, preferably less than 0.1, and more preferably in the range of 0.01 to 0.09. In the case of rigid thermoplastic materials, the loss tangent at 23 deg. C is less than 1, preferably less than 0.1 and more preferably in the range of 0.01 to 0.09.

Hardness is preferably measured pursuant to ASTM D-2240 in either button or slab form on the Shore D scale. More specifically, Shore D scale measures the indentation hardness of a polymer. The higher Shore D value indicates higher hardness of the polymer. Compression is

measured by applying a spring-loaded force to the golf ball center, golf ball core or the golf ball to be examined, with a manual instrument (an “Atti gauge”) manufactured by the Atti Engineering Company of Union City, New Jersey. This machine, equipped with a Federal Dial Gauge, Model D81-C, employs a calibrated spring under a known load. The sphere to be tested is forced a distance of 0.2 inch (5 mm) against this spring. If the spring, in turn, compresses 0.2 inch, the compression is rated at 100; if the spring compresses 0.1 inch, the compression value is rated as 0. Thus more compressible, softer materials will have lower Atti gauge values than harder, less compressible materials. Compression measured with this instrument is also referred to as PGA compression. The approximate relationship that exists between Atti or PGA compression and Riehle compression can be expressed as:

$$(\text{Atti or PGA compression}) = (160 \cdot \text{Riehle Compression}).$$

According to other aspects of the present invention, the velocity reduced materials discussed above can be used in the core and/or the cover, either alone or in combination with other polymers. Also, more than one velocity reduced layers can be provided on a single ball. Furthermore, the velocity reduced layer(s) can be castable or non-castable, thermoplastic or thermoset.

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

Notwithstanding that the numerical ranges and parameters setting forth the broad scope of the invention are approximations, the numerical values set forth in the specific examples are reported as precisely as possible. Any numerical value, however, inherently contain certain errors necessarily resulting from the standard deviation found in their respective testing

measurements. Furthermore, when numerical ranges of varying scope are set forth herein, it is contemplated that any combination of these values inclusive of the recited values may be used.

While various descriptions of the present invention are described above, it is understood that the various features of the embodiments of the present invention shown herein can be used singly or in combination thereof. For example, the dimple depth may be the same for all the dimples. Alternatively, the dimple depth may vary throughout the golf ball. The dimple depth may also be shallow to raise the trajectory of the ball's flight, or deep to lower the ball's trajectory. This invention is also not to be limited to the specifically preferred embodiments depicted therein.

1. A golf ball comprising a core, a cover and a velocity-reduced layer disposed therebetween, wherein the velocity-reduced layer reduces the coefficient of restitution of the ball by at least 0.005, and wherein the velocity-reduced layer has a loss tangent in the range of 0.01 to 100 at frequency of about 100 Hz.
2. The golf ball of claim 1, wherein the velocity-reduced layer comprises a polyurethane or polyurea having a material hardness of less than 40 Shore A.
3. The golf ball of claim 1, wherein the velocity-reduced layer comprises a polyurethane or polyurea having a material hardness less than about 20 Shore A.
4. The golf ball of claim 1, wherein the loss tangent is in the range of 0.05 to 50.
5. The golf ball of claim 4, wherein the loss tangent is in the range of 0.1 to 10.
6. The golf ball of claim 1, wherein the velocity-reduced layer has a material coefficient of restitution of 0.3 to 0.7.
7. The golf ball of claim 6, wherein the material coefficient of restitution is in the range of 0.4 to 0.65.
8. The golf ball of claim 7, wherein the material coefficient of restitution is in the range of 0.45 to 0.6.
9. The golf ball of claim 1, wherein the velocity-reduced layer comprises plasticized polyurethane.
10. The golf ball of claim 9, wherein the plasticized polyurethane is foamable.

11. The golf ball of claim 1, wherein the velocity-reduced layer comprises latex.
12. The golf ball of claim 11, wherein the latex has a flexural modulus of less than 10,000 psi.
13. The golf ball of claim 12, wherein the latex has a flexural modulus of less than 3,000 psi.
14. The golf ball of claim 11, wherein the latex has a material hardness of less than 90 Shore A.
15. A golf ball comprising a core, a cover and a velocity-reduced layer disposed therebetween, wherein the velocity-reduced layer reduces the coefficient of restitution of the ball by at least 0.005, and wherein the velocity-reduced layer comprises a rubbery elastomeric material having a hardness from 10 Shore A to 50 Shore D wherein the loss tangent at 23°C and a frequency of about 100 Hz is less than 100.
16. The golf ball of claim 15 wherein the loss tangent is less than 10.
17. The golf ball of claim 15, wherein the loss tangent is less than 5.
18. A golf ball comprising a core, a cover and a velocity-reduced layer disposed therebetween, wherein the velocity-reduced layer reduces the coefficient of restitution of the ball by at least 0.005, and wherein the velocity-reduced layer comprises a thermoplastic rigid materials having a hardness from 30 to 80 Shore D, wherein the loss tangent at 23°C and a frequency of about 100 Hz is less than 100.
19. The golf ball of claim 18, wherein the loss tangent is less than 10.
20. The golf ball of claim 18, wherein the loss tangent is less than 5.

Disclosed herein is a golf ball comprising a core, a cover and a velocity-reduced layer disposed therebetween, wherein the velocity-reduced layer reduces the coefficient of restitution of the ball by at least 0.005, and wherein the velocity-reduced layer has a loss tangent in the range of 0.01 to 100 at frequency less than 100 Hz.

2. Representative Drawing
なし