

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4155604号
(P4155604)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int. Cl.		F I	
A 6 3 B 37/00	(2006.01)	A 6 3 B 37/00	L
A 6 3 B 37/04	(2006.01)	A 6 3 B 37/04	
A 6 3 B 37/12	(2006.01)	A 6 3 B 37/12	

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平10-541880
(86) (22) 出願日	平成10年3月27日(1998.3.27)
(65) 公表番号	特表2002-514953(P2002-514953A)
(43) 公表日	平成14年5月21日(2002.5.21)
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/006179
(87) 国際公開番号	W01998/043708
(87) 国際公開日	平成10年10月8日(1998.10.8)
審査請求日	平成17年3月25日(2005.3.25)
(31) 優先権主張番号	60/042, 120
(32) 優先日	平成9年3月28日(1997.3.28)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	60/042, 430
(32) 優先日	平成9年3月28日(1997.3.28)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	キャラウェイ・ゴルフ・カンパニ アメリカ合衆国 カリフォルニア州920 08-8815, カールスバッド, ラザー フォード・ロード 2180
(74) 代理人	弁理士 伊東 忠彦
(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(72) 発明者	サリバン, マイケル ジェイ. アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01 021, チコピー, マルボロー ストリー ト 58

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下を包含するゴルフボール：

内面および該内面と対向する外面を有し、鋼鉄、チタン、クロム、ニッケル、およびそれらの合金からなる群から選択した少なくとも1種の金属を含有し、厚みが0.02mm(0.001インチ)～1.27mm(0.050インチ)の範囲の球形金属殻マントル；

該球形金属殻マントルの回りに配置され該外面と近接する高分子外側カバーであって、該高分子外側カバーは、低酸性アイオノマー、非アイオノマー性熱可塑性エラストマー、該低酸性アイオノマーおよび該非アイオノマー性熱可塑性エラストマーのブレンド、および熱硬化性高分子材料からなる群から選択した材料を含有する；および

該球形金属殻マントル内に配置されたセル状コアであって、ここで、該セル状コアは、ポリブタジエン/ZDA混合物、ポリウレタン、ポリオレフィン、アイオノマー、メタロセン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステルおよびポリスチレンからなる群から選択した少なくとも1種の材料を含有する。

【請求項2】

前記球形金属殻マントルが、以下を包含する、請求項1に記載のゴルフボール；

前記内面を提供する第一球形殻；および

前記外面を提供する第二球形殻であって、該第二殻は、該第一殻に隣接して配置されている。

【請求項3】

10

20

以下を包含するゴルフボール：

内側領域を規定する内面および該内面と対向した外面を有する鋼鉄、チタン、クロム、ニッケル、およびそれらの合金からなる群から選択した少なくとも1種の金属を含有し、厚みが0.02mm(0.001インチ)~1.27mm(0.050インチ)の範囲の球形金属マントルであって、該マントルは、該内面を提供する第一球形金属殻および該外面を提供する第二球形金属殻を含有し、該第二殻は、該第一殻とすぐ隣接して配置されている；該マントルの回りに配置され該外面と近接する高分子外側カバーであって、該高分子外側カバーは、低酸性アイオノマー、非アイオノマー性熱可塑性エラストマー、該低酸性アイオノマーおよび該非アイオノマー性熱可塑性エラストマーのブレンド、および熱硬化性高分子材料からなる群から選択した材料を含有する；および
該マントルの内側領域内に配置された液状コア材料。

10

【請求項4】

以下を包含するゴルフボール：

高分子中空球形基板であって、該基板は、中空内側を規定する内面、および外面を有する

；
該球形基板の該外面の方へ向き該球形基板の該外面にすぐ隣接した内面および反対に向いた外面を有する鋼鉄、チタン、クロム、ニッケル、およびそれらの合金からなる群から選択した少なくとも1種の金属を含有し、厚みが0.02mm(0.001インチ)~1.27mm(0.050インチ)の範囲の球形金属殻マントル；

該金属マントルの該外面の方へ向いた内面および反対に向いた外面を有する高分子外側カバー；および

20

該球形基板の該中空内側内であって該球形基板の該内面にすぐ隣接して配置された液状コア材料。

【請求項5】

中空内側領域を有する鋼鉄、チタン、クロム、ニッケル、およびそれらの合金からなる群から選択した少なくとも1種の金属を含有し、厚みが0.02mm~1.27mmの範囲の球形金属殻マントルおよび該金属マントル内に配置したセル状コアを包含するゴルフボールを製造する方法であって、該方法は、以下を包含する：

球形金属殻マントルの第一部分を提供すること；

球形セル状コアを提供することであって、ここで、該セル状コアは、ポリブタジエン/ZDA混合物、ポリウレタン、ポリオレフィン、アイオノマー、メタロセン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステルおよびポリスチレンからなる群から選択した少なくとも1種の材料を含有する；

30

球形金属殻マントルの第二部分を提供することであって、該第一部分および該第二部分は、互いに係合し中空内側領域を規定する該球形金属マントルを形成するように、適合されている；

該セル状コアを、該マントルの該第一部分と第二部分との間に配置すること；および

該マントルの該第一部分および該第二部分を共に係合して、それにより、

該セル状コアを、該マントルの該中空内側領域内に封入すること。

40

【発明の詳細な説明】

関連出願の相互参照

本願は、1997年3月28日に出願された米国暫定特許出願第60/042,120号；1997年3月28日に出願された米国暫定特許出願第60/042,430号；および1996年9月16日に出願された米国特許出願第08/714,661号から、優先権を主張している。

発明の分野

本発明は、ゴルフボールに関し、さらに特定すると、1個またはそれ以上の金属マントル層を包含するゴルフボールであって、セル状または液状コアをさらに包含するゴルフボールに関する。このゴルフボールは、任意の高分子外側カバーおよび/または内側高分子中空球形基板を包含できる。

発明の背景

50

以前の技術者は、ゴルフボールの物理的特性および性能を変えるために、ゴルフボールに、金属層または金属充填剤粒子を組み込むことを試みた。例えば、Strayerの米国特許第3,031,194号は、ゴルフボール内の弾力性内部要素に結合または付着した球形内側金属層の使用に関する。このゴルフボールは、液体充填したコアを使用している。Matsukiらの米国特許第4,863,167号は、重力充填剤を含有するゴルフボールを記述しており、この充填剤は、固形ゴム系コア内に配置した1種またはそれ以上の金属から形成できる。Walkerの米国特許第4,886,275号および第4,995,613号は、密な金属含有コアを有するゴルフボールを開示している。Corleyの米国特許第4,943,055号は、金属中心を有する加重したウォームアップ用ボールに関する。

以前の技術者はまた、金属から形成し中空中心に特色がある1個またはそれ以上の内層を有するゴルフボールを記述している。Davisは、米国特許第697,816号において、中空の空気充填した中心を有する球形鋼鉄殻を包含するゴルフボールを開示した。Kempshallは、金属内層および中空内部を有するゴルフボールに関する多数の特許（例えば、第704,748号；第704,838号；第713,772号；および第739,753号）を取得した。米国特許第1,182,604号および第1,182,605号では、Wadsworthは、焼き戻し鋼から形成した同心状の球形殻を使用するゴルフボールを記述した。Lewisの米国特許第1,568,514号は、ゴルフボールのいくつかの実施態様を記述しており、その1個は、そのボール内に配置した複数の鋼鉄殻を使用し、このボールには、中空の中心部を設けている。

以前の技術者は、液体充填中心を有するゴルフボールを提供することを試みた。Tolandは、米国特許第4,805,914号にて、液状コアを有するゴルフボールを記述している。Tolandは、この液体中に存在している溶存気体を取り除いてこの液状コアの圧縮度を低下させることにより改良された性能を記述している。Watanabeらの米国特許第5,037,104号およびNomuraらの米国特許第5,194,191号は、液状コアを有する糸巻きゴルフボールを開示している。同様に、Sugimotoらの米国特許第5,421,580号およびEbisunoらの米国特許第5,511,791号は、共に、特定範囲の粘度または直径に限定した液状コアを有する糸巻きゴルフボールに関する。さらに、Molitorらは、米国特許第5,150,906号および第5,480,155号にて、液状中心を備えたゴルフボールを記述した。

液状コアと組み合わせる金属マントル層を有するゴルフボールを開示している唯一の公知米国特許は、Strayerの米国特許第3,031,194号であり、そして以前にはLewisの米国特許第1,568,514号で記載されている。残念なことに、これらの特許で開示されているボール構成および設計の教示は、異なる材料の多数の層、比較的複雑な製造必要条件を伴うか、および/または現在のゴルフ市場には受け入れられないと長い間考えられている材料を使用する。

コアとして使用するセル状または発泡高分子材料を用いたゴルフボールを提供する試みに関して、アプローチは殆ど提案されていない。Puckettらの米国特許第4,839,116号は、短距離ゴルフボールを開示している。技術者は、発泡体またはセル状材料の使用が、おそらく、セル状コアを使用するボールの考えられる反発係数の損失または低下のために、ゴルフボールには望ましくないと考えたと思われる。

前述のボール構成の全ては、少なくとも一部の点では好ましいものの、特に、金属殻および液状コアを使用する少数のものは、不完全である。このことは、現在のゴルフ工業の厳しい要求を考慮すると、非常に明らかである。さらに、セル状材料または発泡材料を含有するゴルフボールの少数の開示は、規定のゴルフボールにセル状材料を使用する動機を与えるものではない。具体的には、高い初速または反発係数（COR）を示し、規定のプレーにおいて比較的飛距離が長く、そして容易かつ廉価に製造できるゴルフボールが必要とされている。

本発明のこれらの目的および他の目的および特徴は、本発明の以下の要旨および説明、図面および請求の範囲から明らかである。

発明の要旨

本発明は、前述の目的を達成し、そして1個またはそれ以上の金属マントル層を包含するゴルフボールであって、セル状または液状コア成分をさらに包含するゴルフボールを提供

10

20

30

40

50

する。具体的には、本発明は、第一局面では、セル状または液状コアを有するゴルフボールであって、球形金属マントルおよびこの金属マントルの回りに隣接して配置した高分子外側カバーを包含するゴルフボールを提供する。この金属マントルは、好ましくは、鋼鉄、チタン、クロム、ニッケル、またはそれらの合金から形成される。この金属マントルは、1個またはそれ以上の層を含有でき、各層は、異なる金属から形成される。この高分子外側カバーは、好ましくは、比較的柔軟であり、低酸性アイオノマー、非アイオノマー、またはそれらのブレンドから形成される。

第二局面では、本発明は、セル状または液状コア成分を有するゴルフボールであって、内側高分子中空球形基板、球形金属マントルおよび高分子外側カバーを包含するゴルフボールを提供する。この球形金属マントルは、この球形基板と外側カバーとの間に配置されている。

10

このセル状コアは、好ましくは、ポリブタジエン/ZDA混合物、ポリウレタン、ポリオレフィン、アイオノマー、メタロセン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステルおよびポリスチレンの少なくとも1種から形成される。この液状コア材料を構成する液体は、好ましくは、水、グリコールおよびオイルの少なくとも1種に分散または混合した無機塩、粘土、バライトおよびカーボンブラックの少なくとも1種を含有する。

本発明はまた、内側高分子中空球形基板または外側カバーを備えてまたはそれなしで、金属マントルおよびセル状または液状コアを有するゴルフボールを形成する関連方法を提供する。

本発明のこれらの目的および他の目的および特徴は、以下の詳細な説明から明らかとなる。

20

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明による第一の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、高分子外側カバー、1個またはそれ以上の金属マントル層、任意の高分子中空球形基板、およびセル状コアを包含する；

図2は、本発明による第二の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、高分子外側カバー、1個またはそれ以上の金属マントル層、およびセル状コアを包含する；

図3は、本発明による第三の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、1個またはそれ以上の金属マントル層およびセル状コアを包含する；

30

図4は、本発明による第四の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、1個またはそれ以上の金属マントル層、任意の高分子中空球形基板、およびセル状コアを包含する；

図5は、本発明による第五の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、高分子外側カバー、1個またはそれ以上の金属マントル層、任意の高分子中空球形基板、および液状コアを包含する；

図6は、本発明による第六の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、高分子外側カバー、1個またはそれ以上の金属マントル層、および液状コアを包含する；

図7は、本発明による第七の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、1個またはそれ以上の金属マントル層および液状コアを包含する；そして

40

図8は、本発明による第八の好ましい実施態様のゴルフボールの部分断面図であり、このゴルフボールは、1個またはそれ以上の金属マントル層、任意の高分子中空球形基板、および液状コアを包含する。

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、1個またはそれ以上の金属マントル層および液状またはセル状のいずれかのコア成分を包含するゴルフボールに関する。本発明はまた、このようなゴルフボールを製造する方法に関する。

図1は、本発明による第一の好ましい実施態様のゴルフボール100を図示している。参照

50

した図面は、必ずしも実物大ではないことが分かる。第一の好ましい実施態様のゴルフボール100は、最も外側の高分子外側カバー10、1個またはそれ以上の金属マントル層20、最も内側の高分子中空球形基板30、およびセル状コア40を包含する。ゴルフボール100は、ゴルフボール100の外面102に沿って規定される複数のディンプル104を提供する。

図2は、本発明による第二の好ましい実施態様のゴルフボール200を図示している。ゴルフボール200は、最も外側の高分子外側カバー10および1個またはそれ以上の金属マントル層20、およびセル状コア40を包含する。第二の好ましい実施態様のゴルフボール200は、ボール200の外面202に沿って規定される複数のディンプル204を提供する。

図3は、本発明による第三の好ましい実施態様のゴルフボール300を図示している。ゴルフボール300は、1個またはそれ以上の金属マントル層20、およびセル状コア40を包含する。ゴルフボール300は、ゴルフボール300の外面302に沿って規定される複数のディンプル304を提供する。

図4は、本発明による第四の好ましい実施態様のゴルフボール400を図示している。ゴルフボール400は、1個またはそれ以上の金属マントル層20、任意の高分子中空球形基板30、およびセル状コア40を包含する。ゴルフボール400は、ゴルフボール400の外面402に沿って規定される複数のディンプル404を提供する。

図5は、本発明による第五の好ましい実施態様のゴルフボール500を図示している。第五の好ましい実施態様のゴルフボール500は、最も外側の高分子外側カバー10、1個またはそれ以上の金属マントル層20、最も内側の高分子中空球形基板30、および液状コア50を包含する。ゴルフボール500は、ゴルフボール500の外面502に沿って規定される複数のディンプル504を提供する。

図6は、本発明による第六の好ましい実施態様のゴルフボール600を図示している。ゴルフボール600は、最も外側の高分子外側カバー10、1個またはそれ以上の金属マントル層20、および液状コア50を包含する。第六の好ましい実施態様のゴルフボール600は、ボール600の外面602に沿って規定される複数のディンプル604を提供する。

図7は、本発明による第七の好ましい実施態様のゴルフボール700を図示している。ゴルフボール700は、1個またはそれ以上の金属マントル層20、および液状コア50を包含する。ゴルフボール700は、ゴルフボール700の外面702に沿って規定される複数のディンプル704を提供する。

図8は、本発明による第八の好ましい実施態様のゴルフボール800を図示している。ゴルフボール800は、1個またはそれ以上の金属マントル層20、任意の高分子中空球形基板30、および液状コア50を包含する。ゴルフボール800は、ゴルフボール800の外面802に沿って規定される複数のディンプル804を提供する。

先に述べた好ましい実施態様の全て（すなわち、ゴルフボール100、200、300、400、500、600、700および800）において、これらのゴルフボールは、セル状または液状コアまたはコア成分を使用する。さらに、全ての好ましい実施態様のゴルフボールは、1個またはそれ以上の金属マントル層を包含する。これらの好ましい実施態様のゴルフボールにおける各成分の材料、立体配置および構成の詳細は、以下で述べる。

高分子外側カバー

この高分子外側カバー（例えば、参照図面で図示したカバー10）は、比較的柔軟で低弾性率（約1,000psi～約10,000psi）および低酸性（約16重量%未満の酸）アイオノマー、アイオノマーブレンドまたは非アイオノマー性熱可塑性エラストマー（例えば、ポリウレタン）、ポリエステルエラストマー（例えば、Hytrel[®]の商標でDuPontから販売されているもの）、またはポリエステルアミド（例えば、Pebax[®]の商標でElf Atochem S.A.から販売されているもの）から構成されるが、これらに限定されない。

好ましくは、この外層は、硬質および軟質（低酸性）アイオノマー樹脂（例えば、米国特許第4,884,814号および第5,120,791号（これらの両方の内容は、本明細書中で参考として援用されている）で記述のもの）のブレンドを含有する。具体的には、この外層を成形する際に使用するのに望ましい材料は、ベースアイオノマー混合物を形成するための高弾性率（硬質）アイオノマーと低弾性率（軟質）アイオノマーとのブレンドを含有する。本明

10

20

30

40

50

細書中でその用語が使用される高弾性率アイオノマーとは、ASTM方法D-790に従って測定すると約15,000～約70,000psiであるものである。この硬度は、ASTM方法D-2240に従って測定すると、ショアーD尺度で少なくとも50として規定できる。この外層ブレンドで使用するのに適当な低弾性率アイオノマーは、ショアーD尺度での約20～約40の硬度と共に、約1,000～約10,000psiである曲げ弾性率を有する。

この外側カバー層組成物の硬質/軟質ブレンドを製造するのに使用される硬質アイオノマー樹脂には、イオン性共重合体（これは、2個～8個の炭素原子を有するオレフィンおよび3個～8個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸の反応生成物のナトリウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩またはリチウム塩である）が挙げられる。この共重合体のカルボン酸基は、全体的または部分的（すなわち、およそ15～75%）に中和され得る。

10

この硬質アイオノマー樹脂には、エチレンおよびアクリル酸および/またはメタクリル酸のいずれかの共重合体を挙げることができ、エチレンおよびアクリル酸の共重合体は、最も好ましい。2種またはそれ以上の種類の硬質アイオノマー樹脂は、得られるゴルフボールの所望の特性を生じるために、この外側カバー層組成物にブレンドできる。

Exxon Corporationにより開発されEscor[®]の名称で紹介され「Iotek」の名称で販売されている硬質アイオノマー樹脂は、幾分、E.I. DuPont de Nemours & Companyにより開発されたSurlyn[®]の商標で販売されている硬質アイオノマー樹脂と類似している。しかしながら、この「Iotek」アイオノマー樹脂は、ポリ（エチレン-アクリル酸）のナトリウム塩または亜鉛塩であり、そしてSurlyn[®]は、ポリ（エチレン-メタクリル酸）の亜鉛塩またはナトリウム塩であるので、特性の点で、いくつかの明確な相違が存在する。以下で述べるデータでさらに具体的に示すように、硬質「Iotek」樹脂（すなわち、アクリル酸系硬質アイオノマー樹脂）は、本発明で使用する外側カバー層ブレンドを調合する際に使用するのにより好ましい硬質樹脂である。さらに、「Iotek」およびSurlyn[®]硬質アイオノマー樹脂の種々のブレンドだけでなく、他の利用可能なアイオノマー樹脂は、類似の様式で、本発明で使用できる。

20

この外側カバーブレンドを調合する際に本発明で使用できる市販の硬質アイオノマー樹脂の例には、Surlyn[®] 8940の商標で販売されている硬質ナトリウムイオン性共重合体およびSurlyn[®] 9910の商標で販売されている硬質亜鉛イオン性共重合体が挙げられる。Surlyn[®] 8940は、エチレンとメタクリル酸との共重合体であり、その酸の約15重量%は、ナトリウムイオンで約29%中和されている。この樹脂は、約2.8の平均メルトフローインデックスを有する。Surlyn[®] 9910は、エチレンおよびメタクリル酸の共重合体であり、その酸の約15重量%は、亜鉛イオンで約58%中和されている。Surlyn[®] 9910の平均メルトフローインデックスは、約0.7である。Surlyn[®] 9910および8940の典型的な特性は、表1にて、以下で示す：

30

表 1

好ましい実施態様の外層ブレンドで使用するのに適当な市販の硬質Surlyn®樹脂の典型的な特性

	<u>ASTM D</u>	<u>8940</u>	<u>9910</u>	<u>8920</u>	<u>8528</u>	<u>9970</u>	<u>9730</u>
カチオン型		ナトリウム	亜鉛	ナトリウム	ナトリウム	亜鉛	亜鉛
メルトフローインデックス, gms/10分	D-1238	2.8	0.7	0.9	1.3	14.0	1.6
比重, g/cm ³	D-792	0.95	0.97	0.95	0.94	0.95	0.95
ショアーD硬度	D-2240	66	64	66	60	62	63
張力 (kpsi), MPa	D-638	(4.8) 33.1	(3.6) 24.8	(5.4) 37.2	(4.2) 29.0	(3.2) 22.0	(4.1) 28.0
伸び率, %	D-638	470	290	350	450	460	460
曲げ弾性率 (kpsi) MPa	D-790	(51) 350	(48) 330	(55) 380	(32) 220	(28) 190	(30) 210
引張り衝撃 (23°C) KJ/m ² (ft.-lb./in ²)	D-1822S	1020 (485)	1020 (485)	865 (410)	1160 (550)	760 (360)	1240 (590)
ビカット(vicat)温度, °C	D-1525	63	62	58	73	61	73

10

20

本発明の外側カバー組成物で使用するのに適当なより妥当なアクリル酸系硬質アイオノマー樹脂であって、Exxon Corporationにより「lotek」の商品名で販売されているものの中には、lotek 4000、lotek 4010、lotek 8000、lotek 8020およびlotek 8030が挙げられる。この外側カバー組成物を調合する際に使用するのに適するこれらのおよび他のlotek硬質アイオノマーの典型的な特性を、表 2 にて、以下で示す：

表 2

Iotekアイオノマーの典型的な特性

樹脂の特性	ASTM		4000	4010	8000	8020	8030	
	方法	単位						
カチオン型			亜鉛	亜鉛	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	
メルトインデックス	D-1238	g/10 分	2.5	1.5	0.8	1.6	2.8	
密度	D-1505	kg/m ³	963	963	954	960	960	10
融点	D-3417	°C	90	90	90	87.5	87.5	
結晶点	D-3417	°C	62	64	56	53	55	
ビカット軟化点	D-1525	°C	62	63	61	64	67	
アクリル酸の重量%			16		11			
カチオンで中和した								
酸基の%			30		40			
ブランク特性 (3mm厚、 圧縮成形)	ASTM	単位	4000	4010	8000	8020	8030	20
破断時の張力	D-638	MPa	24	26	36	31.5	28	
降伏点	D-638	MPa	なし	なし	21	21	23	
破断時の伸び率	D-638	%	395	420	350	410	395	
1% 割線係数	D-638	MPa	160	160	300	350	390	
ショア-D 硬度	D-2240	--	55	55	61	58	59	

フィルム特性 1.50ミクロンフィルム、2.2:1 の「ローアップ」比				4000	4010	8000	8020	8030
破断時の張力	MD	D-882	MPa	41	39	42	52	47.4
	TD	D-882	MPa	37	38	38	38	40.5
降伏点	MD	D-882	MPa	15	17	17	23	21.6
	TD	D-882	MPa	14	15	15	21	20.7
破断時の伸び率	MD	D-882	%	310	270	260	295	305
	TD	D-882	%	360	340	280	340	345
1% 割線係数	MD	D-882	MPa	210	215	390	380	380
	TD	D-882	MPa	200	225	380	350	345
ダートドロップ衝撃		D-1709	g/ ミクロン	12.4	12.5	20.3		
ASTM								
樹脂の特性 カチオン型				単位	7010		7020	700
		方法			亜鉛		亜鉛	亜鉛
メルトインデックス		D-1238	g/10 分		0.8		1.5	2.5
密度		D-1505	kg/m ³		960		960	960
融点		D-3417	°C		90		90	90
結晶点		D-3417	°C		--		--	--
ピカット軟化点		D-1525	°C		60		63	62.5
アクリル酸の重量%					--		--	--
カチオンで中和した 酸基の%					--		--	--
ASTM								
ブランクの特性 (3mm厚、 圧縮成形)				単位	7010		7020	700
破断時の張力		D-638	MPa		38		38	38
降伏点		D-638	MPa		なし		なし	なし
破断時の伸び率		D-638	%		500		420	395
1% 割線係数		D-638	MPa		--		--	--
ショアーD硬度		D-2240	--		57		55	55

比較的、この外側カバー組成物の硬質/軟質ブレンドを調合する際、軟質アイオノマーが使用される。これらのアイオノマーには、アクリル酸系軟質アイオノマーが挙げられる。それらは、一般に、約2個～8個の炭素原子を有するオレフィン、アクリル酸、および1個～21個の炭素原子を有するアクリル酸エステル類の不飽和モノマーのターポリマーのナトリウム塩または亜鉛塩を含有するとして、特徴づけられる。この軟質アイオノマーは、好ましくは、アクリル酸系重合体およびアクリル酸エステル類の不飽和モノマーから製造される亜鉛系アイオノマーである。この軟質（低弾性率）アイオノマーは、ショアーDスケールで測定した約20～約40の硬度、およびASTM方法D-790に従って測定した約1,000～約10,000の曲げ弾性率を有する。

「Iotek 7520」の名称でExxon Corporationにより開発されたある種のエチレン-アクリル酸系軟質アイオノマー樹脂（これらは、実験的に、中和インデックスおよびメルトインデックスの相違により、LDX 195、LDX 196、LDX 218およびLDX 219と呼ばれる）は、公知の硬質アイオノマー（例えば、この外側カバーを製造するために上で示したもの）と組み合わせてもよい。この組み合わせにより、同等かより軟らかい硬度で高いCOR（反発係数）

、より高いメルトフロー（これは、改良されたより効率的な成形、すなわち、少ない不合格品に対応している）だけでなく、全体的により低い材料コストおよび改良された収率の結果として、他の公知の硬質-軟質アイオノマーブレンドにより製造した多層ボールの外層に対して、著しい費用削減が得られる。

ExxonによりIotek 7520の名称で販売されている樹脂の正確な化学組成は、Exxonにより、機密および財産の情報と見なされているものの、Exxonの実験製品データシートは、Exxonにより開発されたエチレン-アクリル酸亜鉛アイオノマーの以下の物理的特性を挙げている：

表3

Iotek 7520の物理的特性

特性	ASTM 方法	単位	代表値
メルトインデックス	D-1238	g/10 分	2
密度	D-1505	kg/m ³	0.962
カチオン			亜鉛
融点	D-3417	°C	66
結晶点	D-3417	°C	49
ピカット軟化点	D-1525	°C	42
ブランクの特性(2mm厚の圧縮成形ブランク)			
破断時の張力	D-638	MPa	10
降伏点	D-638	MPa	なし
破断時の張力	D-638	%	760
1% 割線係数	D-638	MPa	22
ショアーD硬度	D-2240		32
曲げ弾性率	D-790	MPa	26
ズウィック(Zwick)リバウンド	ISO 4862	%	52
デマティア(De Mattia)曲げ抵抗	D-430	Cycles	>5000

さらに、本発明者が集めた試験データから、Iotek 7520樹脂は、約32~36のショアーD硬度（ASTM D-2240による）、 3 ± 0.5 g/10分のメルトフローインデックス（190 で、ASTM D-1288による）、および約2500~3500psiの曲げ弾性率（ASTM D-790による）を有することが示される。さらに、独立した試験研究所による熱分解質量分析法の試験により、Iotek 7520樹脂は、一般に、エチレン、アクリル酸およびアクリル酸メチルのターポリマーの亜鉛塩であることが示される。

さらに、本発明者は、Iotek 7510の名称でExxon Corporationから入手できる新たに開発した等級のアクリル酸系軟質アイオノマーもまた、公知の硬質-軟質アイオノマーブレンドにより製造したものと同等かそれより軟らかい硬度で、より高いCORを示すゴルフボー

10

20

30

40

50

ルカバーを製造する際に、上で示した硬質アイオノマーと組み合わせるとき、効果的であることを見出した。このことに関して、Iotek 7510は、当該技術分野で公知のメタクリル酸系軟質アイオノマー（例えば、米国特許第4,884,814号で開示されたSurllyn 8625およびSurllyn 8629の組み合わせ）と比較すると、Iotek 7520樹脂により生じる利点（すなわち、改良された流動、同じ硬度で高いCOR値、高い透明度など）を有する。

さらに、Iotek 7510は、Iotek 7520と比較すると、Iotek 7510の高い硬度および中和度のために、同じ軟度/硬度にて、僅かに高いCOR値を生じる。同様に、Iotek 7510は、Iotek 7520よりも僅かに高い剛性および低い流速のために、（金型空洞からの）良好な離型性を生じる。このことは、この軟質被覆ボールが、金型での付着により起こる低い収率および突き出しピンによる引き続いた打ち抜きピンマークを有する傾向がある場合には、生産性の点で重要である。

Exxonによれば、Iotek 7510は、Iotek 7520と類似の化学組成である（すなわち、エチレン、アクリル酸およびアクリル酸メチルのターポリマーの亜鉛塩）が、より高度に中和されている。FTIR分析に基づくと、Iotek 7520は、約30～40重量%中和されていると推定され、そしてIotek 7510は、約40～60重量%中和されていると推定されている。Iotek 7510の典型的な特性は、Iotek 7520のそれと比較して、以下で示す：

表4

Iotek 7520と比較したIotek 7510の物理的特性

	<u>IOTEK 7520</u>	<u>IOTEK 7510</u>
MI, g/10 分	2.0	0.8
密度, g/cc	0.96	0.97
融点, °F	151	149
ピカット軟化点, °F	108	109
曲げ弾性率, psi	3800	5300
引張り強度, psi	1450	1750
伸び率, %	760	690
ショアーD硬度	32	35

この外側カバー層に対して硬質/軟質アイオノマーブレンドを使用するとき、その相対的な組み合わせが、約90～約10%の硬質アイオノマーおよび約10～90%の軟質アイオノマーの範囲であるとき、良好な結果が得られることが決定された。これらの結果は、約75～25%の硬質アイオノマーおよび25～75%の軟質アイオノマーの範囲に調整することにより、改善される。約60～90%の硬質アイオノマー樹脂および約40～60%の軟質アイオノマー樹脂の相対範囲においてさえ、良好な結果が認められている。

このカバー組成物で使用できる特定の配合は、米国特許第5,120,791号および第4,884,814号（両方の特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている）で示されている実施例に含まれている。本発明は、これらの実施例には決して限定されない。

さらに、代替実施態様では、この外側カバー層調合物はまた、軟質で低弾性率の非アイオノマー性熱可塑性エラストマー（B.F. Goodrich CompanyのEstane^R ポリエステルポリウレタンX-4517のようなポリエステルポリウレタンを含めて）も含有できる。B.F. Goodrichによれば、Estane^R X-4517は、以下の特性を有する：

表5

Estane®X-4517の特性

張力		1430	
100%		815	
200%		1024	
300%		1193	
伸び率		641	
ヤング率		1826	
硬度	A/D	88/39	
ベイショアー(Bayshore)リバウンド		59	
水溶性		不溶	
溶融加工温度		>350°F (>177°C)	
比重	(H ₂ O=1)	1.1-1.3	

10

他の軟質で比較的到低弾性率の非アイオノマー性熱可塑性エラストマーもまた、この非アイオノマー性熱可塑性エラストマーが、この高酸性アイオノマー樹脂組成物により生じる高い飛距離特性に悪影響を与えることなく所望のプレー可能性および耐久性を与える限り、この外側カバー層を製造するのに使用できる。これらには、熱可塑性ポリウレタン（例えば、Mobay Chemical Co. から得られるTexin熱可塑性ポリウレタンおよびDow Chemical Co. から得られるPelletthane熱可塑性ポリウレタン）；アイオノマー/ゴムブレンド（例えば、Spaldingの米国特許第4,986,545号；第5,098,105号および第5,187,013号（これらの全ての内容は、本明細書中で参考として援用されている）にあるもの）；およびDuPontから得られるHytrelポリエステルエラストマーおよびElf Atochem S.A. から得られるPebaxポリエステルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。

20

この熱可塑性樹脂に加えてまたはその代わりに、この外側カバーには、1種またはそれ以上の熱硬化性高分子材料が使用できる。好ましい熱硬化性高分子材料には、ポリウレタン、メタロセン、ジエンゴム（例えば、トランスポリイソプレンEDPMまたはEPR）が挙げられるが、これらに限定されない。全ての熱硬化性材料が架橋されていることもまた、好ましい。架橋は、化学的な架橋により達成できるか、および/または過酸化物、ガンマ線または電子線放射により発生するフリーラジカルにより開始できる。

30

この高分子外側カバー層は、約0.020インチ～約0.120インチの厚さである。この外側カバー層は、好ましくは、約0.050インチ～約0.075インチの厚さである。このマントル層および外側カバー層は、一緒に合わせて、1.680インチ以上の直径（その最小直径は、米国ゴルフ協会のルールで認可されている）および約1.620オンスの重量を有するボールが形成される。

多層金属マントル

本発明の好ましい実施態様のゴルフボールは、この外側カバー層に近接（好ましくは、隣接）して内側に配置された1個またはそれ以上の金属マントル層を包含する。本明細書中で記述のマントル層または殻では、多数の金属が使用できる。以下で示す表6は、好ましい実施態様のゴルフボールで使用するのに適当な金属を記載している。

40

表6
マントル層で使用する金属

金属	ヤング率, E, 10 ⁴ psi	体積弾性率, K, 10 ⁴ psi	せん断 弾性率 G, 10 ⁴ psi	ポアソン比 ν	
アルミニウム	10.2	10.9	3.80	0.345	
黄銅, 30 Zn	14.6	16.2	5.41	0.350	10
クロム	40.5	23.2	16.7	0.210	
銅	18.8	20.0	7.01	0.343	
鉄(軟鉄)	30.7	24.6	11.8	0.293	
(鑄鉄)	22.1	15.9	8.7	0.27	
鉛	2.34	6.64	0.811	0.44	
マグネシウム	6.48	5.16	2.51	0.291	
モリブデン	47.1	37.9	18.2	0.293	
ニッケル(軟質)	28.9	25.7	11.0	0.312	
(硬質)	31.8	27.2	12.2	0.306	20
金属	ヤング率, E, 10 ⁴ psi	体積弾性率, K, 10 ⁴ psi	せん断 弾性率, G, 10 ⁴ psi	ポアソン比 ν	
ニッケル-銀, 55Cu-18Ni-27Zn	19.2	19.1	4.97	0.333	
ニオブ	15.2	24.7	5.44	0.397	
銀	12.0	15.0	4.39	0.367	
軟鋼	30.7	24.5	11.9	0.291	
鋼, 0.75 C	30.5	24.5	11.8	0.293	
硬化鋼, 0.75 C,	29.2	23.9	11.3	0.296	
工具鋼	30.7	24.0	11.9	0.287	30
硬化工具鋼	29.5	24.0	11.4	0.295	
ステンレス鋼, 2Ni-18Cr	31.2	24.1	12.2	0.283	
タンタル	26.9	28.5	10.0	0.342	
スズ	7.24	8.44	2.67	0.357	
チタン	17.4	15.7	6.61	0.361	
チタン/ニッケル合金					
タングステン	59.6	45.1	23.3	0.280	
バナジウム	18.5	22.9	6.77	0.365	40
亜鉛	15.2	10.1	6.08	0.249	

好ましくは、この1個またはそれ以上のマントル層で使用される金属は、鋼、チタン、クロム、ニッケル、またはそれらの合金である。一般に、このマントルでの使用のために選択した金属は、比較的剛性で硬く密であり、比較的高い弾性率を有するのが好ましい。

この金属マントル層の厚さは、その層で使用する金属の密度に依存するか、または、もし、複数の金属マントル層を使用するならば、このマントル内の他の層のこれらの金属の密度に依存する。典型的には、このマントルの厚さは、約0.001インチ~約0.050インチの範囲である。このマントルの好ましい厚さは、約0.005インチ~約0.050インチである。最も好ましい厚さ範囲は、約0.005インチ~約0.010インチである。このマントルの厚さは、この

マントルを横切る全ての点で、均一かつ一定であるのが好ましい。

上で述べたように、この金属マントルの厚さは、1個またはそれ以上のマントル層で使用される金属の密度に依存する。以下で示す表7は、このマントルで使用する好ましい金属の典型的な密度を挙げる。

表7

金属	密度(グラム/立方センチメートル)	
クロム	6.46	
ニッケル	7.90	10
鋼(概算値)	7.70	
チタン	4.13	
好ましい実施態様のゴルフボールで使用する金属マントルを形成する際には、少なくとも2つの方法がある。第一の実施態様では、金属シートストックから、2個の金属半殻が打ち抜かれる。これらの2個の半殻は、次いで、アーク溶接され、そうでなければともに応力緩和のために熱処理される。溶接は、典型的には、「オイルキャニング(oil canning)」(すなわち、プレー中に起こり得る衝撃後の金属球体の変形)を生じ、得られた中空球体を焼き戻し軟化するので、得られたアセンブリを熱処理するのが好ましい。		
第二の実施態様では、金属マントルは、以下で詳細に記述する薄い中空高分子球体の上に電気メッキすることにより、形成される。この高分子球体は、先に記述した任意の高分子中空球形基板30に対応し得る。金属製マントル層を非金属基板に析出できるいくつかの好ましい方法がある。第一分類の方法では、この高分子または非金属球体の上に、導電層が形成または析出される。この非金属基板の表面に導電性塩溶液を塗布した後、電気メッキを使用して、金属層を完全に析出できる。それに代えて、または加えて、目的の基板上への金属試薬(例えば、アルミニウム)のフラッシュ真空メタライゼーションにより、薄い導電性金属表面が形成できる。このような表面は、典型的には、約 3×10^{-6} インチの厚さである。一旦、析出すると、電気メッキを使用して、目的の金属層が形成できる。所望の金属層を完全に析出させるために、真空メタライゼーションが使用できると予想される。導電性金属ベース層を形成するためのさらに他の方法には、化学的析出がある。非金属表面上に、例えば、銅、ニッケルまたは銀が容易に析出できる。非金属基板の表面に導電性を与えるためのさらに他の方法には、成形前に、この基板に、有効量の導電性粒子(例えば、カーボンブラック)を組み込むことがある。一旦、導電性表面が形成されると、電気メッキ処理を使用して、所望の金属マントル層が形成できる。		20
それに代えて、または加えて、種々の溶射被覆法を使用して、球形基板の上に、1個またはそれ以上の金属マントル層が形成できる。溶射は、金属または非金属被覆を析出させるための方法を表わすために一般に使用される総称であり、時には、メタライジングとして知られており、プラズマアーク溶射法、電気アーク溶射法および火焰溶射法を含む。被覆は、ロッドまたはワイヤストックから、または粉末化材料から噴霧できる。		30
典型的なプラズマアーク溶射システムは、プラズマアーク吹付器を使用し、この吹付器では、1種またはそれ以上の気体が、高エネルギー状態(例えば、プラズマ)へとエネルギーを加えられ、次いで、典型的には、対象基板の方へ、高圧下にて放電される。このアークガスの電圧レベル、圧力および流れ、および粉末およびキャリアガスの流速は、典型的には、制御変数である。		40
電気アーク溶射法は、好ましくは、ワイヤ形状の金属を使用する。この方法は、例えば、気体火焰または電気誘導プラズマからのような外部熱源が存在しない点で、他の溶射法とは異なる。加熱および溶融は、2個の電氣的に反対に荷電したワイヤ(これは、噴霧材料を包含する)をその交差部で制御アークが起こるような様式で共に供給するとき、起こる。溶融した金属は、圧縮空気または気体の流れにより、調製基板上へと噴霧され推進される。		
火焰溶射法は、被覆材料を溶融する熱源として、可燃性ガスを使用する。火焰吹付器は、		50

ロッド、ワイヤまたは粉末形状での噴霧材料に利用できる。殆どの火焰吹付器は、気体の数個の組み合わせと共に使用するために適用され得る。アセチレン、プロパン、マップ (mapp) ガスおよび酸素-水素は、一般的に使用される火焰噴霧ガスである。

好ましい実施態様のゴルフボールの球形基板上に金属マントル層を析出させる他の方法または手法には、化学蒸着 (CVD) がある。CVD法では、反応物雰囲気は、処理チャンバに供給され、この場所で、それは、対象基板の表面にて分解して、この加工品 (すなわち、基板) に吸収されるかまたはその上に蓄積する 1 物質が遊離される。第二物質は気体形状で遊離され、そして過剰の大気と共に、気体廃棄物 (off-gas) と呼ばれる混合物として、この処理チャンバから取り除かれる。

CVD法で典型的に使用される反応物雰囲気は、塩化物、フッ化物、臭化物およびヨウ化物だけでなく、カルボニル、有機金属、水素化物および炭化水素が挙げられる。水素は、しばしば、還元剤として含まれる。この反応物雰囲気は、それが基板に達するまで、程々に安定でなければならず、この場合、反応は、この反応物の適度に有効な転化と共に、起こる。時には、この反応物を加熱して気体状雰囲気を生成する必要がある。析出のための少数の反応は、200 よりも低い基板温度で起こる。一部の有機金属化合物は、600 の温度で析出する。殆どの反応および反応生成物には、800 より高い温度が必要である。

一般的なCVD被覆には、ニッケル、タングステン、クロムおよび炭化チタンが挙げられる。CVDニッケルは、一般に、ニッケルカルボニル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) 雰囲気から分離される。析出したニッケルの特性は、電気分解的に析出したスルホネートニッケルのものに等しい。タングステンは、300 ~ 600 でのタングステンカルボニルの熱分解により析出されるか、または700 ~ 900 での六塩化タングステンの水素還元により析出できる。最も便利で最も広く用いられる反応は、六フッ化タングステンの水素還元である。もし、既存の金属層上にクロムを析出するならば、これは、パッキセメント、すなわち、パッキ炭化と類似の方法により、または動的流入CVD法により、行ってもよい。炭化チタン被覆は、メタンまたは他のある種の炭化水素の存在下にて、四フッ化チタンの水素還元により、形成できる。この基板温度は、基板に依存して、典型的には、900 ~ 1010 の範囲である。

CVD被覆のための表面準備には、一般に、脱脂またはグリッドブラスト (grid blasting) が包含される。その上、CVD前被覆処理を行ってもよい。CVD反応からの析出速度は、一般に、各反応に特異的な様式にて、温度と共に上昇する。可能な最高速度での析出が好ましいが、しかしながら、処理上の妥協を必要とする限界がある。

真空被覆は、高真空環境での原料から、基板 (例えば、好ましい実施態様のゴルフボールのいくつかで使用される球形基板) 上へと、金属および金属化合物を析出させる他の種類の方法である。このような析出を達成するためには、以下の3つの主要な手法が使用される: 蒸発、イオンメッキ、およびスパッタリング。各手法では、蒸気の輸送は、典型的には、 $1 \sim 10^{-5}$ パスカルの残留空気圧で、脱気し制御した環境のチャンバにて、行われる。蒸発方法では、蒸気は、この蒸気圧が周囲のチャンバ圧を著しく越えて実用的析出に十分な蒸気を生じるような温度まで、原料を加熱することにより、発生する。基板 (例えば、いくつかの好ましい実施態様のゴルフボールで使用する内側球形基板) の全面を被覆するためには、それは、回転され蒸気源の上を平行移動しなければならない。この蒸気源に対して低い角度で配置した基板上で形成される析出により、一般に繊維質の緩く結合した構造物が生じる。過剰の気体の散乱から生じる析出物は、付着性に乏しく、非晶質であり、一般に、色が暗い。最高品質の析出物は、その蒸気フラックスとほぼ正規なまたは垂直な表面で形成される。このような析出物は、この基板表面の肌目を忠実に再現する。よく研磨した基板は、光沢のある析出物を生じ、これらの析出物のバルク特性は、所定の析出条件に対して、最大化される。

殆どの析出速度に関して、原料は、その蒸気圧が少なくとも1パスカル以上になるような温度まで加熱される。バルク真空被覆を蒸発させるための析出速度は、非常に高くなり得る。市販の被覆装置は、高インゴット材料源および強力電子線加熱法を使用して、1分間に500,000オングストロームまでの材料厚を析出できる。

上で示したように、蒸気源から原子を蒸発させる方向への指示には、好ましいこの基板を

10

20

30

40

50

、蒸気雲内ではっきり見えるようにする必要がある。基板上で特定のフィルム分布を得るために、物品の形状、部品表面に対する蒸気源の配置、および蒸気源の性質は、制御できる。

蒸気源に関して、殆どの元素金属、半導体、化合物、および多くの合金は、真空中にて、直接蒸発できる。その最も簡単な原料は、抵抗線および金属箔である。それらは、一般に、耐熱性金属（例えば、タングステン、モリブデンおよびタンタル）で構成される。そのフィラメントは、この材料を蒸発用に加熱し保持するという二重の機能を供する。一部の元素（例えば、クロム、パラジウム、モリブデン、バナジウム、鉄およびケイ素）は、その固相から直接蒸発できるので、昇華源として役立つ。坩堝源は、耐熱性金属および化合物を蒸発させるための大容量生産において、最大の用途を有する。これらの坩堝材料は、通常、耐熱性金属、酸化物、および窒化物、および炭素である。加熱は、第二耐熱加熱要素からの放射、放射および伝導の組み合わせ、および放射状の周波数誘導加熱により、達成できる。

蒸発源の蒸発を達成するためのいくつかの方法は、公知である。電子線加熱は、蒸発物（evaporant）に熱を集中できる融通の利く加熱法を提供する。この容器の隣の蒸発物の一部は、低温で保つことができ、それにより、相互作用が最小になる。使用される2個の主要な電子銃には、線形集中銃（これは、磁気および静電集中法を使用する）、および曲げビーム磁気集中銃がある。蒸発を達成するための他の方法には、連続供給高速蒸発法がある。100~150マイクロメートルのフィルム厚を形成するための合金の高速蒸発には、多量の蒸発物中にて、電子線加熱源が必要である。水冷した銅火床にて、150×400ミリメートルの断面まで蒸発物を溶融するためには、45キロワット以上の電子線が使用される。

いくつかの好ましい実施態様のゴルフボールにて、1個またはそれ以上の金属層が形成される球形殻の基板材料に関して、被覆する材料の主要な要件には、それが真空中で安定なことがある。それは、この金属蒸気に晒したとき、気体または蒸気を発生すべきではない。気体の発生は、その表面上に吸収された気体の放出、多孔性基板の細孔に捕捉された気体の放出、プラスチックで使用する可塑剤のような物質の発生、またはこの基板材料中の成分の実際的な酸化により、生じ得る。

前述の方法に加えて、例えば、いくつかの好ましい実施態様のゴルフボールで使用される内側中空球形基板（例えば、基板30）に、1個またはそれ以上の金属層を析出させるためには、スパッタリングが使用できる。スパッタリングとは、エネルギー性粒子による衝突に関係した運動量交換のために、固体または液体の表面から物質が排出される過程である。衝撃を与える種は、一般に、重不活性ガスのイオンである。アルゴンは、最も一般的に使用される。イオン源は、この衝突され得る物質が浸漬されるイオンビームまたはプラズマ放電であり得る。

プラズマ放電スパッタリング被覆法では、標的と呼ばれる被覆材料の原料は、真空チャンバに配置され、この真空チャンバは脱気され、次いで、このプラズマ放電を保持するのに十分な圧力まで、作用気体（例えば、アルゴン）で再度満たされる。次いで、プラズマからの陽イオンが衝突するように、この標的には、負のバイアスが適用される。

スパッタリング被覆チャンバは、典型的には、0.1~10パスカルの圧力までアルゴンで再度満たす前に、0.001~0.00001パスカルの範囲の圧力まで脱気される。このプラズマ放電の強度、それゆえ、達成できるイオンフラックスおよびスパッタリング速度は、そのカソード電極の形状、およびプラズマ電子を閉じ込めるための磁場の有効使用に依存する。スパッタリングの際の析出速度は、この標的のスパッタリング速度および装置の幾何学的配置に依存する。それはまた、作用している気体の圧力に依存する。その理由は、高い圧力が、スパッタリングしたフラックスの基板への通過を限定するからである。

本発明のゴルフボールの1個またはそれ以上の金属マントル層を形成するためには、イオンメッキもまた、使用できる。イオンメッキは、原子的フィルム析出法に適用される総称であり、この方法では、この基板表面および/または析出フィルムは、界面領域またはフィルム特性に変化を起こすのに十分な高エネルギー粒子（通常、気体イオン）のフラックスに供される。このような変化は、この基板へのフィルムの付着性、フィルムの形態、フ

10

20

30

40

50

ィルムの密度、フィルムの応力、またはフィルム材料を析出することによる表面の被覆であり得る。

イオンメッキは、典型的には、その基板がスパッタリングカソードであり、衝突される表面が、しばしば、複雑な幾何学的配置を有すること以外は、スパッタリング析出で使用されるものと類似の不活性ガス放電システムにて行われる。基本的には、イオンメッキ装置は、真空チャンバおよびポンプシステムから構成され、これは、任意の通常の真空析出ユニットに典型的である。また、フィルム原子蒸気源および不活性ガス入口も存在する。導電性試料のためには、その加工品は、高圧電極であり、これは、周囲のシステムから絶縁されている。さらに一般化した状況では、加工品ホルダーは、高圧電極であり、それには、メッキ用の導電性または絶縁性のいずれかの材料が装着される。一旦、メッキする試験品が、この高圧電極またはホルダーに装着され、そしてこの被覆材料に、フィラメント気化源が装填されると、このシステムは閉じられ、そしてこのチャンバは、ポンプで、0.001~0.0001パスカルの範囲の圧力まで下げられる。所望の真空に到達したとき、このチャンバは、およそ1~0.1パスカルの圧力まで、アルゴンで再度満たされる。次いで、この高圧電源（これは、試験品または試験品ホルダーである）およびシステム用の接地を横切って、-3~-5キロボルトの電位が導入される。電極間にてグロー放電が起こり、その結果、この試験品は、この放電で生じた高エネルギーのアルゴンイオンにより衝突され、これは、直流スパッタリングと同じである。この被覆源には、次いで、エネルギーが加えられ、この被覆材料は、このグロー放電へと気化される。

この1個またはそれ以上の金属マントル層を形成する際に使用が考慮される他の種類の材料には、ニッケル-チタン合金がある。これらの合金は、超弾性を有することが知られており、およそ50（原子）%のニッケルおよび50%のチタンである。応力をかけると、超弾性のニッケル-チタン合金は、8%までの歪み変形に適應できる。後に、この応力を解放すると、この超弾性成分は、その初期形状に戻る。他の形状記憶合金もまた使用でき、これらには、銅-鉛-アルミニウムの合金、および銅-アルミニウム-ニッケルの合金が含まれる。以下に示す表8は、これらの3種の好ましい形状記憶合金の種々の物理的特性、機械的特性および変換特性を提示する。

10

20

表 8
形状記憶合金の特性

物理的特性			
	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Ni-Ti
密度 (g/cm ³)	7.64	7.12	6.5
抵抗率 (μΩ-cm)	8.5-9.7	11-13	80-100
熱伝導率 (J/m-s-K)	120	30-43	10
熱容量 (J/Kg-K)	400	373-574	390
機械的特性			
	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Ni-Ti
ヤング率 (GPa)			
β-相	72	85	83
マルテンサイト	70	80	34
降伏強度 (MPa)			
β-相	350	400	690
マルテンサイト	80	130	70-150
最大引張り強度 (Mpa)	600	500-800	900
変換特性			
	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Ni-Ti
変換熱 (J/mole)			
マルテンサイト	160-440	310-470	
R-相			55
ヒステリシス (K)			
マルテンサイト	10-25	15-20	30-40
R-相			2-5
回復性歪み (%)			
一方向(マルテンサイト)	4	4	0
一方向(R-相)			0.5-1
二方向(マルテンサイト)	2	2	3

好ましい実施態様のゴルフボールを作製する際には、この高分子外側カバー層は、もし使用するなら、このマンツルの回りに、(例えば、注入成形または圧縮成形により)、成形される。

コア

好ましい実施態様のゴルフボールは、2種類のコアの1つ - 多孔性またはセル状の立体配置を有する材料を含有するセル状コア；または液状コアを包含できる。セル状コア用の適当な材料には、泡状エラストマー材料(例えば、架橋ポリブタジエン/ZDA混合物、ポリウレタン、ポリオレフィン、アイオノマー、メタロセン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステルおよびポリスチレン)が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい材料には、ポリブタジエン/ZDA混合物、アイオノマーおよびメタロセンが挙げられる。最も好ましい材料は、泡状架橋ポリブタジエン/ZDA混合物である。

発泡したコアの形状および立体配置は、球形である。このセル状コアの直径は、典型的には、約1.340インチ~約1.638インチ、最も好ましくは、約1.500インチ~約1.540インチの範囲である。このコアは、セル状コアであろうと液状コアであろうと、この金属マンツル層または高分子中空球体のいずれかの内面にすぐ隣接して、それにより、その次にあるのが、一般に、好ましい。

もし、このセル状コアを、金属マンツルと共に使用するなら、このマンツル用の金属の種類を選択は、このセル状コアのサイズおよび密度を決定する。硬く高弾性率の金属には、

10

20

30

40

50

ボールの圧縮が硬すぎないように、比較的薄いマントルが必要である。もし、このマントルが比較的薄いなら、このボールは、重さが軽すぎ、よって、重量を加えるために、そしてさらに、この金属マントルのオイルキャニングまたは変形に対する耐性を加えるために、セル状コアが必要である。対照的に、固体コアなら、仕上げボールに重量を加えすぎるとおそれがあり、従って、セル状コアは、適当な重量および弾性を与えるのに、好ましい。

このセル状コアの重量は、セル密度により制御できる。このセル状コアは、典型的には、約0.10～約1.0の比重を有する。このセル状コアの反発係数は、少なくとも0.500であるべきである。

このセル状コアの構造は、開放セルまたは閉鎖セルのいずれかであり得る。金属被覆できるかまたは導電被覆を受容できる固体表面皮膜と共に、閉鎖セル立体配置を使用するのが好ましい。好ましいセルサイズは、約0.10～約1.0の見かけ比重を得るのに必要なサイズである。

好ましい方法では、セル状コアが組み立てられ、そしてこのコアの上に、金属製カバーが適用される。この金属製カバーは、このコアの回りに導電被覆または導電層を提供し、その被覆の上に、必要な厚さまで、1種またはそれ以上の金属を電気メッキすることにより、析出できる。あるいは、2個の金属製半殻は、共に溶接でき、そして半剛性または剛性材料または発泡体を形成する二成分液体系を用いて、この金属製球体の開口部を通して、流動性セル状材料（例えば、発泡体）またはセル状コア材料前駆体が注入される。この金属マントルの充填穴は、カバー成形中に、この外側カバーストックがセル状コアに入らないように、密封できる。

もし、このセル状コアをあらかじめ発泡させるか、またはこの金属製層の適用前に発泡させるなら、その発泡剤は、気体（例えば、窒素または二酸化炭素）を放出する1種またはそれ以上の従来の試薬であり得る。適当な発泡剤には、アゾジカーボンアミド、N,N-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4-4オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、および重炭酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい発泡剤には、このコアの外面上で皮膜を形成する細かく閉じたセル構造を生じるものがある。

セル状コアは、例えば、2個の半球の半分の金属殻をセル状コアの回りに共に固着することにより、この金属マントルによりカプセル化または封入してもよい。中空球形金属マントル内に、発泡性セル状コア材料前駆体を導入して、引き続いて、その材料をその場で発泡することもまた、考慮される。

さらに他の異なる実施態様では、セル状材料を受容するために、任意の高分子中空球体（例えば、中空球体基板30）が使用できる。次いで、この高分子球体の回りには、1個またはそれ以上の金属マントル層（例えば、金属マントル層20）が析出または配置できる。もし、このような高分子球体をセル状コアと共に使用するなら、このコア材料は、流動性材料として、この中空球体へと導入するのが好ましい。一旦、この中空球体内に配置されると、この材料は、この中空球体の内側の形状または立体配置まで、発泡し体積膨張できる。

上で述べたように、好ましい実施態様のゴルフボールは、液状コアを包含できる。1改変では、米国特許第5,480,155号および第5,150,906号（両方の内容は、本明細書中で参考として援用されている）で開示された液体充填コアが適当である。本発明のゴルフボールで使用するのに適当な液体には、水、アルコール、オイル、これらの組み合わせ、溶液（例えば、グリコールおよび水、または塩および水）が挙げられるが、これらに限定されない。他の適当な液体には、オイルまたはコロイド状懸濁液（例えば、水または他の液体中の粘土、パライトまたはカーボンブラック）が挙げられる。好ましい液状コア材料は、無機酸塩の水溶液である。この無機酸塩は、好ましくは、塩化カルシウムである。好ましいグリコールは、グリセリンである。

最も安価な液体は、塩水溶液である。先に述べた '155および'906特許で記されている全ての液体は、適当である。この液体の密度は、このゴルフボールの所望の最終重量を得るために、調節できる。

10

20

30

40

50

液状コアを有するボールを形成する最も好ましい技術は、2個の半殻を吹込成形または形成し、次いで、これらの2個の半殻を共に接合することにより、薄い中空の高分子球体を形成することである。この中空球体は、次いで、適当な液体で満たされ、そして密封される。これらの技術は、この '155および '906特許で記述されている。

この液体充填球体は、次いで、好ましくは、例えば、電気メッキによって、約0.001インチ～約0.050インチの適当な厚さまで、金属被覆される。得られた金属マントルは、さらに、1個またはそれ以上の他の金属マントル層を収容してもよい。金属被覆した球体は、次いで、必要に応じて、射出成形または圧縮成形により、ディンプルを付けた高分子カバーで覆われ、次いで、通常の方法を用いて、仕上げられる。

液状コアは、最初にスピンを起こしにくく、より大きなスピン減衰を有し、その結果、全体的な飛距離が伸びると共に、低い弾道を生じる点で、固体コアよりも好ましい。

任意の高分子球体

本明細書中で言及し添付の図面で球体30として一般に描写している薄い中空球体または殻を形成するためには、多数の高分子材料が使用できる。熱可塑性材料は、一般に、この殻用の材料として使用するのに好ましい。典型的には、このような材料は、とりわけ良好な流動性、適度の剛性、高い耐摩耗性、高い引き裂き強度、高い弾性、および良好な離型性を示すべきである。

この薄い中空球体に使用できる合成高分子材料には、ホモポリマー材料および共重合体材料が挙げられ、これらには、以下を含めることができる：(1)塩化ビニルの重合により、または塩化ビニルと酢酸ビニル、アクリル酸エステルまたは塩化ビニリデンとの共重合体により形成したビニル樹脂；(2)ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、および以下の共重合体；例えば、ポリエチレン-アクリル酸メチル、ポリエチレン-アクリル酸エチル、ポリエチレン-酢酸ビニル、ポリエチレン-メタクリル酸またはポリエチレン-アクリル酸またはポリプロピレン-アクリル酸、またはそれらとアクリル酸エステルとそれらの金属アイオノマーから製造したターポリマー、アクリル酸でグラフトしたポリプロピレン/EPDMまたは無水物変性ポリオレフィン；(3)ポリオールおよびジイソシアネートまたはポリイソシアネートから調製したようなポリウレタン；(4)ポリアミド、例えば、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、およびジアミンおよび二塩基酸から調製した他のものだけでなく、アミノ酸(例えば、ポリ(カプロラクタム))に由来のもの、およびポリアミドとSURLYN、ポリエチレン、エチレン共重合体、EDPAなどとのブレンド；(5)アクリル樹脂、およびこれらの樹脂とポリ塩化ビニル、エラストマーなどとのブレンド；(6)熱可塑性ゴム、例えば、ウレタン、オレフィン性熱可塑性ゴム(例えば、ポリオレフィンとEPDMとのブレンド、スチレンおよびブタジエンのブロック共重合体、またはイソプレンまたはエチレン-ブチレンゴム、ポリエーテルブロックアミド)；(7)ポリフェニレンオキシド樹脂、またはポリフェニレンオキシドと高衝撃ポリスチレンとのブレンド；(8)熱可塑性ポリエステル、例えば、PET、PBT、PETG、およびE. I. DuPont De Nemours & Company of Wilmington, Del.によりHYTRELの商標で販売されているエラストマー；(9)ポリカーボネートとABS、PBT、PET、SMA、PEエラストマーなど、およびPVCとABSまたはEVAまたは他のエラストマーを含めたブレンドおよびアロイ；および(10)熱可塑性ゴムとポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ナイロン、ポリエステル、セルロースエステルなどとのブレンド。

この薄い中空殻の試剤に使用する組成物であってこの殻の基本的な特性に影響を与えない試剤を添加することもまた、本発明の範囲内である。このような材料のうちには、酸化防止剤、帯電防止剤および安定化剤がある。

好ましい実施態様のボール構成の他の局面

外側カバー10には、追加の材料を添加してもよく、これには、染料(例えば、Whitaker, Clark and Daniels of South Plainfield, N.J.により販売されているUltramarine Blue)(米国特許第4,679,795号(その内容は、本明細書中で参考として援用されている))を参照のこと)；顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウムおよび硫酸亜鉛)；UV吸収剤；酸化防止剤；帯電防止剤；および安定化剤が含まれる。さらに、このカバー

10

20

30

40

50

組成物はまた、このゴルフボールカバーにより生じる所望の特性が損なわれない限り、軟化剤（例えば、可塑剤、加工助剤など）および強化材料（例えば、ガラス繊維および無機充填剤）を含有できる。

この外側カバー層は、通常の熔融混合操作に従って、製造できる。この外側カバー層の場合には、硬質および軟質の低酸性アイオノマー樹脂のブレンドを使用するとき、この硬質アイオノマー樹脂は、成形前に、バンバリーミキサー、二本ロールミルまたは押出機にて、この軟質アイオノマー樹脂、および所望添加剤を含むマスターバッチとブレンドされる。ブレンドした組成物は、次いで、スラブに形成され、そして成形が望まれるまで、このような状態で維持される。あるいは、ペレット化または顆粒化した樹脂および着色マスターバッチの単一乾燥ブレンドが調製でき、射出成形機に直接供給され、この成形機では、

10

金型への射出前に、バレルの混合部分において、均一化が起こる。必要なら、この成形工程の開始前に、無機充填剤などのような追加添加剤をさらに添加して、均一に混合してもよい。類似の工程は、高酸性アイオノマー樹脂組成物を調合するために、使用される。単一の外側カバーを使用する代わりに、複数のカバー層を使用してもよい。例えば、内側カバーは、この金属マンツルの回りに形成でき、次いで、この内側カバーの回りに、外側カバーが形成できる。この内側および外側カバー層の厚さは、全体的なカバー層の厚さパラメータにより、支配される。この内側カバー層は、好ましくは、比較的硬い材料（例えば、先に記述の高酸性アイオノマー樹脂）から形成される。この外側カバー層は、好ましくは、低い曲げ弾性率を有する比較的軟らかい材料から形成される。

内側カバー層および外側カバー層を使用する場合には、これらの層は、以下のようにして形成できる。内側カバー層は、金属マンツルの回りに、内側カバー組成物を射出成形または圧縮成形して、約1.50~1.67インチ、好ましくは、約1.620インチの直径を有するゴルフボール中間体を製造することにより、形成できる。その外層は、引き続いて、この内層の上に成形されて、1.680インチまたはそれ以上の直径を有するゴルフボールが製造される。

20

圧縮成形では、この内側カバー組成物は、約380°F~約450°Fで、滑らかに表面仕上げした半球殻への注入により形成され、これは、次いで、所望の内側カバー厚さを有する金型中のマンツルの回りに配置され、そして200°F~300°Fで約2~10分間にわたり圧縮成形され、続いて、50°F~70°Fで約2~7分間冷却され、これらの殻が共に融着されて、単一のボール中間体が形成される。加えて、このボール中間体は、射出成形により製造してもよく、ここで、この内側カバー層は、ボール中間体金型の中心に配置したマンツルの回りに、一定時間にわたって、50°F~約100°Fの成形温度で、直接注入される。引き続いて、この外側カバー層は、このコアの回りに成形され、その内層は、類似の圧縮成形技術または射出成形技術により、1.680インチまたはそれ以上の直径のディンプルを付けたゴルフボールが形成される。

30

成形後、製造したゴルフボールは、米国特許第4,911,451号（その内容は、本明細書中で参考として援用されている）で開示されるような種々の追加処理工程（例えば、バフ仕上げ、塗装およびマーク付け）にかけてもよい。

この高酸性アイオノマー樹脂内層および比較的柔軟で低曲げ弾性率の外層から製造した得られたゴルフボールは、所望の反発係数および耐久性を示し、同時に、先行技術の柔軟なバラタまたはバラタ様のカバーと関連した感触およびスピン特性を与える。

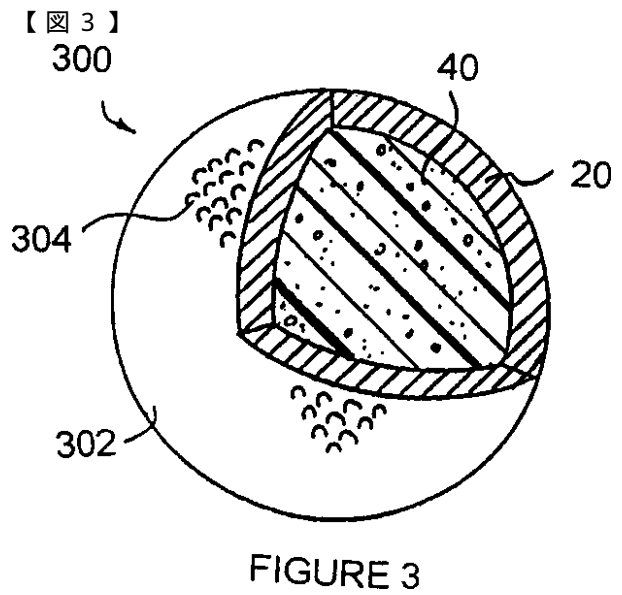
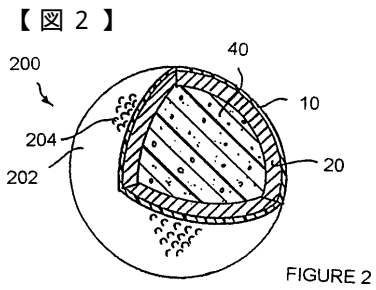
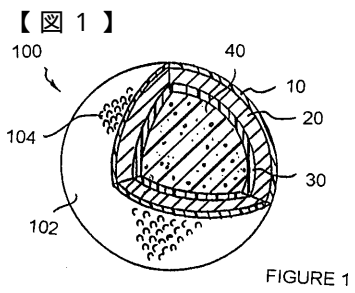
40

さらに他の実施態様では、このゴルフボールの最も外側の外周に沿って、金属殻が配置され、それゆえ金属外面を提供する。同様に、金属殻は、ディンプルを付けた成形ゴルフボールの上に配置してもよい。先に記述した金属マンツルは、高分子外側カバーなしで使用でき、それゆえ、金属外面を有するゴルフボールが提供できる。金属外面を設けることにより、耐擦り傷性および耐切断性のある非常に硬い表面のボールが得られる。さらに、ゴルフボールの外周の回りに、比較的密で重い金属殻を配置することにより、比較的スピンし難く飛距離の長いボールが得られる。さらに、このようなボールの高い慣性モーメントは、長い転がり距離を促す。

本発明は、好ましい実施態様に関連して記述している。明らかに、先の詳細な説明を読み

50

理解することにより、改良および変更が他に行われる。本発明は、これらの改良および変更（それらが、添付の請求の範囲またはそれらの等価物の範囲内に入る限り）をすべて含むものとして、解釈されることを意図している。



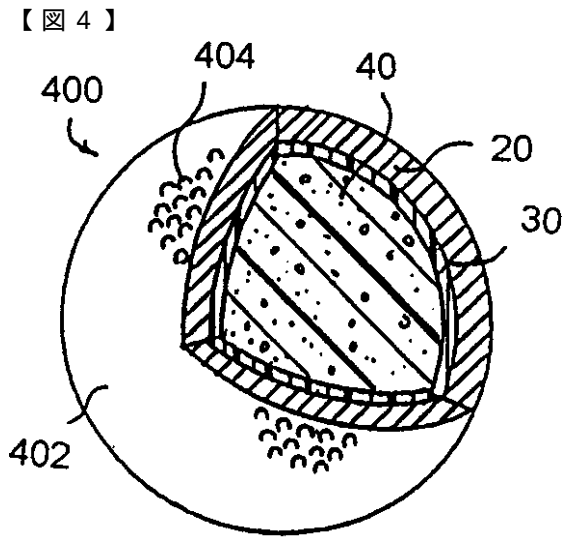


FIGURE 4

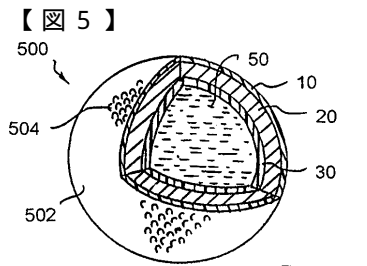


FIGURE 5

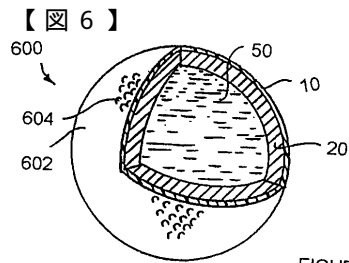


FIGURE 6

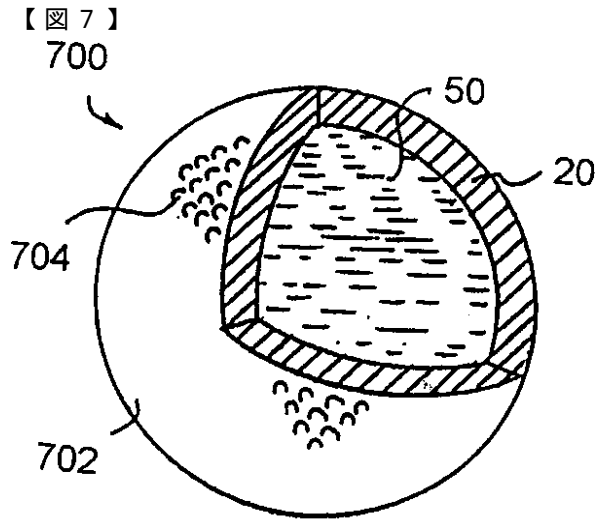


FIGURE 7

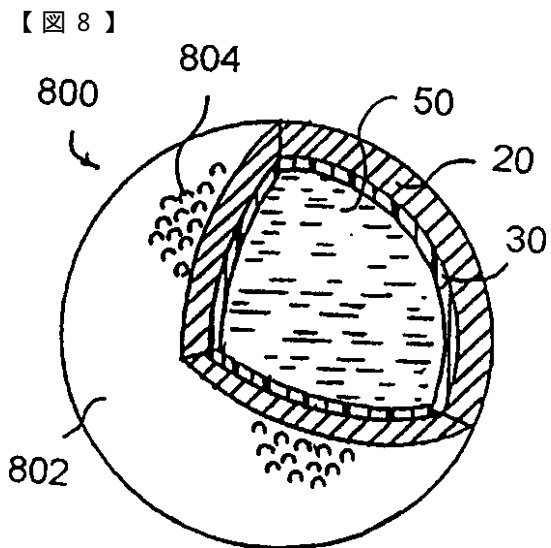


FIGURE 8

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 08/969,083

(32)優先日 平成9年11月12日(1997.11.12)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ネスピット, アール . デニス

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01085, ウェストフィールド, ディア パス レーン
20

審査官 赤坂 祐樹

(56)参考文献 米国特許第03031194(US, A)

国際公開第96/040382(WO, A1)

特開平02-279177(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A63B 37/00 - 37/14

A63B 45/00