

(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2011-5258

(P2011-5258A)

(43) 公開日 平成23年1月13日(2011.1.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 3 B 37/00 (2006.01)	A 6 3 B 37/00 L	
	A 6 3 B 37/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2010-145558 (P2010-145558) (22) 出願日 平成22年6月25日 (2010. 6. 25) (31) 優先権主張番号 12/493, 504 (32) 優先日 平成21年6月29日 (2009. 6. 29) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023593 アクシュネット カンパニー ACUSHNET COMPANY アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O 2 7 1 9 フェアヘイヴン ブリッジ ス トリート 3 3 3 (74) 代理人 100086531 弁理士 澤田 俊夫 (74) 代理人 100093241 弁理士 宮田 正昭 (74) 代理人 100101801 弁理士 山田 英治
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 柔らかく、低圧縮のセンタと、柔らかく、柔軟な外側カバー層と、センタおよび外側カバー層の間に配され比較的硬く、高圧縮の中間層とを具備する多層ゴルフボールを提供する。

【解決手段】 センタ、中間層、外側カバーから構成される。センタ、中間層はポリブタジエン組成物から構成され中間層単独のコア圧縮は2.5圧縮ポイントだけセンタの圧縮より大きい。外側カバー層は曲げ弾性率が40000psi以下の組成物から製造される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

直径が 1 . 5 0 0 インチ未満で、圧縮が 5 0 以下で、ポリブタジエン組成物から製造されたセンタと、

曲げ弾性率が 4 0 0 0 0 p s i 以下の組成物から製造された外側カバー層と、

上記センタおよび上記外側カバー層の間に配された中間層であって、外側表面硬度が 6 0 ショア D より大きく、単一コア圧縮が 6 0 以上のポリブタジエン組成物から製造された上記中間層とを有し、

上記センタの外側表面硬度、および上記外側カバー層の外側表面硬度が、上記中間層の
10 上記外側表面硬度より小さく、

上記中間層のソリッドの単一コア圧縮が少なくとも 2 5 圧縮ポイントだけ上記センタの圧縮より大きいことを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】

上記センタのポリブタジエン組成物は、ジアクリレート、ジメタクリレート、およびモノメタクリレートの金属塩からなるグループから選択された、0 から 2 0 p h r のコエージェントを有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 3】

上記中間層のポリブタジエン組成物は、ジアクリレート、ジメタクリレート、およびモノメタクリレートの金属塩からなるグループから選択された、4 0 p h r 以上のコエージェントを有する請求項 1 記載のゴルフボール。
20

【請求項 4】

上記中間層のソリッドの単一コア圧縮が少なくとも 3 0 圧縮ポイントだけ上記センタの圧縮より大きい請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 5】

上記センタの直径が 1 . 3 0 0 インチ以上である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 6】

上記センタの圧縮は 2 0 から 4 5 である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 7】

上記中間層の曲げ弾性率は 2 5 0 0 0 p s i から 9 0 0 0 0 p s i である請求項 1 記載のゴルフボール。
30

【請求項 8】

上記中間層の曲げ弾性率は 5 0 0 0 0 p s i から 9 0 0 0 0 p s i である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 9】

径が 1 . 5 0 0 インチ未満で、圧縮が 5 0 以下で、ポリブタジエン組成物から製造されたセンタと、

曲げ弾性率が 4 0 0 0 0 p s i 以下の組成物から製造された外側カバー層と、

上記センタおよび上記外側カバー層の間に配された中間層であって、外側表面硬度が 6 0 ショア D より大きく、単一コア圧縮が 6 0 以上のポリブタジエン組成物から製造された上記中間層とを有し、
40

上記センタの外側表面硬度、および上記外側カバー層の外側表面硬度が、上記中間層の
上記外側表面硬度より小さく、

上記センタと、上記中間層と、上記センタおよび上記中間層の間に配された任意のオブション層とからなる第 1 のゴルフボールアッセンブリの圧縮が、上記センタと上記センタおよび上記中間層の間に配された任意のオブション層とからなる第 2 のゴルフボールアッセンブリの圧縮より少なくとも 1 5 圧縮ポイント大きいことを特徴とするゴルフボール。

【請求項 1 0】

上記センタのポリブタジエン組成物は、ジアクリレート、ジメタクリレート、およびモノメタクリレートの金属塩からなるグループから選択された、0 から 2 0 p h r のコエージェントを有する請求項 9 記載のゴルフボール。
50

【請求項 1 1】

上記中間層のポリブタジエン組成物は、ジアクリレート、ジメタクリレート、およびモノメタクリレートの金属塩からなるグループから選択された、40 p h r 以上のコエージェントを有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 1 2】

上記センタの直径が 1 . 3 0 0 インチ以上である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 1 3】

上記センタの圧縮は 2 0 から 4 5 である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 1 4】

上記中間層の組成物の曲げ弾性率は 2 5 0 0 0 p s i から 9 0 0 0 0 p s i である請求項 9 記載のゴルフボール。 10

【請求項 1 5】

上記中間層の曲げ弾性率は 5 0 0 0 0 p s i から 9 0 0 0 0 p s i である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 1 6】

上記第 1 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮が上記第 2 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より少なくとも 2 0 圧縮ポイント大きい請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 1 7】

上記第 1 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮が上記第 2 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より少なくとも 3 0 圧縮ポイント大きい請求項 9 記載のゴルフボール。 20

【請求項 1 8】

上記第 1 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮が上記第 2 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より少なくとも 4 0 圧縮ポイント大きい請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 1 9】

上記第 1 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮が上記第 2 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より少なくとも 5 0 圧縮ポイント大きい請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 2 0】

上記第 1 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮が上記第 2 のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より少なくとも 6 0 圧縮ポイント大きい請求項 9 記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【0 0 0 1】

この発明は、全般的にはゴルフボールに関し、より具体的には、柔らかく、低圧縮のセンタと、柔らかく柔軟な外側カバー層と、センタおよび外側カバー層の間に配された比較的硬く、高圧縮の中間層と具備するゴルフボールに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

米国特許第 4 , 8 6 3 , 1 6 7 号明細書 (M a t s u k i 等。特許文献 1) は、リバウンド特性を改善させ、初期速度が大きいスリーピースゴルフボールを開示しており、これは、センタ部分、センタ部分の上に配された外側層、およびこの外側層の上に配されたカバーを有する。このゴルフボールは、外側層上の硬度が内側層より大きいことが好ましい。 40

【0 0 0 3】

米国特許第 5 , 0 4 8 , 8 3 8 号明細書 (C h i k a r a i s h i 等。特許文献 2) は、内側層および外側層からなるツーピースソリッドコアとコアを包囲するカバーとを有するスリーピースゴルフボールを開示している。その事例は、内側コア層が外側コア層と同一の硬さであるか、または柔らかく、かつ、カバー組成物が内側および外側コア層の双方より柔らかいゴルフボールを説明している。

【0 0 0 4】

米国特許第 5 , 1 8 4 , 8 2 8 号明細書 (K i m 等。特許文献 3) は、内側コアおよび 50

外側層により実現されるコアアッセンブリとカバーとを有し、以下の特徴を有するソリッドスリーピースゴルフボールを開示している。すなわち、この特徴は、a) 内側コアの直径が23～35mmの範囲で、その硬度(ショアD)が30～62の範囲であり、b) 外側層の直径が31～41mmの範囲で、その硬度(ショアD)が30～56の範囲であり、c) ゴルフボールは、当該ゴルフボールの内側コアおよび外側層の間のインターフェースに配された内側コアの外側サイトで46～62の範囲の最大硬度(ショアD)を有し、その硬度は内側および外側の双方に向かって減少することである。内側および外側コア層は、それぞれ35～50重量部、および25～40重量部の共架橋剤、例えば亜鉛ジアクリレートおよび亜鉛ジメタクリレートそれぞれを有するゴム組成物から形成される。

【0005】

10

米国特許第7,015,300号明細書(Rajagopalan等。特許文献4)は、コアと、このコアの回りに配され、硬度が約30ショアD以上で、曲げ弾性率が約1000psiから約8000psiで、厚さが約0.01インチから約0.100インチで、p-フェニレンジイソシアネートを含む熱可塑性組成物から製造された層と、硬度が約20ショアD以上で、曲げ弾性率が約1000psiから約3000psiで、厚さが約0.01インチから約0.05インチで、熱硬化性材料から製造されたカバーとを含むゴルフボールを開示している。

【0006】

米国特許第6,926,620号明細書(Dalton等。特許文献5)は、1以上の層からなるコアと、1以上の層からなるカバーと、コアおよびカバーの間に配されたマントル層とを有するゴルフボールを開示している。マントル層は、熱可塑性材料、好ましくは、60ショアDを超える硬度、および、34を超えるバショアー弾性(Bashore Resilience)、および350°F(176.7°C)をこえるピカット点(vicat)を有する熱可塑性材料を有する。

20

【0007】

背景の参考技術は、また、例えば、米国特許第4,714,253号明細書および同第5,002,281号明細書(Nakahara等)、並びに、米国特許第5,935,022号明細書(Sugimoto等)、同第4,781,383号明細書(Kamada等)、同第4,625,964号明細書(Yamada)、同第6,838,519号明細書(Rajagopalan等)、同第7,005,479号明細書(Morgan等)、および同第6,905,648号明細書(Sullivan等)を含む。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,863,167号明細書

【特許文献2】米国特許第5,048,838号明細書

【特許文献3】米国特許第5,184,828号明細書

【特許文献4】米国特許第7,015,300号明細書

【特許文献5】米国特許第6,926,620号明細書

【発明の開示】

40

【0009】

1 実施例において、この発明は、主に、センタと、外側カバー層と、これらセンタおよび外側カバー層の間に配された中間層とからなり、センタの外側表面の硬度および外側カバー層の外側表面の硬度が中間層の外側表面の硬度より小さいゴルフボールを実現する。センタはポリブタジエン組成物から製造され、その直径は1.500インチ未満であり、その圧縮は50以下である。中間層の外側表面の硬度は60ショアDより大きく、この中間層はソリッドの単一コア圧縮が60以上のポリブタジエン組成物から製造される。外側カバー層は曲げ弾性率が4000psi以下の組成物から製造される。中間層のソリッドの単一コア圧縮は、センタの圧縮より少なくとも25圧縮ポイント大きい。

【0010】

50

他の実施例において、この発明は、センタと、外側カバー層と、これらセンタおよび外側カバー層の間に配された中間層とを有し、センタの外側表面の硬度および外側カバー層の外側表面の硬度が中間層の外側表面の硬度より小さいゴルフボールを実現する。センタはポリブタジエン組成物から製造され、その直径は1.500インチ未満であり、その圧縮は50以下である。中間層の外側表面の硬度は60ショアDより大きく、この中間層はソリッドの単一コア圧縮が60以上のポリブタジエン組成物から製造される。外側カバー層は曲げ弾性率が40000psi以下の組成物から製造される。センタ、中間層、およびこれらセンタおよび中間層の間に配されるオブションの層からなる第1のゴルフボールサブアセンブリは、センタおよび、このセンタと中間層の間に配される任意のオブションの層からなる第2のサブアセンブリより、少なくとも10圧縮ポイントだけ大きな圧縮を有する。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

この発明は、柔らかく、低圧縮のセンタ、柔らかく、柔軟な外側カバー層、ならびに、これらセンタおよび外側カバー層の間に配された比較的硬く高圧縮の中間層を具備するゴルフボールに向けられている。柔らかく、低圧縮のセンタ、または二重コア実施例の全体コア（すなわち中間層に包囲されるべきゴルフボールサブアセンブリ）の外側直径は、その下限が、0.500または0.750または0.800または1.000または1.200または1.300インチであり、その上限が1.350または1.400または1.450または1.500または1.530または1.550または1.580または1.600または1.630インチの範囲である。

20

【0012】

センタ、または二重コア実施例の全体コア（すなわち中間層に包囲されるべきゴルフボールサブアセンブリ）の圧縮は、好ましくは、70以下、または70未満、または60以下、または60未満、または50以下、または50未満、または45以下、または45未満、または40以下、または40未満、またはその圧縮は、下限が5または10または15または20または25または30で、上限が40または45または50または60または70の範囲であり、かつその反発係数（「COR」）が0.700以上、または0.750以上、または0.770以上である。

30

【0013】

センタと、中間層と、これらセンタおよび中間層の間に配された任意のオブションの層とを有するゴルフボールサブアセンブリの圧縮は、センタと、センタおよび中間層の間に配された任意のオブションの層を有するが中間層自体は除いたゴルフボールサブアセンブリの圧縮と同一か大きい。好ましくは、センタと、中間層と、これらセンタおよび中間層の間に配された任意のオブションの層とを有する第1のゴルフボールサブアセンブリの圧縮は、センタと、センタおよび中間層の間に配された任意のオブションの層を有するが中間層自体は除いた第2のゴルフボールサブアセンブリの圧縮より大きく、第1のゴルフボールサブアセンブリの圧縮および第2のゴルフボールサブアセンブリの圧縮の間の差は、10圧縮ポイント以上、または10圧縮ポイントを超え、または、15圧縮ポイント以上、または15圧縮ポイントを超え、または、20圧縮ポイント以上、または20圧縮ポイントを超え、または、25圧縮ポイント以上、または25圧縮ポイントを超え、または、30圧縮ポイント以上、または30圧縮ポイントを超え、または35圧縮ポイントを以上、または40圧縮ポイントを以上、または50圧縮ポイントを以上、または60圧縮ポイントを以上、または70圧縮ポイントを以上である。

40

【0014】

センタと、中間層と、これらセンタおよび中間層の間に配された任意のオブションの層とを有するゴルフボールサブアセンブリのCORは、好ましくは0.790以上、または0.805以上、または0.810以上である。

【0015】

比較的硬い中間層の厚さは、下限が0.005または0.010または0.020また

50

は 0.030 または 0.035 または 0.040 または 0.050 または 0.060 または 0.070 インチであり、上限が 0.100 または 0.110 または 0.125 または 0.150 または 0.200 または 0.225 インチの範囲である。中間層の外側表面の硬度は、センタまたは二重コア実施例の全体コア（すなわち中間層に包囲されるべきゴルフボールサブアセンブリ）の硬度より大きい。1 実施例では、中間層の外側表面の硬度は、70 ショア C 以上、または 75 ショア C 以上、または 80 ショア C 以上、または 83 ショア C 以上、または 83 ショア C より大きく、または 85 ショア C 以上、または 85 ショア C より大きく、または 90 ショア C 以上、または 90 ショア C より大きい。他の実施例では、中間層の外側表面の硬度は、50 ショア D 以上、または 50 ショア D より大きく、または 55 ショア D 以上、または 55 ショア D より大きく、または 60 ショア D 以上、または 60 ショア D より大きい。

10

【0016】

ゴルフボールの外側表面の硬度は、対向する半球から取った多数の測定の平均から取得され、コアの分離線または表面欠陥、例えば穴または突起の上の測定を行わないように配慮する。硬度の測定は ASTM D - 2240 「デュロメータによるゴムおよびプラスチックの凹み硬度」に従ってなされる。曲面ゆえに、表面硬度が読み取られる前にゴルフボールまたはゴルフボールサブアセンブリをデュロメータインデンタの真下に中心づけられるようにコアを扱う必要がある。0.1 硬度単位まで読みとることが可能な較正済みの 1 つのデジタルデュロメータをすべての硬度測定に用い、最大の読みが得られた後 1 秒後に硬度の読みを取得するように設定した。デジタルデュロメータはその脚部を平行にし自動スタンドの基部に取り付け、デュロメータ上の重量およびアタック速度が ASTM D - 2240 に適合するようにしなければならない。

20

【0017】

硬度ポイントは任意の幾何学位置において 1 度だけ測定されるべきである。

【0018】

センタ、中間層、およびそれらセンタおよび中間層の任意のオブションの層の各々は、米国特許第 7,537,530 号明細書および同第 7,537,529 号明細書に開示されるようにゼロまたは負の硬度勾配を伴って良く、また米国特許出願公開第 2008/0161130 号、同第 2008/0161132 号に開示されるようになりかなり急峻な勾配を伴って良く、ここで、米国特許第 7,544,730 号明細書に開示されるようにオブションとしてレソルシノール化合物を使用して製造して良く、また、これらの層は米国特許第 7,429,221 号明細書および同第 7,410,429 号明細書に開示されるように反対の勾配を伴っても良い。これらの文献の内容は参照してここに組み入れる。

30

【0019】

この発明を開示する目的の範囲において、ゴルフボールの硬度勾配は、層の外側表面および層の内側表面の硬度特定値によって定義される。用語「負」および「正」は、ゴルフボール部品の最も内側の部分の硬度値を、当該部品の外側表面の硬度値から引いた結果を指す。例えば、ソリッドコアの外側表面の硬度値が中心より小さい（すなわち、表面が中心より柔らかい）ならば、硬度勾配は「負」の勾配と見なされる。

40

【0020】

硬度勾配は、例えば、2007 年 8 月 1 日出願の米国特許出願第 11/832,163 号、2007 年 11 月 14 日出願の米国特許出願第 11/939,634 号、2007 年 11 月 14 日出願の米国特許出願第 11/939,637 号、および 2007 年 11 月 14 日出願の米国特許出願第 11/939,637 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。

【0021】

1 実施例において、センタはゴムベースの組成物から生成され、これはベースゴム、開始剤、コエージェント、およびオブションの 1 または複数の酸化亜鉛、ステアリン酸または亜鉛ステアリン酸塩、酸化防止剤、および柔軟化・高速化剤を有する。適切なベースゴムは、天然ゴム、および合成ゴムを含み、これは、非限定的には、ポリブタジエン、ポリ

50

イソブレン、エチレンプロピレンゴム（「EPR」）、スチレン-ブタジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム（例えば、SI、SIS、SB、SBS、SIBS、その他、ただし「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、「B」はブタジエンである）、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ポリスチレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリ尿素エラストマー、メタローセン触媒エラストマー、およびプラストマー、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、ブタジエンのアクリロニトリルとのコポリマー、ポリクロロプレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソブレンゴム、アクリロニトリル塩化イソブレンゴム、およびこれらの2以上の組み合わせを含む。ジエンゴム、とくに、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン、およびポリブタジエンの他のエラストマーとの混合物が好ましく、ここで、ポリブタジエンの量は、混合物の総ポリマー重量をベースに少なくとも40wt%だけ存在する。とくに好ましいポリブタジエンは、高シスのネオジミウム触媒ポリブタジエン、およびコバルト-、ニッケル-、またはリチウム-触媒のポリブタジエンを含む。商業的に入手可能なポリブタジエンの適切な例は、これに限定されないが、LANXESS社から商業的に入手可能な、Buna CB 高シスのネオジミウム触媒ポリブタジエンゴム、例えば、Buna 23、およびTaktene（商標）高シスのコバルト触媒ポリブタジエンゴム、例えば、Taktene（商標）220および221；Dow Chemical社から商業的に入手可能なSEBR-1220；Polimeri Europa（商標）社から商業的に入手可能なEuroprene（商標）NEOCIS（商標）BR40およびBR60；UBE Industry社から商業的に入手可能なUBE POL-BR（商標）ゴム；およびJapan Synthetic Rubber社から商業的に入手可能なBR01；およびKarbocem社から商業的に入手可能なNeodene 高シス・ネオジミウム触媒ポリブタジエンゴム、例えば、Neodene BR 40を含む。

10

20

30

40

【0022】

適切な過酸化物開始剤は有機ペルオキシド、フリーラジカルを発生可能な高エネルギー放射源、およびこれらの組み合わせを含む。フリーラジカルを発生可能な高エネルギー放射源は、これに限定されないが、電子ビーム、紫外線放射、ガンマ放射、X-線放射、赤外線放射、熱、およびこれらの組み合わせを含む。適切な有機ペルオキシドは、これに限定されないが、ジクミルペルオキシド；n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート；1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン；ジ-t-ブチルペルオキシド；ジ-t-アミルペルオキシド；t-ブチルペルオキシド；t-ブチルクミルペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3；ジ(2-t-ブチル-ペルオキシイソプロピル)ベンゼン；ジラウロイルペルオキシド；ジベンゾイルペルオキシド；t-ブチルヒドロペルオキシド；ラウリルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド；およびこれらの混合物を含む。適切な商業的に入手可能なペルオキシドの例は、これに限定されないが、Akzo Nobelから商業的に入手可能なPerkadox（商標）BCジクミルペルオキシド、RT Vanderbilt社から商業的に入手可能なVarox（商標）ペルオキシド、例えば、Varox（商標）ANSベンゾイルペルオキシドおよびVarox（商標）231の1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含む。ペルオキシド開始剤は一般にゴム組成物中に重量基準でベースゴム100部に対して少なくとも0.05部の量だけ存在し、または、重量基準でベースゴム100部に対して0.05部または0.1部または0.8部または1部または1.25部または1.5部の下限および重量基準でベースゴム100部に対して2.5部または3部または3.5部または5部または6部または10部または15部の上限を有する範囲内の量だけ存在する。

【0023】

コエージェントは一般にペルオキシドとともに使用され硬化状態を増大させる。適切なコエージェントは、これに限定されないが、不飽和カルボン酸の金属塩；不飽和ビニル化

50

合物および多価モノマー（例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート）；フェニレンビスマレイミド；およびこれらの混合物を含む。適切な金属塩の具体的な例は、これに限定されないが、アクリレート、ジアクリレート、メタクリレート、およびジメタクリレートの１または複数の金属塩を含む。ただし、金属はマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、リチウム、ニッケル、およびナトリウムから選択される。具体的な実施例では、コエージェントは、アクリレート、ジアクリレート、メタクリレートおよびジメタクリレートの亜鉛塩およびこれらの組み合わせから選択される。他の具体的な実施例では、コエージェントは亜鉛ジアクリレートである。この発明のゴルフボールのセンタを製造するためのゴム組成物は、好ましくは、重量基準でベースゴム１００部に対して４０部未満のコエージェントを有する。具体的な実施例において、コエージェントはセンタの組成物中に、重量基準でベースゴム１００部に対して、３５部以下、または３０部以下、または３０部未満、または２５部以下、または２０部以下の量だけ存在し、また下限が０または１または１０部で、上限が１５または２０または２５または３０または３５部の範囲で存在する。

【００２４】

１または複数の非活性コエージェント、例えば亜鉛モノメタクリレートおよび種々の液体性アクリレートおよびメタクリレートが使用される場合、使用される非活性のコエージェントの量は、亜鉛ジアクリレートおよび亜鉛ジメタクリレートのコエージェントに対する量と同じまたはより多くてよい。所望の圧縮は架橋剤の量を調整して実現してよく、これは、例えばコエージェントのタイプおよび量を変化させて実現できる。

【００２５】

この発明の組成物中にオプションの硬化剤を用いてもよい。適切な硬化剤は、これに限定されないが、硫黄；N-オキシジエチレン２-ベンゾチアゾールスルフェンアミド；N，N-ジ-オルト-トリルグアニジン；ビスマスジメチルジチオカルバメート；N-シクロヘキシル２-ベンゾチアゾールスルフェンアミド；N，N-ジフェニルグアニジン；４-モルホリニル-２-ベンゾチアゾールジスルフィド；ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド；チウラムジスルフィド；メルカプトベンゾチアゾール；スルフェンアミド；ジチオカルバメート；チウラムスルフィド；グアニジン；チオ尿素；キサントエート；ジチオホスフェート；アルデヒド-アミン；ジベンゾチアジルジスルフィド；テトラエチルチウラムジスルフィド；テトラブチルチウラムジスルフィド；およびこれらの組み合わせを含む。

【００２６】

この発明のゴム組成物はオプションとして１または複数の酸化防止剤を含む。酸化防止剤は、ゴムの酸化破壊を阻止しまたは阻害する化合物であるいくつかの酸化防止剤はフリーラジカル捕捉剤としても働く。そのため、ゴム組成物中に酸化防止剤が含まれると、使用されるフリーラジカルの量はここで開示される量と同等かそれより大きくなる。適切な酸化防止剤は、例えば、ジヒドロキノリンの酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、およびフェノール型酸化防止剤を含む。

【００２７】

ゴム組成物は、また、コアまたはカバーの密度および／または比重を調整するために１または複数のフィラーを含んでも良い。フィラーの例は、沈降水和シリカ、クレー、タルク、アスベスト、ガラス繊維、アラミド繊維、マイカ、メタ珪酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、硫化亜鉛、リトボン、ケイ酸塩、炭化珪素、珪藻土、ポリ塩化ビニル、炭酸塩（例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム）、金属（例えば、チタン、タングステン、アルミニウム、ビスマス、ニッケル、モリブデン、鉄、鉛、銅、ホウ素、コバルト、ベリリウム、亜鉛、錫）、金属合金（例えば、スチール、黄銅、青銅、炭化ホウ素ホイスカー、炭化タングステンホイスカー）、酸化物（例えば、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム）、粒子炭素質材料（例えば、グラファイト、カーボンブラック、コットンフロック、天然ピチューメン、セルロースフロック、レザー繊維）、金属ステアリン酸塩、マイクロバルーン（例えば、ガラス、セ

10

20

30

40

50

ラミック)、フライアッシュ、リグリン(すなわち粉砕されて再利用されるコア材料)、ナノフィラーおよびこれらの組み合わせを含む。ゴム組成物中に存在する粒状材料の量は、典型的には、重量基準でベースゴム100部に対して5部または10部の下限および重量基準でベースゴム100部に対して30部または50部または100部の上限の範囲である。フィラー材料は二重の機能を持つフィラー、例えば、酸化亜鉛(フィラー/酸捕捉剤として使用されてよい)および二酸化チタン(フィラー/光沢剤として使用されてよい)であってよい。

【0028】

ゴム組成物はオプションとして処理助剤、処理オイル、可塑剤、着色剤、香料、化学吹き出しまたは発泡剤、脱泡剤、安定剤、軟化剤、衝撃修正剤、フリーラジカル捕捉剤、促進剤、スコーチ遅延剤、その他から選択された1または複数種類の添加剤も含んでよい。ゴム組成物中に典型的に存在する添加剤の量は、典型的には、重量基準でベースゴム100部に対して0部の下限および重量基準でベースゴム100部に対して20部または50部または100部または150部の上限の範囲である。

10

【0029】

ゴム組成物はオプションの柔軟化・高速化剤を含んでもよい。ここで使用されるように「柔軟化・高速化剤」(soft and fast agent)は、柔軟化・高速化剤なしに準備した場合に較べて、コアを1)一定のCORの下でより柔らかく(より小さな圧縮)し、または2)等しい圧縮でより大きなCORを伴うようにする、任意の化合物またはそれらのブレンド、または任意の組み合わせを意味する。好ましくは、ゴム組成物は約0.05 phrから約10.0 phrの柔軟化・高速化剤を含有する。1実施例において、柔軟化・高速化剤は0.05または0.1または0.2または0.5 phrの下限で、1.0または2.0または3.0または5.0 phrの上限の範囲内の量だけ存在する。他の実施例では、柔軟化・高速化剤は2.0 phrから5.0 phr、または、2.35 phrから4.0 phr、または2.35 phrから3.0 phrの範囲で存在する。代替的な高濃度の実施例では、柔軟化・高速化剤は5.0 phrから10.0 phr、または6.0 phrから9.0 phr、または7.0 phrから8.0 phrの範囲で存在する。他の実施例では、柔軟化・高速化剤は2.6 phrの量だけ存在する。

20

【0030】

適切な柔軟化・高速化剤は、これに限定されないが、有機硫黄または金属含有有機硫黄化合物；モノ、ジ、およびポリスルフィド、チオールおよびメルカプト化合物を含む有機硫黄化合物；無機硫黄化合物；有機硫黄化合物と無機硫黄化合物とのブレンド；第VIA族の化合物；硫黄または金属を含有しない置換または非置換の芳香族有機化合物；芳香族有機金属化合物；ヒドロキノン；ベンゾキノン；キンヒドロ；カテコール；レソルシノール；およびこれらの混合物を含む。

30

【0031】

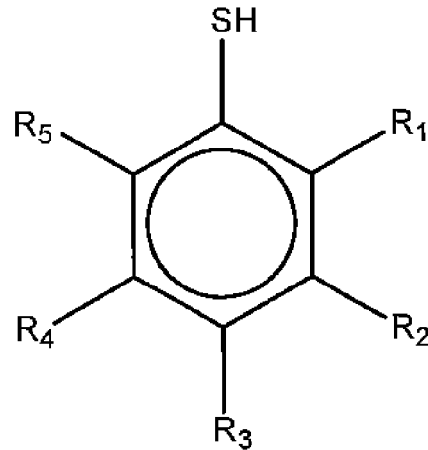
ここで使用されるように、用語「有機硫黄化合物」は、炭素、水素およびイオウを含有する任意の化合物を称し、ここで、硫黄は少なくとも1個の炭素に直接に結合する。ここで使用されるように、用語「イオウ化合物」は、元素状イオウ、高分子イオウ、またはこれらの組合せである化合物を意味する。さらに、「元素状イオウ」はS₈の環構造体を称し、「高分子イオウ」は元素状イオウに対して少なくとも1個の追加のイオウを含む構造体であることを理解すべきである。

40

【0032】

とくに適切な柔軟化・高速化剤は、以下の一般式を有する有機硫黄化合物である。

【化 1】



10

式中、 $R_1 \sim R_5$ はいずれの順番であってもよく、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基；ハロゲン基；チオール基（ $-SH$ ）、カルボキシレート基；スルホネート基；及び水素であってよく、また、ペンタフルオロチオフェノール；2-フルオロチオフェノール；3-フルオロチオフェノール；4-フルオロチオフェノール；2,3-フルオロチオフェノール；2,4-フルオロチオフェノール；3,4-フルオロチオフェノール；3,5-フルオロチオフェノール；2,3,4-フルオロチオフェノール；3,4,5-フルオロチオフェノール；2,3,4,5-テトラフルオロチオフェノール；2,3,5,6-テトラフルオロチオフェノール；4-クロロテトラフルオロチオフェノール；ペンタクロロチオフェノール；2-クロロチオフェノール；3-クロロチオフェノール；4-クロロチオフェノール；2,3-クロロチオフェノール；2,4-クロロチオフェノール；3,4-クロロチオフェノール；3,5-クロロチオフェノール；2,3,4-クロロチオフェノール；3,4,5-クロロチオフェノール；2,3,4,5-テトラクロロチオフェノール；2,3,5,6-テトラクロロチオフェノール；ペンタブロモチオフェノール；2-ブロモチオフェノール；3-ブロモチオフェノール；4-ブロモチオフェノール；2,3-ブロモチオフェノール；2,4-ブロモチオフェノール；3,4-ブロモチオフェノール；3,5-ブロモチオフェノール；2,3,4-ブロモチオフェノール；3,4,5-ブロモチオフェノール；2,3,4,5-テトラブロモチオフェノール；2,3,5,6-テトラブロモチオフェノール；ペンタヨードチオフェノール；2-ヨードチオフェノール；3-ヨードチオフェノール；4-ヨードチオフェノール；2,3-ヨードチオフェノール；2,4-ヨードチオフェノール；3,4-ヨードチオフェノール；3,5-ヨードチオフェノール；2,3,4-ヨードチオフェノール；3,4,5-ヨードチオフェノール；2,3,4,5-テトラヨードチオフェノール；2,3,5,6-テトラヨードチオフェノール；及びこれらの亜鉛塩であってよい。好ましくはハロゲン化した有機硫黄化合物はペンタクロロチオフェノールであり、これは純粋な形態で市場から入手可能であり、又はペンタクロロチオフェノールを45パーセント（2,4部のPCTPに相当する）付加した硫黄化合物を含むクレイをベースとするキャリアであるSTRUKTOL（登録商標）の商標名で入手可能である。STRUKTOL（商標）はオハイオ州ストウのStruktol Company of Americaから商業的に入手可能である。PCTPは商業的にカリフォルニア州サンフランシスコのeChinacemから純粋な形態で入手可能であり、サンフランシスコのeChinacemから塩の形態で入手可能である。最も好ましくは、ハロゲン化した有機硫黄化合物はペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩であり、これはサンフランシスコのeChinacemから商業的に入手可能である。最も好ましくは、ハロゲン化した有機硫黄化合物はペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩であり、これはサンフランシスコのeChinacemから商業的に入手可能である。適切な有機硫黄化合物は、さらに、例えば、米国特許第6,635,716号、同第6,919,393号、同第7,005,479号、および同第7,148,279号に開示されており

20

30

40

50

、その内容は参照してここに組み入れる。

【 0 0 3 3 】

適切な金属含有有機硫黄化合物は、これに限定されないが、ジエチルジチオカルバメート、ジアミルジチオカルバメート、およびジメチルジチオカルバメートのカドミウム、銅、鉛、およびテルリウム類似体、またはこの混合物である。付加的な例は米国特許第 7 , 0 0 5 , 4 7 9 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。

【 0 0 3 4 】

適切なジスルフィドは、これに限定されないが、4 , 4 ' - ジフェニルジスルフィド ; 4 , 4 ' - ジトリルジスルフィド ; 2 , 2 ' - ベンズアミドジフェニルジスルフィド ; ビス (2 - アミノフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - アミノフェニル) ジスルフィド ; ビス (3 - アミノフェニル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (4 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (3 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (4 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (5 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (6 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (7 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (8 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (2 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (3 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (4 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (5 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (6 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (7 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (8 - アミノナフチル) ジスルフィド ; 1 , 2 ' - ジアミノ - 1 , 2 ' - ジチオジナフタレン ; 2 , 3 ' - ジアミノ - 1 , 2 ' - ジチオジナフタレン ; ビス (4 - クロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - クロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (3 - クロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - ブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - ブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (3 - ブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - フルオロフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - イオドフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 5 - ジクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (3 , 5 - ジクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 6 - ジクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 5 - ジブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (3 , 5 - ジブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - クロロ - 5 - ブロモフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタクロロフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - シアノフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - シアノフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - ニトロフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - ニトロフェニル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ジチオ安息香酸エチルエステル ; 2 , 2 ' - ジチオ安息香酸メチルエステル ; 2 , 2 ' - ジチオ安息香酸 ; 4 , 4 ' - ジチオ安息香酸エチルエステル ; ビス (4 - アセチルフェニル) ジスルフィド ; ビス (2 - アセチルフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - ホルミルフェニル) ジスルフィド ; ビス (4 - カルバモイルフェニル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ジナフチルジスルフィド ; 2 , 2 ' - ジナフチルジスルフィド ; 1 , 2 ' - ジナフチルジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (1 - クロロジナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (1 - ブロモナフチル) ジスルフィド ; 1 , 1 ' - ビス (2 - クロロナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (1 - シアノナフチル) ジスルフィド ; 2 , 2 ' - ビス (1 - アセチルナフチル) ジスルフィド等 ; またはこれらの混合物がある。

【 0 0 3 5 】

適当な無機硫化物成分は、これに限定されないが、硫化チタン、硫化マンガン、および鉄、カルシウム、コバルト、モリブデン、タンゲステン、銅、セレン、イットリウム、亜鉛、錫、およびビスマスの類似の硫化物を包含する。

【 0 0 3 6 】

適切な第 V I A 族化合物は、これに限定されないが、元素硫黄および重合体硫黄、例えばオハイオ州、シャルドンの E l a s t o c h e m 社から、市販品として入手できるもの ; E l a s t o c h e m 社から各々入手できる P B (R M - S) - 8 0 元素硫黄および P

10

20

30

40

50

B (C R S T) - 6 5 重合体硫黄を含む硫黄触媒化合物；テルル触媒、例えば T E L L O Y (商 標)、およびセレン触媒、例えば V A N D E X (商 標) で、各々 R T V a n d e r b i l t 社から市販品として入手できるものを含む。

【 0 0 3 7 】

硫黄または金属を含まない、適切は置換または無置換の芳香族有機化合物は、4, 4' - ジフェニルアセチレン、アゾベンゼン、またはこれらの混合物を含むが、これらに制限されない。該芳香族有機基は、好ましくはそのサイズにおいて、 $C_6 \sim C_{20}$ なる範囲にあり、またより好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ なる範囲にある。

【 0 0 3 8 】

適切な置換または非置換芳香族有機化合物は、これに限定されないが、式 $(R_1)_x - R_3 - M - R_4 - (R_2)_y$ を有する化合物を含み、式中、 R_1 および R_2 は、各々、水素、または置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ 線状、枝分れまたは環状のアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ基、または単環、多環または縮合環の $C_6 \sim C_{24}$ 芳香族基であり； x および y は、各々、0 ~ 5 の整数であり； R_3 および R_4 は、各々、単環、多環または縮合環の $C_6 \sim C_{24}$ 芳香族基から選ばれ； M は、アゾ基または金属成分である。 R_3 および R_4 は、各々、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基から選ばれ、より好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル、ベンズアミドおよびベンゾチアジルから選ばれる。 R_1 および R_2 は、各々、好ましくは、置換または非置換の $C_1 \sim C_{10}$ 線状、枝分れまたは環状のアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ基、または $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基から選ばれる。 R_1 、 R_2 、 R_3 または R_4 が置換されている場合、その置換基としては、1 種以上の以下の置換基があり得る：ヒドロキシおよびその金属塩；メルカプトおよびその金属塩；ハロゲン；アミノ、ニトロ、シアノおよびアミド；エステル類、酸類およびその金属塩を含むカルボキシル；シリル；アクリレート類およびその金属塩；スルホンまたはスルホンアミド；およびホスフェート類およびホスファイト類。 M が金属成分である場合、 M は、当業者に入手し得る任意の適切な元素状金属であり得る。典型的には、金属は、遷移金属であるが、好ましくは、テルルまたはセレンウムである。

【 0 0 3 9 】

適切なヒドロキノンはさらに例えば米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 1 3 4 4 0 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。適切なベンゾキノンはさらに例えば米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 1 3 4 4 2 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。適切なキンヒドロンはさらに例えば米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 1 3 4 4 1 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。適切なカテコールはさらに例えば米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 1 3 1 4 4 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

【 0 0 4 0 】

具体的な実施例において、センタ組成物は、亜鉛ペンタクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール、ジトリルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジキシリルジスルフィド、2 - ニトロレソルシノール、およびこれらの組み合わせから選択された柔軟化・高速化剤を含む。

【 0 0 4 1 】

センタのゴム組成物は 1 から 1 0 0 p h r の剛化剤をオプションで含む。適切な剛化剤は、これに限定されないが、アイオノマー、酸コポリマーおよびターポリマー、ポリアミド、およびポリエステルを含む。剛化剤はさらに例えば米国特許第 6, 1 2 0, 3 9 0 号および同第 6, 2 8 4, 8 4 0 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。トランスポリイソプレン（例えば、K u r a r a y 社から商業的に入手可能な T P - 3 0 1 トランスポリイソプレン）またはトランスブタジエンゴムもコア層に剛性を付与するため、および / または常温製造特性を改善するために付加しても良く、これは、ゴルフボール製造プロセスにおいてコア層の外側シェル半体を成型するのを容易にして処理性を改善させて良い。コア層に含ませる場合、剛化剤は好ましくは 5 から 1 0 p p h の量だけ存在する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

他の実施例において、センタは高度に中和されたポリマー組成物から製造される。適切な高度に中和されたポリマーのコア組成物はさらに例えば米国特許第 7 , 2 3 0 , 0 4 5 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

【 0 0 4 3 】

他の実施例において、センタは第 1 の高度に中和されたポリマー組成物から製造され、ゴルフボールは追加的にセンタおよび中間層の間に配されるコア層を有し、センタおよび中間層の間に配されるコア層は第 2 の高度に中和されたポリマー組成物から製造される。高度に中和されたポリマー組成物（複数）から製造された 2 つの層を具備するコアはさらに例えば米国特許第 7 , 2 1 1 , 0 0 8 号および同第 7 , 2 0 7 , 9 0 3 号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

10

【 0 0 4 4 】

中間層は、以下に開示するゴム組成物または熱可塑性組成物から製造される。中間層組成物のソリッドの単一コア圧縮は、好ましくは、40 以上、または 40 より大きい、または 50 以上、または 50 より大きい、または 60 以上、または 60 より大きい、または 70 以上、または 70 より大きい、または 80 以上、または 80 より大きい、または 90 以上、または 90 より大きい、または 100 以上、または 100 より大きい、または、下限が 40 または 50 または 60 または 70 または 80 で、上限が 95 または 105 または 110 または 120 の範囲である。この開示の目的では、「ソリッドのシングルコア圧縮」は、組成物から製造された 1 . 5 5 0 インチのソリッド球の圧縮を指す。

20

【 0 0 4 5 】

中間層を製造するために適切なゴム組成物はセンタを製造するために適切なものとして先に開示したものを含むが、中間層を製造するためのゴム組成物は好ましくはベースゴム 100 部に対して重量で 35 部以上、または 35 部より多く、または 40 部以上、または 40 部より多く、または 45 部以上、または 45 部より多く、または 50 部以上、または 50 部より多く、または 55 部以上、または 55 部より多く、または 60 部以上、または 60 部より多くのエージェントを有する点で異なる。

【 0 0 4 6 】

中間層を製造するのに適切な熱可塑性組成物は、オプションとして無水マレイン酸グラフト化非アイオノマーポリマーをブレンドした、部分的または高度に中和されたアイオノマー、アイオノマーおよびポリアミドのグラフト化コポリマー、および以下の非アイオノマー性ポリマーを含み、これはこれらのホモポリマーおよびコポリマー、並びに、少なくとも 1 つのグラフト化またはコポリマー化された官能基、例えば、無水マレイン酸、アミン、エポキシ、イソシアネート、ヒドロキシル、スルホン酸塩、燐酸塩、その他と適合性がある、それらの誘導体を含む。

30

(a) ポリエステル、とくに適合格化基、例えば、スルホン酸塩または燐酸塩により改質したポリエステル。これは改質ポリ（エチレンテレフタレート）、改質ポリ（ブチレンテレフタレート）、改質ポリ（プロピレンテレフタレート）、改質ポリ（トリメチレンテレフタレート）、改質ポリ（エチレンナフタレート）、および、米国特許第 6 , 3 5 3 , 0 5 0 号および同第 6 , 0 0 1 , 9 3 0 号に開示されたもの、およびこれらの 2 以上のブレンドを含む。これらの文献の内容は参照してここに組み入れる。

40

(b) ポリアミド、ポリアミド - エーテル、およびポリアミド - エステル、および米国特許第 6 , 1 8 7 , 8 6 4 号、同第 6 , 0 0 1 , 9 3 0 号、および同第 5 , 9 8 1 , 6 5 4 号に開示されたもの、およびこれらの 2 以上のブレンド。これらの文献の内容は参照してここに組み入れる。

(c) ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン - ポリ尿素ハイブリッド、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(d) フルオロポリマー、例えば米国特許第 5 , 6 9 1 , 0 6 6 号、同第 6 , 7 4 7 , 1 1 0 号、および同第 7 , 0 0 9 , 0 0 2 号に開示されたもの、およびこれらの 2 以上のブレンド。これら文献の内容は参照してここに組み入れる。

50

(e) 非アイオノマー性酸ポリマー、例えば E / Y - および E / X / Y - タイプのコポリマー、ただし、E はオレフィン（例えばエチレン）であり、Y はカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、またはイタコン酸であり、かつ、X は軟化モノマー、例えば、酸が 2 から 10 個の炭素を具備する脂肪族カルボン酸のビニルエステル、アルキル基が 1 から 10 個の炭素を具備するアルキルエーテル、およびアルキル基が 1 から 10 個の炭素を具備するアルキルアクリレート；およびこれらの 2 以上のブレンド。

(f) メタローセン触媒ポリマー、例えば、米国特許第 6,274,669 号、同第 5,919,862 号、同第 5,981,654 号、および同第 5,703,166 号に開示されたもの、およびこれらの 2 以上のブレンド。これら文献の内容は参照してここに組み入れる。

(g) ポリスチレン、例えば、ポリ（スチレン - コ - 無水マレイン酸）、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、ポリ（スチレンスルホネート）、ポリエチレンスチレン、およびこれらのブレンド。

(h) ポリプロピレンおよびポリエチレン、とくに、無水マレイン酸のような官能基により改質されたグラフト化ポリプロピレンおよびグラフト化ポリエチレン、および、これらの 2 以上のブレンド。

(i) ポリビニルクロライドおよびグラフト化ポリビニルクロライド、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(j) ポリビニルアセテート、好ましくは、約 9 重量 % 未満のビニルアセテートを具備するもの、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(k) ポリカーボネート、ポリカーボネート / アクリロニトリル - ブタジエンスチレンのブレンド、ポリカーボネート / ポリウレタンのブレンド、およびポリカーボネート / ポリエステルのブレンド、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(l) ポリビニルアルコールおよびこれらの 2 以上のブレンド。

(m) ポリエーテル、例えば、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンオキシド、アルケン芳香族炭化水素のビニル芳香族炭化水素およびポリ（アミド酸エステル）とのブロックコポリマー、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(n) ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、およびこれらの 2 以上のブレンド。

(o) ポリカーボネート / ポリエステルコポリマーおよびブレンド。

(p) 上述の熱可塑性ポリマーの 2 以上の組み合わせ。

【0047】

中間層を製造するのに適したアイオノマー組成物は、各々部分的にまたは高度に中和された 1 または複数の酸ポリマー、オプシオンの添加物、フィラー、および / またはメルトフロー修正剤を有する。適切な酸ポリマーは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ - エチレン系不飽和モノ - またはジカルボン酸のホモポリマーまたはコポリマーの塩、およびこれらの組み合わせであり、これはオプションとして軟化用モノマーを含み、好ましくは、1 wt % から 30 wt %、より好ましくは 5 wt % から 20 wt % の酸含有量（中和される前）を有する。酸ポリマーは、適切なカチオン源、例えば金属カチオンまたはその塩、有機アミン化合物、アンモニア、およびこれらの組み合わせによって、70 % 以上、100 % を含むまで、中和される。好ましいカチオン源は、金属が好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛、アルミニウム、マンガン、ニッケル、クロム、銅、またはこれらの組み合わせとした場合の、金属カチオンおよびその塩である。適切な添加剤およびフィラーは、例えば、化学膨張および発泡剤、光学的明色化剤、着色剤、蛍光剤、白色剤、UV 吸収剤、光安定剤、消泡剤、処理助剤、雲母、タルク、ナノフィラー、酸化防止剤、安定化剤、軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃修正剤、酸コポリマーワックス、界面活性剤；無機フィラー、例えば、酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化錫、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、雲母、タルク、クレイ、シリカ、鉛シリケート、その他；高比重金属粉末フ

10

20

30

40

50

イラー、例えば、タングステン粉末、モリブデン粉末、その他；リグランド、すなわち、粉砕してリサイクルしたコア材料；およびナノフィラーを含む。適切なメルトフロー修正剤は、例えば、脂肪酸およびその塩、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ尿素、多価アルコール、およびそれらの組み合わせを含む。適切なアイオノマー組成物は、例えば、その内容を参照してここに組み入れる、米国特許出願公開第2006/0128904号に開示されているような部分的に中和されたアイオノマーを、高度に中和されたポリマー（すなわち70%以上中和されたもの）にブレンドしたものを含む。適切なアイオノマー組成物は、1または複数の部分的にまたは高度に中和されたポリマーの付加的な熱可塑性および熱硬化性材料とのブレンドも含み、これはそれに限定されないが非アイオノマー性酸コポリマー、エンジニアリング熱可塑性材料、脂肪酸/塩ベースの高度に中和されたポリマー、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエステル、ポリカーボネート/ポリエステルブレンド、熱可塑性エラストマー、無水マレイン酸グラフト化メタローセン触媒ポリマーおよび他の慣用的なポリマー材料を含む。適切なアイオノマー組成物は、さらに、米国特許第6,653,382号、同第6,756,436号、同第6,777,472号、同第6,894,098号、同第6,919,393号、および同第6,953,820号並びに米国特許出願公開第2006/0106175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。

10

20

30

40

50

【0048】

中間コア層を形成するのに適した商業的に入手可能な熱可塑性材料の例は、これに限定されないが、Arkema Incから商業的に入手可能なPebax（商標）熱可塑性ポリエーテルブロックアミド；Surllyn（商標）アイオノマー樹脂、Hytrel（商標）熱可塑性ポリエステルエラストマー、DuPont（商標）HPF1000およびHPF2000の商標の下で販売されているアイオノマー材料であって、すべてE.I. DuPont社から商業的に入手可能なもの；ExxonMobil Chemical社から商業的に入手可能なIotek（商標）アイオノマー；The Dow Chemical Company社から商業的に入手可能なAmplify（商標）IOエチレンアクリル酸コポリマーのアイオノマー；A. Schulman Incから商業的に入手可能なClarixアイオノマー樹脂；BASF社から商業的に入手可能なElastollan（商標）ポリウレタンブレンドベースの熱可塑性エラストマー；およびSABIC Innovative Plastics社から商業的に入手可能なXylex（商標）ポリカーボネート/ポリエステルブレンドを含む。

【0049】

具体的な実施例において、中間層は、ポリブタジエン、アイオノマー、メタローセン触媒ポリオレフィン、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、無水マレイン酸グラフト化非アイオノマー性ポリマー、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマーおよびブレンド、およびエチレンプロピレンジエンゴムから選択された組成物から製造される。この実施例の具体的な側面では、中間層はポリブタジエン組成物、好ましくは、ジアクリレート、ジメタクリレート、およびモノメタクリレートの金属塩からなるグループから選択されたコエージェントを50phrより多く有するポリブタジエン組成物から製造される。この実施例の他の具体的な側面では、中間層組成物の曲げ弾性率は、20000psi以上、または20000psiより大きく、または40000psi以上、または40000psiより大きく、または50000psi以上、または50000psiより大きく、または、下限が25000または40000または50000または60000psiで、上限が90000または100000または120000psiの範囲である。

【0050】

中間層組成物は剛化剤を含んでも良い。適切な剛化剤はセンタ組成物に採用すべく先に開示したものを含む。好ましくは、剛化剤が含まれる場合、剛化剤は中間層中に含まれ、センタ中に含まれない。

【0051】

この発明のゴルフボールは1または複数の層を具備するカバーを含む。適切なカバー材料は、これに限定されないが、アイオノマー樹脂およびそのブレンド（E. I. Du Pont 社から商業的に入手可能な Surlyn（商標）アイオノマー樹脂、Du Pont HPF 1000 および HPF 2000、Exxon Mobil Chemical 社から商業的に入手可能な Iotek（商標）アイオノマー；The Dow Chemical Company 社から商業的に入手可能な Amplify（商標）IOエチレンアクリル酸コポリマーのアイオノマー；A. Schulman Inc から商業的に入手可能な Clarix アイオノマー樹脂）；ポリウレタン；ポリ尿素；ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマーおよびブレンド；例えば低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、および高密度ポリエチレンを含むポリエチレン；ポリプロピレン；ゴム強化オレフィンポリマー；アイオノマー性コポリマーの部分を構成しない酸コポリマー；プラストマー；フレクソマー；スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー；スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロックコポリマー；動的に加硫したエラストマー；エチレンビニルアセテート；エチレンメチルアクリレート；ポリビニルクロライド樹脂；ポリアミド、アミド-エステルエラストマー、および、例えば、Arkema 社から商業的に入手可能な Pebax（商標）熱可塑性ポリエーテルブロックアミドを含むアイオノマーとポリアミドのグラフトコポリマー；架橋トランスポリイソブレンおよびそのブレンド；ポリエステルベースの熱可塑性エラストマー、例えば、E. I. Du Pont de Nemours and Company から商業的に入手可能な Hytel（商標）；ポリウレタンベースの熱可塑性エラストマー、例えば、BASF 社から商業的に入手可能な Elastollan（商標）；合成または天然の加硫ゴム；およびこれらの組み合わせを含む。

10

20

30

40

50

【0052】

アイオノマーまたは2以上のアイオノマーを有する組成物は特にカバー材料に適切である。好ましいアイオノマー組成物は、これに限定されないが、以下を含む。

(a) 「高酸アイオノマー」（すなわち酸含量が16wt%より大きいもの）、例えば Surlyn 8150（商標）を含む組成物。

(b) 高酸アイオノマーおよび無水マレイン酸グラフト化非アイオノマー性ポリマー（例えば Fusabond（商標）官能化ポリマーを含む組成物。高酸アイオノマーおよび無水マレイン酸グラフト化ポリマーのとくに好ましいブレンドは Surlyn 8150（商標）および Fusabond（商標）の84wt%/16wt%のブレンドである。高酸アイオノマーの無水マレイン酸グラフト化ポリマーとのブレンドはさらに例えば米国特許第6,992,135号、および同第6,677,401号に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

(c) Surlyn（商標）8940/Surlyn（商標）9650/Nuclel（商標）960の50/45/5のブレンドを有し、好ましくは80から85ショアCの材料硬度を伴う組成物。

(d) Surlyn（商標）8940/Surlyn（商標）9650/Surlyn（商標）9910の50/25/25のブレンドを有し、好ましくは約90ショアCの材料硬度を伴う組成物。

(e) Surlyn（商標）8940/Surlyn（商標）9650の50/50のブレンドを有し、好ましくは約86ショアCの材料硬度を伴う組成物。

(f) Surlyn（商標）7940/Surlyn（商標）8940のブレンドを有し、オプションとしてメルトフロー修正剤を含む組成物。

(g) 第1の高酸アイオノマーおよび第2の高酸アイオノマーのブレンドを有し、第1の高酸アイオノマーは第2の高酸アイオノマーと異なるカチオンで中和され（例えば、Surlyn（商標）8150/Surlyn（商標）9150も50/50のブレンド）、オプションとして1または複数のメルトフロー修正剤、例えばアイオノマー、エチレン酸コポリマーまたはエステルターポリマーを含む組成物。

(h) 第1の高酸アイオノマーおよび第2の高酸アイオノマーおよび0から10wt%の

エチレン / 酸 / エステルアイオノマーのブレンドを有し、第 1 の高酸アイオノマーは第 2 の高酸アイオノマーと異なるカチオンで中和され、エチレン / 酸 / エステルアイオノマーは第 1 の高酸アイオノマーまたは第 2 の高酸アイオノマーと同一のカチオン、あるいは第 1 の高酸アイオノマーまたは第 2 の高酸アイオノマーのいずれとも異なるカチオンで中和される組成物（例えば 40 - 50 wt % の Surlyn（商標）8140、40 - 50 wt % の Surlyn（商標）9120、および 0 - 10 wt % の Surlyn（商標）6320 のブレンド）。

【0053】

Surlyn 8150（商標）、Surlyn（商標）8940、および Surlyn（商標）8140 は異なるグレードの E / MAA コポリマーであり、酸基がナトリウムイオンにより部分的に中和されている。Surlyn（商標）9650、Surlyn（商標）9910、Surlyn（商標）9150、および Surlyn（商標）9120 は異なるグレードの E / MAA コポリマーであり、酸基が亜鉛イオンにより部分的に中和されている。Surlyn（商標）7940 は酸基がリチウムイオンにより部分的に中和されている E / MAA コポリマーである。Surlyn（商標）6320 は中間的な酸含量の非常に低弾性のマグネシウムアイオノマーである。Nucrel（商標）960 は名目上 15 wt % のメタクリル酸で製造された E / MAA コポリマー樹脂である。Surlyn（商標）アイオノマー、Fusabond（商標）ポリマー、および Nucel（商標）コポリマーは E . I . DuPont de Nemours and Company から商業的に入手可能である。

10

20

【0054】

アイオノマーカバー組成物は、非イオン性熱可塑性樹脂でブレンドしてよい。適切な非イオン性熱可塑性樹脂は、これに限定されないが、ポリウレタン、ポリ - エーテル - エステル、ポリ - アミド - エーテル、ポリ - エーテル - 尿素、熱可塑性ポリエーテルブロックアミド（例えば、Arkema Inc から商業的に入手可能な Pebax（商標）ブロックコポリマー）、スチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー、スチレン（エチレン - ブチレン） - スチレンブロックコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン（、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレンコポリマー、ポリエチレン - （メタクリレート）アクリレート、ポリエチレン - （メタクリル酸）アクリル酸、無水マレイン酸グラフト化により官能化されたポリマー、E . I . DuPont 社から商業的に入手可能な Fusabond（商標）官能化ポリマー、エポキシ化により官能化されたポリマー、エラストマー（例えばエチレンプロピレンジエンモノマーゴム、メタローセン触媒ポリオレフィン）、および熱可塑性エラストマーの粉碎粉末を含む。

30

【0055】

適切なアイオノマーカバー材料は、さらに、例えば、米国特許第 6,653,382 号、同第 6,756,436 号、同第 6,894,098 号、同第 6,919,393 号、および同第 6,953,820 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。

【0056】

ポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン / ポリ尿素のブレンドおよびハイブリッドもカバー層を形成するのにとくに適切である。カバー層材料として採用される場合、ポリウレタンおよびポリ尿素は熱硬化性または熱可塑性であって良い。熱硬化性材料は、慣用的な鑄造または反応性射出成型技術により、ゴルフボール層に、形成できる。熱可塑性材料は、慣用的な圧縮または射出成型技術により、ゴルフボール層に形成できる。

40

【0057】

この発明のポリウレタンカバー組成物は、少なくとも 1 つのポリイソシアネートおよび少なくとも 1 つの硬化剤の反応生成物から製造されたものを含む。硬化剤は、例えば、1 または複数のジアミン、1 または複数のポリオール、またはこれらの組み合わせを含んでよい。この少なくとも 1 つのポリイソシアネートは、1 または複数のポリオールと組み合わせてプレポリマーを形成して良く、このプレポリマーはつぎに当該少なくとも 1 つの硬

50

化剤と組みあわされる。ポリオールがここで説明される場合、これらは、ポリウレタン材料の成分、すなわちプレポリマーの部分として、または硬化剤中のものとして、一方または双方に使用されるのに適切である。硬化剤は、ポリオール硬化剤を含み、好ましくは、エチレングリコール；ジエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール；1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ)ベンゼン；1, 3 - ビス[2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼン；1, 3 - ビス{2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}ベンゼン；1, 4 - ブタンジオール；1, 5 - ペンタンジオール；1, 6 - ヘキサジオール；レゾルシノール - ジ - (- ヒドロキシエチル)エーテル；ヒドロキノ - ジ - (- ヒドロキシエチル)エーテル；トリメチロールプロパン；およびこれらの混合物からなるグループから選択されたポリオール硬化剤である。

10

【0058】

この発明の適切なポリウレタンカバー組成物は、少なくとも1つのイソシアネート、および少なくとも1つの硬化剤の反応生成物、または、少なくとも1つのイソシアネート、少なくとも1つのポリオール、および少なくとも1つの硬化剤の反応生成物から製造されたものも含む。好ましいイソシアネートは、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリマー性4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド - 変性液状4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、；イソホロンジイソシアネート、p - メチルキシレンジイソシアネート、m - メチルキシレンジイソシアネート、o - メチルキシレンジイソシアネート、およびこれらの組み合わせからなるグループから選択されたものを含む。好ましいポリオールは、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびこれらの組み合わせからなるグループから選択されたものを含む。好ましい硬化剤は、ポリアミン硬化剤、ポリオール硬化剤、およびこれらの組み合わせを含む。ポリアミン硬化剤がとくに好ましい。ポリアミン硬化剤は、例えば、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミンまたはこのアイソマー；3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミンまたはこのアイソマー；4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン；1, 4 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ベンゼン、4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン)；4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)；トリメチレングリコール - ジ - p - アミノベンゾエート；ポリテトラメチレンオキシド - ジ - p - アミノベンゾエート；N, N' - ジアルキルジアミノジフェニルメタン；p, p' - メチレンジアニリン；フェニレンジアミン；4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン)；4, 4' - メチレン - ビス - (2, 6 - ジエチルアニリン)；4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチルジフェニルメタン；2, 2' - 3, 3' - テトラクロロジアミノジフェニルメタン；4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)；およびこれらの組み合わせを含む。

20

30

【0059】

この発明は、カバー組成物中に特定のポリイソシアネートを使用することにより限定されるものではない。適切なポリイソシアネートは、これに限定されないが、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート("MDI")、ポリマーMDI、カルボジイミド - 変性液状MDI、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート("H₁₂MDI")、p - フェニレンジイソシアネート("PPDI")、トルエンジイソシアネート("TDI")、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート("TODI")、イソホロンジイソシアネート("IPDI")、ヘキサメチレンジイソシアネート("HDI")、ナフタレンジイソシアネート("NDI")、キシレンジイソシアネート("XDI")、パラ - テトラメチルキシレンジイソシアネート("p - TMXDI")、メタ - テトラメチルキシレンジイソシアネート("m - TMXDI")、エチレンジイソシアネート、プロピレン - 1, 2 - ジイソシアネート、テトラメチレン - 1, 4 -

40

50

ジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレン-ジイソシアネート(「HDI」);ドデカン-1, 12-ジイソシアネート;シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート;シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート;シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート;1-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン;メチルシクロヘキシレンジイソシアネート;HDIのトリイソシアネート;2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジイソシアネートのトリイソシアネート(「TMDI」);テトラセンジイソシアネート;ナフタレンジイソシアネート;アントラセンジイソシアネート;及びこれらの組み合わせを含む。ポリイソシアネートは、1以上のイソシアネート基、例えばジ-、トリ-およびテトライソシアネートを有するものとして、当業者には知られている。好ましくは、ポリイソシアネートは、MDI、PPDI、TDI、およびこれらの混合物を含む。より好ましくはポリイソシアネートはMDIを含む。本明細書で使用する用語「MDI」は、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリマーMDI、カルボジイミド変性液状MDI、及びこれらの組み合わせを意味し、かつさらに使用したジイソシアネートが「低遊離(low free)モノマー」であることができることは「遊離」モノマーの量が低いイソシアネート基であること、典型的には遊離モノマー基の量が約0.1%より低いことを当業者が理解すると理解すべきである。「低遊離モノマー」ジイソシアネートの例は、これに限定されないが、低遊離モノマーMDI、低遊離モノマーTDI、及び低遊離モノマーPPDIである。

10

20

【0060】

上述の少なくとも一つのポリイソシアネートは14%より少ない未反応のNCO基を有することが必要である。好ましくは該少なくとも一つのポリイソシアネートは8.5%以下のNCO、より好ましくは2.5%から8.0%、さらに好ましくは4.0%から7.2%、最も好ましくは、5.0%から6.5%を有する。

【0061】

この発明は、カバー組成物中に特定のポリオールを使用することにより限定されるものではない。1実施例において、ポリオールの分子量は約200から約6000である。ポリオールの例は、これに限定されないが、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン(部分的に/完全に水素添加した誘導体を含む)、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、及びポリカーボネートポリオールである。とくに好ましいものは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(「PTMEG」)、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及びこれらの組み合わせである。炭化水素鎖は飽和又は不飽和結合及び置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。好ましくは、この発明のポリオールはPTMEGを含む。適切なポリエステルポリオールは、これに限定されないが、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール、オルト-フタレート-1, 6-ヘキサンジオール;及びこれらの組み合わせを含む。炭化水素鎖は飽和又は不飽和結合、又は置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。適切なポリカプロラクトンポリオールは、これに限定されないが、1, 6-ヘキサンジオール-開始ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール開始ポリカプロラクトン、トリメチロールプロパン開始ポリカプロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカプロラクトン、1, 4-ブタンジオール開始ポリカプロラクトン、PTMEG開始ポリカプロラクトン、及びこれらの組み合わせを含む。炭化水素鎖は飽和又は不飽和の、又は置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。適切なポリカーボネートは、これに限定されないが、ポリフタレートカーボネートを含む。炭化水素鎖は飽和又は不飽和の、又は置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。

30

40

【0062】

ポリアミン硬化剤もこの発明のポリウレタン組成物の硬化剤中に使用して好適であり、製品ボールの耐切断性、耐剪断性、および耐衝撃性が改善することがわかっている。好ましいポリアミン硬化剤は、これに限定されないが、3, 5-ジメチルチオ-2, 4-トル

50

エンジアミン及びこのアイソマー； 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 4 - ジアミン及びこのアイソマー、例えば 3, 5 - ジエチルトルエン - 2, 6 - ジアミン； 4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン； 1, 4 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ベンゼン、4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン)； 4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)；ポリテトラメチレンオキシド - ジ - p - アミノベンゾエート；N, N' - ジアルキルジアミノジフェニルメタン；p, p' - メチレンジアニン ("MDA")；m - フェレンジアミン ("MPDA")；4, 4' - メチレン - ビス - (2 - クロロアニリン) ("MOCA")；4, 4' - メチレン - ビス - (2, 6 - ジエチルアニリン)；4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチルジフェニルメタン；2, 2' - 3, 3' - テトラクロロジアミノジフェニルメタン；4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)；トリメチレングリコールジ - p - アミノベンゾエート；及びこれらの組み合わせを含む。好ましくはこの発明の硬化剤は、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミン及びそのアイソマー、例えば ETHACURE 300 を含む。適切なポリアミン硬化剤は第 1 及び第 2 アミンの両者を含み、好ましくは、その分子量は約 64 ~ 約 2000 の範囲である。

10

【0063】

少なくとも一つのジオール、トリオール、テトラオール、又はヒドロキシ末端硬化剤を上述のポリウレタン組成物に添加することができる。適切なジオール、トリオール、及びテトラオール基は以下を含む：エチレングリコール；ジエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール；1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン；1, 3 - ビス - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] ベンゼン；1, 3 - ビス - {2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} ベンゼン；1, 4 - ブタンジオール；1, 5 - ペンタンジオール；1, 6 - ヘキサジオール；レゾルシノール - ジ - (- ヒドロキシエチル) エーテル；ヒドロキノン - ジ - (- ヒドロキシエチル) エーテル；及びこれらの組み合わせである。好ましいヒドロキシ - 末端硬化剤はエチレングリコール；ジエチレングリコール；1, 4 - ブタンジオール；1, 5 - ペンタンジオール；1, 6 - ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、及びこれらの組み合わせを含む。好ましくは、ヒドロキシ - 末端硬化剤の分子量は約 48 ~ 約 2000 の範囲である。ここで、分子量は、絶対重量平均分子量であり、当業者が理解するとおりのものである。

20

30

【0064】

ヒドロキシ末端及びアミン硬化剤の両者は、一又は複数の飽和、不飽和、芳香族、及び環状基を含むことができる。さらに、ヒドロキシ末端及びアミン硬化剤は一又は複数のハロゲン基を含むことができる。ポリウレタン組成物を硬化剤のブレンド又は混合物によって製造することができる。しかしながら所望の場合には、ポリウレタン組成物を単一の硬化剤で製造することができる。

【0065】

任意の既知の手法を用いて、この発明のポリイソシアネート、ポリオール、および硬化剤を結合できる。1つの適切な手法は、当分野でワンショット法として知られ、ポリイソシアネート、ポリオール、および硬化剤を同時に混合するものである。この方法は、不均一（よりランダム）な混合物をもたらす、製造業者は、製造された組成物の分子構造を制御することがより難しい。混合のこのましい手法は、プレポリマー法として知られている。この方法では、ポリイソシアネートおよびポリオールを、硬化剤の添加に先立って個別に混合する。この方法ではより均一な混合が実現され、この結果、より一様なポリマー組成物が実現される。

40

【0066】

適切なポリウレタンは、さらに、例えば、米国特許第 5, 334, 673 号、同第 6, 506, 851 号、同第 6, 756, 436 号、同第 6, 867, 279 号、同第 6, 960, 630 号、および同第 7, 105, 623 号に開示されており、それらの内容は参

50

照してここに組み入れる。適切なポリ尿素は、さらに、例えば、米国特許第 5, 484, 870 号、および同第 6, 835, 794 号、並びに米国特許出願第 60/401, 047 号に開示され、これらの内容は参照してここに組み入れ、また、米国特許出願公開第 2009/028662 号、同第 2009/028662 号、同第 2009/028662 号、同第 2009/028662 号、および同第 2009/028393 号に開示されている二重硬化ポリ尿素も含まれ、それらの内容は参照してここに組み入れる。

【0067】

ゴルフボールカバー層はフロー修正剤、これに限定されないが、例えば、Nucrel (商標) 酸コポリマー樹脂、および具体的には Nucrel (商標) 960 を含んで良い。Nucrel (商標) 酸コポリマー樹脂は E. I. DuPont de Nemours and Company から商業的に入手可能である。

10

【0068】

カバー組成物は、1 または複数のフィラー、例えば、この発明のゴルフ組成物用に与えられたフィラー (例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム等)、および/または、添加物、例えば、着色剤、蛍光剤、白色剤、酸化防止剤、分散剤、UV 吸収剤、光安定剤、可塑性、界面活性剤、相溶化剤、発泡剤、強化剤、離型剤等を含んでも良い。

【0069】

適切なカバー材料及び構造は、これに限定されないが、米国特許出願公開第 2005/016481 号、米国特許第 5, 919, 100 号、同第 6, 117, 025 号、同第 6, 767, 940 号、および同第 6, 960, 630 号、並びに PCT 公開 WO00/23519 および同 WO00/29129 に開示されたものも含んで良く、これらの内容は参照してここに組み入れる。

20

【0070】

具体的な実施例において、カバーは、アイオノマー、メタローセン触媒ポリオレフィン、無水マレイン酸グラフト化非アイオノマー性ポリマー (例えば Fusabond 官能化ポリマー)、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマーおよびブレンド、ポリエーテルアミド、ポリエステル、ポリブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、およびこれらの組み合わせから選択された組成物から製造された外側カバー層からなる。この実施例の具体的な側面では、外側カバー層の曲げ弾性率は、6000 psi 以下、または 60000 psi 未満、または 50000 psi 以下、または 50000 psi 未満、または 40000 psi 以下、または 40000 psi 未満である。この実施例の他の具体的な側面では、外側カバー層組成物の材料硬度は中間層組成物の材料硬度と等しいか小さい。

30

【0071】

ここでの開示の目的の範囲では、材料硬度は ASTM D2240 に従って測定され、材料から製造された平らな「スラブ」または「ボタン」の硬度を測定することに一般的に関連する。「材料硬度」と「ゴルフボールの表面で直接に測定した硬度」とは、基本的に異なることを理解されたい。ゴルフボール (または他の球面) の表面で直接に測定されるような硬度は、典型的には材料硬度と異なる硬度値をもたらす。硬度値におけるこの相違は、限定するものではないが、ボール構造 (即ち、コアのタイプ、コアおよび/またはカバー層の数等)、ボール (または球体) 直径、および隣接各層の素材組成のようないくつかの要因に由来する。また、2 つの測定方法は直線的には相関せず、従って、一方の硬度値が他方の硬度値と容易に相関し得ないことも理解すべきである。とくにそうでないと断らない限り、カバー材料についてここで与えられる硬度値は、ASTM D2340 に従う材料硬度値であり、すべての値は、50% の相対湿度および 23°C で 10 日経過という条件に従って報告されている。

40

【0072】

水蒸気バリア層をコアおよびカバーの間にオプションとして採用する。水蒸気バリア層は、さらに、例えば、米国特許第 6, 632, 147 号、同第 6, 838, 028 号、同第 6, 932, 720 号、同第 7, 004, 854 号、および同第 7, 182, 702 号

50

、並びに、米国特許出願公開第 2003/0069082 号、同第 2003/0069085 号、同第 2003/0130062 号、同第 2004/0147344 号、同第 2004/0185963 号、同第 2006/0068938 号、同第 2006/0128505 号、および同第 2007/0129172 号に開示され、これらの内容は参照してここに組み入れる。

【0073】

上述の材料に加えて、コアまたはカバー層のいずれも以下の材料の 1 つまたは複数を含んで良い。すなわち、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、合成ゴム、熱可塑性加硫物、コポリマー性アイオノマー、ターポリマー性アイオノマー、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、コポリマー性ポリアミド、ポリエステル、ポリエステル-アミド、ポリエーテル-アミド、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、ポリアリーレート、ポリアクリレート、ポリフェニレンエーテル、衝突改質ポリフェニレンエーテル、高衝突ポリスチレン、フタル酸ジアルキルポリマー、メタローセン触媒ポリマー-スチレン-アクリロニトリル(SAN)、オレフィン改質 SAN、アクリロニトリル-スチレン-アクリロニトリル、スチレン-マレイン酸無水物(S/M A)ポリマー、スチレンコポリマー、官能性スチレンコポリマー、官能性スチレンターポリマー、スチレンターポリマー、セルロースポリマー、液晶ポリマー(LCP)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、エチレン-ビニルアセテートコポリマー(EVA)、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンビニルアセテート、ポリ尿素、およびポリシロキサンである。ここに開示される組成物中に付加的な材料として用いて好適なポリアミドは、つぎのようにして取得された樹脂を含む。(1)として、(a)ジカルボン酸例えば蓚酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、または 1,4-シクロヘキサジカルボン酸を(b)ジアミン例えばエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、またはデカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルアミンまたは m-キシリレンジアミンで宿重合する。(2)として、環状ラクタム例えばイブシロンカプロラクタム、またはオメガラウロラクタムを開環重合する。(3)として、アミノカルボン酸例えば 6-アミノカプロン酸、9-アミノカプロン酸、11-アミノカプロン酸または 12-アミノカプロン酸を宿重合する。または、(4)として、環状ラクタムをジカルボン酸およびジアミンで共重合する。適切なポリアミドの具体的な例は、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 11、ナイロン 12、コポリマーナイロン、ナイロン M X D 6 およびナイロン 46 である。

【0074】

ここで開示されるゴルフボール組成物中に付加的な材料として用いて適切な他の好ましい材料は、韓国の SK Chemicals 社から商業的に入手可能な Skypel ポリエステルエラストマー；日本、倉敷の Kuraray 社から商標名商業的に入手可能な Septon (商標)ジブロックおよびトリブロックコポリマー、およびテキサス州、ヒューストンの Kraton Polymers LLC 社から商業的に入手可能な Kraton (商標)ジブロックまたはトリブロックコポリマーを含む。

【0075】

この発明のゴルフボール層を製造するために用いられるアイオノマー組成物は、とくに製品特性を操作するために、非アイオノマー性の熱可塑性樹脂とブレンドして良い。適切な非アイオノマー性の熱可塑性樹脂の例は、これに限定されないが、ポリウレタン、ポリ-エーテル-エステル、ポリ-アミド-エーテル、ポリエーテル-尿素、Arkema Inc から商業的に入手可能な Pebax (商標)熱可塑性ポリエーテルブロックアミド、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン(エチレン-ブチレン)-スチレンブロックコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-(メタ)アクリレート、エチレン-(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸グラフティング、エポキシ化等で官能化されたポリマー、エラストマー(例えば、EPDM、メタローセン触媒

10

20

30

40

50

ポリエチレン)および熱硬化性エラストマーの粉碎粉末を含む。

【0076】

ここに開示される組成物は発泡され、また密度調整材料で充填されて所望のゴルフボール特性を実現してよい。

【0077】

この発明は、ゴルフボール層を製造するいずれの具体的なプロセスにより限定されない。層は任意の適切な手法により製造でき、これは圧縮成型、射出成型、鋳造、および反応性射出成型を含むことに留意されたい。

【0078】

射出成型を採用するときには、組成物は典型的には射出成型機の入り口から容易に供給可能なパレットまたはグラニュー形態であり、ここで、これが、加熱バレル内で150°Fから600°F、好ましくは200°Fから500°Fの温度で、スクリーにより溶かされて搬送される。溶かされた組成物は最終的には閉じた金型キャビティ内に射出され、これが、雰囲気温度または上昇させられた温度で冷却されてよいが、典型的には50°Fから70°Fの温度に冷却される。閉じた金型内に1秒から300秒、好ましくは20秒から120秒、配置した後、コアおよび/またはコアに1以上の付加的なコアまたはカバー層を加えたものを金型から取り外し、雰囲気または下降温度で冷却可能にし、あるいは、冷却流体、たとえば水、アイスウォーター、溶媒中のドライアイス、その他の中に配置する。

【0079】

コアを製造するのに圧縮成型を採用するときには、組成物が初めに材料のプレフォームまたはスラグとされ、これは典型的には円筒またはおよその球形でその重さは成型されるコアの所望の重量より若干重い。このステップに先立って、組成物は、金型を通じて押し出され、あるいは同様に溶融されて押され、その後、円筒形のプレフォームに切断されてよい。このプレフォームが圧縮金型キャビティ内に配されて、150°Fから400°F、好ましくは250°Fから350°F、さらに好ましくは300°Fから400°Fの成型温度で圧縮される。カバー層を圧縮成型するときには、カバー層の半殻がまず射出成型で形成される。つぎにコアが2つの半殻内に包囲され、その後、その後、圧縮成型金型キャビティ内に配置されて圧縮される。

【0080】

反応性射出成型プロセスは、さらに、例えば、米国特許第6,083,119号、同第7,208,562号、同第7,281,997号、同第7,282,169号、同第7,338,391号、および米国特許出願公開第2006/0247073号に開示され、それらの内容は参照してここに組み入れる。

【0081】

ここで、熱可塑性層は、正または負の硬度勾配を形成するような態様で処理されてよい。熱硬化性ゴムが使用される場合、この発明のゴルフボール層では、勾配生成プロセスおよび/または勾配生成ゴム調合を採用できる、勾配生成プロセスおよび調合は、例えば、2008年3月14日出願の米国特許出願第12/048,665号; 2007年7月27日出願の同第11/829,461号; 2007年7月3日出願の同第11/772,903号; 2007年8月1日出願の同第11/832,163号; 2007年8月1日出願の同第11/832,197号に充分に開示され、それらの内容は参照してここに組み入れる。

【0082】

この発明のゴルフボールのディンプルのカバー率は典型的には60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは75%以上である。

【0083】

合衆国ゴルフ協会仕様は競技用ゴルフボールの最小サイズを1.680インチに制限している。最大径に関する仕様はなく、また、任意のサイズのゴルフボールをリクリエーションプレイに使用できる。この発明のゴルフボールの全体的な直径は任意のサイズであっ

10

20

30

40

50

て良い。この発明のゴルフボールの好ましい径は 1.68 インチから 1.800 インチである。より好ましくは、この発明のゴルフボールの全体の径は 1.680 インチから 1.760 インチであり、さらに好ましくは約 1.680 インチから 1.740 インチである。

【0084】

圧縮はゴルフボール設計の重要なファクタである。例えば、コアの圧縮は、ドライバから離れるときのボールのスピンレートやフィーリングに影響を与えることができる。Jeff Dalton、Compression by Any Other Name、Science and Golf IV、Proceedings of the World Scientific Congress of Golf (Eric Thain ed. Routledge、2002) (以下、「J. Dalton」) に開示されるように、圧縮を測定するのにいくつかの異なる手法を採用でき、この圧縮には、Atti 圧縮、Riehle 圧縮、種々の固定荷重およびオフセットでの荷重 / 偏向の測定、および実効弾性係数が含まれる。この発明の目的の範囲で、「圧縮」は Atti 圧縮を指し、既知の手順に従って、Atti 圧縮試験装置を用いて測定される。ここでは、ピストンを用いてボールをスプリングに押しつける。ピストンの移動が固定され、スプリングの偏位が測定される。スプリングの偏位の測定は、スプリングがボールに接触した時点では開始されない。むしろ、スプリングの偏位の最初の約 1.25 mm (0.05 インチ) のオフセットがある。非常に剛性が小さなコアはスプリングを 1.25 mm より多く撓まらず、ゼロの Atti 圧縮が測定される。Atti 圧縮テストは 42.7 mm (1.68 インチ) の径の物体を測定するように設計されているので、コアの圧縮をこれらテストで測定するためには、コアは隙間を埋めて 42.7 mm (1.68 インチ) の高さとなるようにしなければならない。Atti 圧縮を、Riehle (コア)、Riehle (ボール)、100 kg 偏向、130 - 10 kg 偏向または実効弾性係数に変換するには「J. Dalton」に示された式を用いて行うことができる。

【0085】

ここで使用されるように、COR は、ゴルフボールまたはゴルフボールのサブアッセンブリ (例えばゴルフボールコア) を空気砲から 2 つの所定の速度で打ち出し、38.1 m/s (125 ft/s) の速度での COR を計算することにより決定される。複数の弾道光スクリーンがボール速度を測定するために固定距離で空気砲およびスチール板の間に配置される。ボールがスチール板へ移動するときに、各光スクリーンが活性化され、各光スクリーンにおける時間を測定する。これにより、ボールの入射速度に反比例した入射移行時間が得られる。ボールはスチール板と衝突して複数の光スクリーンを通り抜けてリバウンドし、これが光スクリーン間を移行するのに要する時間間隔を測定する。これにより、ボールの飛び出し速度に反比例した飛び出し移行時間が得られる。COR は飛び出し移行時間間隔の入射移行時間間隔に対する比、 $COR = V_{out} / V_{in} = T_{in} / T_{out}$ として計算される。

【0086】

曲げ弾性率は ASTM D790 に従ってフレックスバーを用いて測定される。

【0087】

数値上限および数値下限が示されるときには、それらの値の任意の組み合わせが採用できることに留意されたい。

【0088】

優先権ドキュメントを含む、ここに引用した特許明細書、公開公報、テスト手順、および他の参考文献は、この発明と矛盾が生じない範囲で、またそのような組み入れが法制度上許容されている範囲で、参照によりここに完全に組み入れられる。

【0089】

この発明の事例の実施例が具体的に説明されたが、種々の他の変形は、この発明の趣旨および範囲を逸脱しない範囲で、当業者に明らかであり、また当業者が容易に行えることに留意されたい。したがって、特許請求の範囲は、ここで示した例および記述に限定され

ることを意図するものでなく、むしろ、この発明に内在する特許可能な新規な特徴のすべてを含むように理解されるべきであり、その特徴には当業者が均等物と扱うすべての特徴を含む。

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、0 2 8 0 6 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 エドムンド エイ . ヘバート
アメリカ合衆国、0 2 7 3 9 マサチューセッツ州、マタポアセット、ネッズ ポイント ロード
7
- (72)発明者 デレク エイ . ラッド
アメリカ合衆国、0 2 7 4 3 マサチューセッツ州、アクシネット、レオナード ストリート 2
2 9
- (72)発明者 ダグラス イー . ジョーンズ
アメリカ合衆国、0 2 7 4 7 マサチューセッツ州、ダートマス、ゴールド フィンチ ドライブ
2 1

MULTI-LAYER GOLF BALL

FIELD OF THE INVENTION

The present invention generally relates to golf balls, and more particularly to golf balls
5 having a soft, low compression center; a soft, flexible outer cover layer; and a relatively hard,
high compression intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer.

BACKGROUND OF THE INVENTION

U.S. Patent No. 4,863,167 to Matsuki et al. discloses a three piece solid golf ball having
10 improved rebound characteristics and a higher initial velocity which comprises a center portion;
an outer layer disposed over said center portion; and a cover disposed over said outer layer. It is
preferred for the golf ball to have a higher hardness on the outer layer than the inner layer.

U.S. Patent No. 5,048,838 to Chikaraishi et al. discloses a three-piece solid golf ball
comprising a two-piece solid core consisting of an inner layer and an outer layer and a cover
15 enclosing the core. The Examples illustrate golf balls wherein the inner core layer has the same
hardness or is softer than the outer core layer, and wherein the cover composition is softer than
both the inner and outer core layers.

U.S. Patent No. 5,184,828 to Kim et al. discloses a solid three-piece golf ball comprising
a core assembly provided by an inner core and an outer layer and a cover characterized by the
20 following features: a) the inner core has a diameter in the range 23-35 mm and hardness (Shore
D) in the range 30-62; b) the outer layer has a diameter in the range 36-41 mm and hardness
(Shore D) in the range 30-56; c) the golf ball has a maximum hardness (Shore D) in the range of
46-62 at the outer site of the inner core which is located at the interface between the inner core
and the outer layer of the golf ball and the hardness then decreases both inwardly and outwardly.
25 The inner and outer core layers are formed from rubber compositions comprising 35-50 parts by
weight and 25-40 parts by weight, respectively, of co-cross linking agent, such as zinc diacrylate,
and zinc dimethacrylate.

U.S. Patent No. 7,015,300 to Rajagopalan et al. discloses a golf ball including a core; a
layer disposed about the core having a hardness of about 30 Shore D or greater, a flexural
30 modulus of about 1,000 psi to about 80,000 psi, a thickness of about 0.01 inches to about 0.100
inches, and formed from a thermoplastic composition including p-phenylene diisocyanate; and a
cover having a hardness of 20 Shore D or greater, a flexural modulus of about 1,000 psi to about

30,000 psi, a thickness of about 0.01 inches to about 0.05 inches; and formed from a thermoset material.

U.S. Patent No. 6,926,620 to Dalton et al. discloses a golf ball comprising a core of one or more layers, a cover layer of one or more layers and a mantle layer disposed between the core and the cover. The mantle layer comprises a thermoplastic material, preferably having a
5 hardness of greater than 60 Shore D and a Bashore resilience of greater than 34 and a vicat point of greater than 350°F.

Background references also include, for example, U.S. Patent Nos. 4,714,253 and 5,002,281 to Nakahara et al. and U.S. Patent Nos. 5,935,022 to Sugimoto et al., 4,781,383 to
10 Kamada et al., 4,625,964 to Yamada, 6,838,519 to Rajagopalan et al., 7,005,479 to Morgan et al., and 6,905,648 to Sullivan et al.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one embodiment, the present invention provides a golf ball consisting essentially of a
15 center, an outer cover layer, and an intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer, wherein the outer surface hardness of the center and the outer surface hardness of the outer cover layer are less than the outer surface hardness of the intermediate layer. The center is formed from a polybutadiene composition and has a diameter of less than 1.500 inches and a compression of 50 or less. The intermediate layer has an outer surface hardness of greater
20 than 60 Shore D and is formed from a polybutadiene composition having a solid, single core compression of 60 or greater. The outer cover layer is formed from a composition having a flexural modulus of 40,000 psi or less. The solid, single core compression of the intermediate layer is at least 25 compression points higher than the compression of the center.

In another embodiment, the present invention provides a golf ball comprising a center, an
25 outer cover layer, and an intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer, wherein the outer surface hardness of the center and the outer surface hardness of the outer cover layer are less than the outer surface hardness of the intermediate layer. The center is formed from a polybutadiene composition and has a diameter of less than 1.500 inches and a compression of 50 or less. The intermediate layer has an outer surface hardness of greater than
30 60 Shore D and is formed from a polybutadiene composition having a solid, single core compression of 60 or greater. The outer cover layer is formed from a composition having a

flexural modulus of 40,000 psi or less. A first golf ball subassembly consisting of the center, the intermediate layer and any optional layers disposed between the center and the intermediate layer has a compression that is at least 10 compression points greater than the compression of a second golf ball subassembly consisting of the center and any optional layers disposed between the center and intermediate layer.

DETAILED DESCRIPTION

The present invention is directed to a golf ball having a soft, low compression center; a soft, flexible outer cover layer; and a relatively hard, high compression intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer. The soft, low compression center, or overall core in dual-core embodiments, (i.e., the golf ball subassembly to be encased with the intermediate layer) has an outer diameter within a range having a lower limit of 0.500 or 0.750 or 0.800 or 1.000 or 1.200 or 1.300 inches and an upper limit of 1.350 or 1.400 or 1.450 or 1.500 or 1.530 or 1.550 or 1.580 or 1.600 or 1.630 inches.

The center, or overall core in dual-core embodiments, (i.e., the golf ball subassembly to be encased with the intermediate layer) preferably has a compression of 70 or less, or less than 70, or 60 or less, or less than 60, or 50 or less, or less than 50, or 45 or less, or less than 45, or 40 or less, or less than 40, or a compression within a range having a lower limit of 5 or 10 or 15 or 20 or 25 or 30 and an upper limit of 40 or 45 or 50 or 60 or 70, and a coefficient of restitution ("COR") of 0.700 or greater, or 0.750 or greater, or 0.770 or greater.

The compression of a golf ball subassembly comprising the center, the intermediate layer and any optional layers disposed between the center and intermediate layer is the same as or greater than the compression of a golf ball subassembly comprising the center and any optional layers disposed between the center and intermediate layer but excluding the intermediate layer itself. Preferably the compression of a first golf ball subassembly comprising the center, the intermediate layer and any optional layers disposed between the center and intermediate layer is greater than the compression of a second golf ball subassembly comprising the center and any optional layers disposed between the center and intermediate layer but excluding the intermediate layer itself, and the difference between the compression of the first golf ball subassembly and the compression of the second golf ball subassembly is 10 compression points or more, or more than 10 compression points, or 15 compression points or more, or more than 15

compression points, or 20 compression points or more, or more than 20 compression points, or 25 compression points or more, or more than 25 compression points, or 30 compression points or more, or more than 30 compression points, or 35 compression points or more, or 40 compression points or more, or 50 compression points or more, or 60 compression points or more, or 70
5 compression points or more.

The COR of a golf ball subassembly comprising the center, the intermediate layer and any optional layers disposed between the center and intermediate layer is preferably 0.790 or greater, or 0.805 or greater, or 0.810 or greater.

The relatively hard intermediate layer has a thickness within a range having a lower limit
10 of from 0.005 or 0.010 or 0.020 or 0.030 or 0.035 or 0.040 or 0.050 or 0.060 or 0.070 inches and an upper limit of 0.100 or 0.110 or 0.125 or 0.150 or 0.200 or 0.225 inches. The intermediate layer has an outer surface hardness which is greater than the hardness of the center, or overall core in dual-core embodiments, (i.e., the golf ball subassembly to be encased with the intermediate layer). In one embodiment, the outer surface hardness of the intermediate layer is
15 70 Shore C or greater, or 75 Shore C or greater, or 80 Shore C or greater, or 83 Shore C or greater, or greater than 83 Shore C, or 85 Shore C or greater, or greater than 85 Shore C, or 90 Shore C or greater, or greater than 90 Shore C. In another embodiment, the outer surface hardness of the intermediate layer is 50 Shore D or greater, or greater than 50 Shore D, or 55 Shore D or greater, or greater than 55 Shore D, or 60 Shore D or greater, or greater than 60 Shore
20 D.

The outer surface hardness of a golf ball layer is obtained from the average of a number of measurements taken from opposing hemispheres, taking care to avoid making measurements on the parting line of the core or on surface defects, such as holes or protrusions. Hardness measurements are made pursuant to ASTM D-2240 "Indentation Hardness of Rubber and Plastic
25 by Means of a Durometer." Because of the curved surface, care must be taken to insure that the golf ball or golf ball subassembly is centered under the durometer indenter before a surface hardness reading is obtained. A calibrated, digital durometer, capable of reading to 0.1 hardness units is used for all hardness measurements and is set to take hardness readings at 1 second after the maximum reading is obtained. The digital durometer must be attached to, and its foot made
30 parallel to, the base of an automatic stand. The weight on the durometer and attack rate conform to ASTM D-2240.

Hardness points should only be measured once at any particular geometric location.

Each of the center, the intermediate layer, and any optional layers disposed between the center and the intermediate layer may have a zero or negative hardness gradient, as disclosed in U.S. Patent Nos. 7,537,530 and 7,537,529; or a very steep gradient, as disclosed in U.S. Patent Application Publication Nos. 2008/0161130, 2008/0161132, and 2008/0161133, optionally produced through the use of a resorcinol compound, as disclosed in U.S. Patent No. 7,544,730; and the layers may have opposing gradients, as disclosed in U.S. Patent Nos. 7,429,221 and 7,410,429. The entire disclosure of each of these references is hereby incorporated herein by reference.

For purposes of the present disclosure, a hardness gradient of a golf ball layer is defined by hardness measurements made at the outer surface of the layer and the inner surface of the layer. "Negative" and "positive" refer to the result of subtracting the hardness value at the innermost surface of the golf ball component from the hardness value at the outermost surface of the component. For example, if the outer surface of a solid core has a lower hardness value than the center (i.e., the surface is softer than the center), the hardness gradient will be deemed a "negative" gradient.

Hardness gradients are disclosed more fully, for example, in U.S. Patent Application Serial Nos. 11/832,163, filed on August 1, 2007; 11/939,632, filed on November 14, 2007; 11/939,634, filed on November 14, 2007; 11/939,635, filed on November 14, 2007; and 11/939,637, filed on November 14, 2007; the entire disclosure of each of these references is hereby incorporated herein by reference.

In one embodiment, the center is formed from a rubber-based composition comprising a base rubber, an initiator agent, a coagent, and optionally one or more of a zinc oxide, zinc stearate or stearic acid, antioxidant, and a soft and fast agent. Suitable base rubbers include natural and synthetic rubbers including, but not limited to, polybutadiene, polyisoprene, ethylene propylene rubber ("EPR"), styrene-butadiene rubber, styrenic block copolymer rubbers (such as SI, SIS, SB, SBS, SIBS, and the like, where "S" is styrene, "I" is isobutylene, and "B" is butadiene), butyl rubber, halobutyl rubber, polystyrene elastomers, polyethylene elastomers, polyurethane elastomers, polyurea elastomers, metallocene-catalyzed elastomers and plastomers, copolymers of isobutylene and para-alkylstyrene, halogenated copolymers of isobutylene and para-alkylstyrene, copolymers of butadiene with acrylonitrile, polychloroprene, alkyl acrylate

rubber, chlorinated isoprene rubber, acrylonitrile chlorinated isoprene rubber, and combinations of two or more thereof. Diene rubbers are preferred, particularly polybutadiene, styrene-butadiene, and mixtures of polybutadiene with other elastomers wherein the amount of polybutadiene present is at least 40 wt% based on the total polymeric weight of the mixture.

5 Particularly preferred polybutadienes include high-cis neodymium-catalyzed polybutadienes and cobalt-, nickel-, or lithium-catalyzed polybutadienes. Suitable examples of commercially available polybutadienes include, but are not limited to, Buna CB high-cis neodymium-catalyzed polybutadiene rubbers, such as Buna CB 23, and Taktene[®] high-cis cobalt-catalyzed polybutadiene rubbers, such as Taktene[®] 220 and 221, commercially available from LANXESS[®]
10 Corporation; SE BR-1220, commercially available from The Dow Chemical Company; Europrene[®] NEOCIS[®] BR 40 and BR 60, commercially available from Polimeri Europa[®]; UBEPOL-BR[®] rubbers, commercially available from UBE Industries, Inc.; BR 01, commercially available from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.; and Neodene high-cis neodymium-catalyzed polybutadiene rubbers, such as Neodene BR 40, commercially available from Karbochem.

15 Suitable initiator agents include organic peroxides, high energy radiation sources capable of generating free radicals, and combinations thereof. High energy radiation sources capable of generating free radicals include, but are not limited to, electron beams, ultra-violet radiation, gamma radiation, X-ray radiation, infrared radiation, heat, and combinations thereof. Suitable organic peroxides include, but are not limited to, dicumyl peroxide; n-butyl-4,4-di(t-butylperoxy)
20 valerate; 1,1-di(t-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexane; 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexane; di-t-butyl peroxide; di-t-amyl peroxide; t-butyl peroxide; t-butyl cumyl peroxide; 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3; di(2-t-butyl-peroxyisopropyl)benzene; dilauroyl peroxide; dibenzoyl peroxide; t-butyl hydroperoxide; lauryl peroxide; benzoyl peroxide; and combinations thereof. Examples of suitable commercially available peroxides include, but are
25 not limited to Perkadox[®] BC dicumyl peroxide, commercially available from Akzo Nobel, and Varox[®] peroxides, such as Varox[®] ANS benzoyl peroxide and Varox[®] 231 1,1-di(t-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexane, commercially available from RT Vanderbilt Company, Inc. Peroxide initiator agents are generally present in the rubber composition in an amount of at least 0.05 parts by weight per 100 parts of the base rubber, or an amount within the range having
30 a lower limit of 0.05 parts or 0.1 parts or 0.8 parts or 1 part or 1.25 parts or 1.5 parts by weight

per 100 parts of the base rubber, and an upper limit of 2.5 parts or 3 parts or 3.5 parts or 5 parts or 6 parts or 10 parts or 15 parts by weight per 100 parts of the base rubber.

Coagents are commonly used with peroxides to increase the state of cure. Suitable coagents include, but are not limited to, metal salts of unsaturated carboxylic acids; unsaturated vinyl compounds and polyfunctional monomers (e.g., trimethylolpropane trimethacrylate); phenylene bismaleimide; and combinations thereof. Particular examples of suitable metal salts include, but are not limited to, one or more metal salts of acrylates, diacrylates, methacrylates, and dimethacrylates, wherein the metal is selected from magnesium, calcium, zinc, aluminum, lithium, nickel, and sodium. In a particular embodiment, the coagent is selected from zinc salts of acrylates, diacrylates, methacrylates, dimethacrylates, and mixtures thereof. In another particular embodiment, the coagent is zinc diacrylate. Rubber compositions for forming the center of golf balls of the present invention preferably comprise less than 40 parts of coagent, by weight per 100 parts of the base rubber. In a particular embodiment, the coagent is present in the rubber composition of the center in an amount of 35 parts or less, or 30 parts or less, or less than 30 parts, or 25 parts or less, or 20 parts or less, by weight per 100 parts of the base rubber, or an amount within a range having a lower limit of 0 or 1 or 5 or 10 parts and an upper limit of 15 or 20 or 25 or 30 or 35 parts, by weight per 100 parts of the base rubber.

. When one or more less active coagents are used, such as zinc monomethacrylate and various liquid acrylates and methacrylates, the amount of less active coagent used may be the same as or higher than for zinc diacrylate and zinc dimethacrylate coagents. The desired compression may be obtained by adjusting the amount of crosslinking, which can be achieved, for example, by altering the type and amount of coagent.

The rubber composition optionally includes a curing agent. Suitable curing agents include, but are not limited to, sulfur; N-oxydiethylene 2-benzothiazole sulfenamide; N,N-di-ortho-tolylguanidine; bismuth dimethyldithiocarbamate; N-cyclohexyl 2-benzothiazole sulfenamide; N,N-diphenylguanidine; 4-morpholinyl-2-benzothiazole disulfide; dipentamethylenethiuram hexasulfide; thiuram disulfides; mercaptobenzothiazoles; sulfenamides; dithiocarbamates; thiuram sulfides; guanidines; thioureas; xanthates; dithiophosphates; aldehyde-amines; dibenzothiazyl disulfide; tetraethylthiuram disulfide; tetrabutylthiuram disulfide; and combinations thereof.

The rubber composition optionally contains one or more antioxidants. Antioxidants are compounds that can inhibit or prevent the oxidative degradation of the rubber. Some antioxidants also act as free radical scavengers; thus, when antioxidants are included in the rubber composition, the amount of initiator agent used may be as high or higher than the amounts disclosed herein. Suitable antioxidants include, for example, dihydroquinoline antioxidants, amine type antioxidants, and phenolic type antioxidants.

The rubber composition may contain one or more fillers to adjust the density and/or specific gravity of the core. Exemplary fillers include precipitated hydrated silica, clay, talc, asbestos, glass fibers, aramid fibers, mica, calcium metasilicate, zinc sulfate, barium sulfate, zinc sulfide, lithopone, silicates, silicon carbide, diatomaceous earth, polyvinyl chloride, carbonates (e.g., calcium carbonate, zinc carbonate, barium carbonate, and magnesium carbonate), metals (e.g., titanium, tungsten, aluminum, bismuth, nickel, molybdenum, iron, lead, copper, boron, cobalt, beryllium, zinc, and tin), metal alloys (e.g., steel, brass, bronze, boron carbide whiskers, and tungsten carbide whiskers), oxides (e.g., zinc oxide, tin oxide, iron oxide, calcium oxide, aluminum oxide, titanium dioxide, magnesium oxide, and zirconium oxide), particulate carbonaceous materials (e.g., graphite, carbon black, cotton flock, natural bitumen, cellulose flock, and leather fiber), metal stearates, microballoons (e.g., glass and ceramic), fly ash, reground (i.e., core material that is ground and recycled), nanofillers and combinations thereof. The amount of particulate material(s) present in the rubber composition is typically within a range having a lower limit of 5 parts or 10 parts by weight per 100 parts of the base rubber, and an upper limit of 30 parts or 50 parts or 100 parts by weight per 100 parts of the base rubber. Filler materials may be dual-functional fillers, such as zinc oxide (which may be used as a filler/acid scavenger) and titanium dioxide (which may be used as a filler/brightener material).

The rubber composition may also contain one or more additives selected from processing aids, processing oils, plasticizers, coloring agents, fluorescent agents, chemical blowing and foaming agents, defoaming agents, stabilizers, softening agents, impact modifiers, free radical scavengers, accelerators, scorch retarders, and the like. The amount of additive(s) typically present in the rubber composition is typically within a range having a lower limit of 0 parts by weight per 100 parts of the base rubber, and an upper limit of 20 parts or 50 parts or 100 parts or 150 parts by weight per 100 parts of the base rubber.

B08-37

The rubber composition optionally includes a soft and fast agent. As used herein, "soft and fast agent" means any compound or a blend thereof that is capable of making a core 1) softer (have a lower compression) at a constant COR and/or 2) faster (have a higher COR) at equal compression, when compared to a core equivalently prepared without a soft and fast agent.

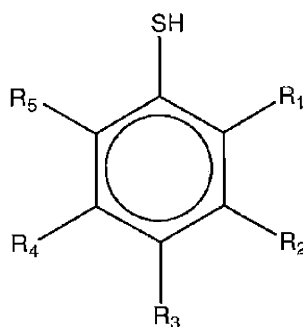
5 Preferably, the rubber composition contains from 0.05 phr to 10.0 phr of a soft and fast agent. In one embodiment, the soft and fast agent is present in an amount within a range having a lower limit of 0.05 or 0.1 or 0.2 or 0.5 phr and an upper limit of 1.0 or 2.0 or 3.0 or 5.0 phr. In another embodiment, the soft and fast agent is present in an amount of from 2.0 phr to 5.0 phr, or from 2.35 phr to 4.0 phr, or from 2.35 phr to 3.0 phr. In an alternative high concentration
10 embodiment, the soft and fast agent is present in an amount of from 5.0 phr to 10.0 phr, or from 6.0 phr to 9.0 phr, or from 7.0 phr to 8.0 phr. In another embodiment, the soft and fast agent is present in an amount of 2.6 phr.

Suitable soft and fast agents include, but are not limited to, organosulfur and metal-containing organosulfur compounds; organic sulfur compounds, including mono, di, and
15 polysulfides, thiol, and mercapto compounds; inorganic sulfide compounds; blends of an organosulfur compound and an inorganic sulfide compound; Group VIA compounds; substituted and unsubstituted aromatic organic compounds that do not contain sulfur or metal; aromatic organometallic compounds; hydroquinones; benzoquinones; quinhydrones; catechols; resorcinols; and combinations thereof.

20 As used herein, "organosulfur compound" refers to any compound containing carbon, hydrogen, and sulfur, where the sulfur is directly bonded to at least 1 carbon. As used herein, the term "sulfur compound" means a compound that is elemental sulfur, polymeric sulfur, or a combination thereof. It should be further understood that the term "elemental sulfur" refers to the ring structure of S₈ and that "polymeric sulfur" is a structure including at least one additional
25 sulfur relative to elemental sulfur.

Particularly suitable as soft and fast agents are organosulfur compounds having the following general formula:

B08-37



where R₁-R₅ can be C₁-C₈ alkyl groups; halogen groups; thiol groups (-SH), carboxylated groups; sulfonated groups; and hydrogen; in any order; and also pentafluorothiophenol; 2-fluorothiophenol; 3-fluorothiophenol; 4-fluorothiophenol; 2,3-fluorothiophenol; 2,4-fluorothiophenol; 3,4-fluorothiophenol; 3,5-fluorothiophenol 2,3,4-fluorothiophenol; 3,4,5-fluorothiophenol; 2,3,4,5-tetrafluorothiophenol; 2,3,5,6-tetrafluorothiophenol; 4-chlorotetrafluorothiophenol; pentachlorothiophenol; 2-chlorothiophenol; 3-chlorothiophenol; 4-chlorothiophenol; 2,3-chlorothiophenol; 2,4-chlorothiophenol; 3,4-chlorothiophenol; 3,5-chlorothiophenol; 2,3,4-chlorothiophenol; 3,4,5-chlorothiophenol; 2,3,4,5-tetrachlorothiophenol; 2,3,5,6-tetrachlorothiophenol; pentabromothiophenol; 2-bromothiophenol; 3-bromothiophenol; 4-bromothiophenol; 2,3-bromothiophenol; 2,4-bromothiophenol; 3,4-bromothiophenol; 3,5-bromothiophenol; 2,3,4-bromothiophenol; 3,4,5-bromothiophenol; 2,3,4,5-tetrabromothiophenol; 2,3,5,6-tetrabromothiophenol; pentaiodothiophenol; 2-iodothiophenol; 3-iodothiophenol; 4-iodothiophenol; 2,3-iodothiophenol; 2,4-iodothiophenol; 3,4-iodothiophenol; 3,5-iodothiophenol; 2,3,4-iodothiophenol; 3,4,5-iodothiophenol; 2,3,4,5-tetraiodothiophenol; 2,3,5,6-tetraiodothiophenol; and zinc salts thereof; non-metal salts thereof, for example, ammonium salt of pentachlorothiophenol; magnesium pentachlorothiophenol; cobalt pentachlorothiophenol; and combinations thereof. Preferably, the halogenated thiophenol compound is pentachlorothiophenol, which is commercially available in neat form or under the tradename STRUKTOL®, a clay-based carrier containing the sulfur compound pentachlorothiophenol loaded at 45 percent (correlating to 2.4 parts PCTP). STRUKTOL® is commercially available from Struktol Company of America of Stow, OH. PCTP is commercially available in neat form from eChinachem of San Francisco, CA and in the salt form from eChinachem of San Francisco, CA. Most preferably, the halogenated thiophenol compound is the zinc salt of pentachlorothiophenol, which is commercially available from eChinachem of San Francisco,

CA. Suitable organosulfur compounds are further disclosed, for example, in U.S. Patent No. 6,635,716, 6,919,393, 7,005,479 and 7,148,279, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

Suitable metal-containing organosulfur compounds include, but are not limited to,
 5 cadmium, copper, lead, and tellurium analogs of diethyldithiocarbamate, diamyldithiocarbamate, and dimethyldithiocarbamate, and combinations thereof. Additional examples are disclosed in U.S. Patent No. 7,005,479, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

Suitable disulfides include, but are not limited to, 4,4'-diphenyl disulfide; 4,4'-ditolyl
 10 disulfide; 2,2'-benzamido diphenyl disulfide; bis(2-aminophenyl) disulfide; bis(4-aminophenyl) disulfide; bis(3-aminophenyl) disulfide; 2,2'-bis(4-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(3-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(4-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(5-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(6-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(7-aminonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(8-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(2-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(3-aminonaphthyl)
 15 disulfide; 1,1'-bis(3-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(4-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(5-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(6-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(7-aminonaphthyl) disulfide; 1,1'-bis(8-aminonaphthyl) disulfide; 1,2'-diamino-1,2'-dithiodinaphthalene; 2,3'-diamino-1,2'-dithiodinaphthalene; bis(4-chlorophenyl) disulfide; bis(2-chlorophenyl) disulfide; bis(3-chlorophenyl) disulfide; bis(4-bromophenyl) disulfide; bis(2-bromophenyl) disulfide;
 20 bis(3-bromophenyl) disulfide; bis(4-fluorophenyl) disulfide; bis(4-iodophenyl) disulfide; bis(2,5-dichlorophenyl) disulfide; bis(3,5-dichlorophenyl) disulfide; bis(2,4-dichlorophenyl) disulfide; bis(2,6-dichlorophenyl) disulfide; bis(2,5-dibromophenyl) disulfide; bis(3,5-dibromophenyl) disulfide; bis(2-chloro-5-bromophenyl) disulfide; bis(2,4,6-trichlorophenyl) disulfide; bis(2,3,4,5,6-pentachlorophenyl) disulfide; bis(4-cyanophenyl) disulfide; bis(2-cyanophenyl)
 25 disulfide; bis(4-nitrophenyl) disulfide; bis(2-nitrophenyl) disulfide; 2,2'-dithiobenzoic acid ethylester; 2,2'-dithiobenzoic acid methylester; 2,2'-dithiobenzoic acid; 4,4'-dithiobenzoic acid ethylester; bis(4-acetylphenyl) disulfide; bis(2-acetylphenyl) disulfide; bis(4-formylphenyl) disulfide; bis(4-carbamoylphenyl) disulfide; 1,1'-dinaphthyl disulfide; 2,2'-dinaphthyl disulfide; 1,2'-dinaphthyl disulfide; 2,2'-bis(1-chlorodinaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(1-bromonaphthyl)
 30 disulfide; 1,1'-bis(2-chloronaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(1-cyanonaphthyl) disulfide; 2,2'-bis(1-acetylnaphthyl) disulfide; and the like; and combinations thereof.

B08-37

Suitable inorganic sulfide compounds include, but are not limited to, titanium sulfide, manganese sulfide, and sulfide analogs of iron, calcium, cobalt, molybdenum, tungsten, copper, selenium, yttrium, zinc, tin, and bismuth.

5 Suitable Group VIA compounds include, but are not limited to, elemental sulfur and polymeric sulfur, such as those which are commercially available from Elastochem, Inc. of Chardon, OH; sulfur catalyst compounds which include PB(RM-S)-80 elemental sulfur and PB(CRST)-65 polymeric sulfur, each of which is available from Elastochem, Inc; tellurium catalysts, such as TELLOY[®], and selenium catalysts, such as VANDEX[®], each of which is commercially available from RT Vanderbilt.

10 Suitable substituted and unsubstituted aromatic organic components that do not include sulfur or a metal include, but are not limited to, 4,4'-diphenyl acetylene, azobenzene, and combinations thereof. The aromatic organic group preferably ranges in size from C₆ to C₂₀, and more preferably from C₆ to C₁₀.

15 Suitable substituted and unsubstituted aromatic organometallic compounds include, but are not limited to, those having the formula (R₁)_x-R₃-M-R₄-(R₂)_y, wherein R₁ and R₂ are each hydrogen or a substituted or unsubstituted C₁₋₂₀ linear, branched, or cyclic alkyl, alkoxy, or alkylthio group, or a single, multiple, or fused ring C₆ to C₂₄ aromatic group; x and y are each an integer from 0 to 5; R₃ and R₄ are each selected from a single, multiple, or fused ring C₆ to C₂₄ aromatic group; and M includes an azo group or a metal component. Preferably, R₃ and R₄ are each selected from a C₆ to C₁₀ aromatic group, more preferably selected from phenyl, benzyl, naphthyl, benzamido, and benzothiazyl. Preferably R₁ and R₂ are each selected from substituted and unsubstituted C₁₋₁₀ linear, branched, and cyclic alkyl, alkoxy, and alkylthio groups, and C₆ to C₁₀ aromatic groups. When R₁, R₂, R₃, and R₄ are substituted, the substitution may include one or more of the following substituent groups: hydroxy and metal salts thereof; mercapto and metal salts thereof; halogen; amino, nitro, cyano, and amido; carboxyl including esters, acids, and metal salts thereof; silyl; acrylates and metal salts thereof; sulfonyl and sulfonamide; and phosphates and phosphites. When M is a metal component, it may be any suitable elemental metal. The metal is generally a transition metal, and is preferably tellurium or selenium.

25 Suitable hydroquinones are further disclosed, for example, in U.S. Patent Application Publication No. 2007/0213440, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Suitable benzoquinones are further disclosed, for example, in U.S. Patent Application

30

B08-37

Publication No. 2007/0213442, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Suitable quinydrones are further disclosed, for example, in U.S. Patent Application Publication No. 2007/0213441, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Suitable catechols and resorcinols are further disclosed, for example, in U.S. Patent
5 Application Publication No. 2007/0213144, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

In a particular embodiment, the soft and fast agent is selected from zinc pentachlorothiophenol, pentachlorothiophenol, ditolyl disulfide, diphenyl disulfide, dixylyl disulfide, 2-nitroresorcinol, and combinations thereof.

10 Suitable types and amounts of base rubber, initiator agent, coagent, curing agent, filler, and additives are more fully described in, for example, U.S. Patent Nos. 6,566,483, 6,695,718, and 6,939,907, 7,041,721 and 7,138,460, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

The rubber composition of the center optionally includes from 1 to 100 phr of a stiffening
15 agent. Suitable stiffening agents include, but are not limited to, ionomers, acid copolymers and terpolymers, polyamides, and polyesters. Stiffening agents are further disclosed, for example, in U.S. Patent No. 6,120,390 and 6,284,840, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference. A transpolyisoprene (e.g., TP-301 transpolyisoprene, commercially
20 available from Kuraray Co., Ltd.) or transbutadiene rubber may also be added to increase stiffness to a core layer and/or improve cold-forming properties, which may improve processability by making it easier to mold outer core layer half-shells during the golf ball manufacturing process. When included in a core layer composition, the stiffening agent is preferably present in an amount of from 5 to 10 pph.

In another embodiment, the center is formed from a highly neutralized polymer
25 composition. Suitable highly neutralized polymer core compositions are further disclosed, for example, in U.S. Patent No. 7,230,045, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

In another embodiment, the center is formed from a first highly neutralized polymer composition, and the golf ball additionally comprises a core layer disposed between the center
30 and the intermediate layer, wherein the core layer disposed between the center and the intermediate layer is formed from a second highly neutralized polymer composition. Cores

B08-37

having two layers formed from highly neutralized polymer compositions are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 7,211,008 and 7,207,903, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

The intermediate layer is formed from a rubber composition or a thermoplastic composition as disclosed below. The intermediate layer composition preferably has a solid, single core compression of 40 or greater, or greater than 40, or 50 or greater, or greater than 50, or 60 or greater, or greater than 60, or 70 or greater, or greater than 70, or 80 or greater, or greater than 80, or 90 or greater, or greater than 90, or 100 or greater, or greater than 100, or a solid, single core compression within a range having a lower limit of 40 or 50 or 60 or 70 or 80 and an upper limit of 95 or 105 or 110 or 120. For purposes of the present disclosure, "solid, single core compression" refers to the compression of a 1.550 inch solid sphere formed from the composition.

Suitable rubber compositions for forming the intermediate layer include those disclosed above as suitable for forming the center, except that rubber compositions for forming the intermediate layer preferably comprise 35 parts or greater, or greater than 35 parts, or 40 parts or greater, or greater than 40 parts, or 45 parts or greater, or greater than 45 parts, or 50 parts or greater, or greater than 50 parts, or 55 parts or greater, or greater than 55 parts, or 60 parts or greater, or greater than 60 parts, of the coagent, by weight per 100 parts of the base rubber.

Suitable thermoplastic compositions for forming the intermediate layer include partially- and fully-neutralized ionomers optionally blended with a maleic anhydride-grafted non-ionomeric polymer, graft copolymers of ionomer and polyamide, and the following non-ionomeric polymers, including homopolymers and copolymers thereof, as well as their derivatives that are compatibilized with at least one grafted or copolymerized functional group, such as maleic anhydride, amine, epoxy, isocyanate, hydroxyl, sulfonate, phosphonate, and the like:

- (a) polyesters, particularly those modified with a compatibilizing group such as sulfonate or phosphonate, including modified poly(ethylene terephthalate), modified poly(butylene terephthalate), modified poly(propylene terephthalate), modified poly(trimethylene terephthalate), modified poly(ethylene naphthenate), and those disclosed in U.S. Patent Nos. 6,353,050, 6,274,298, and 6,001,930, the

entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference, and blends of two or more thereof;

- (b) polyamides, polyamide-ethers, and polyamide-esters, and those disclosed in U.S. Patent Nos. 6,187,864, 6,001,930, and 5,981,654, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference, and blends of two or more thereof;
- (c) polyurethanes, polyureas, polyurethane-polyurea hybrids, and blends of two or more thereof;
- (d) fluoropolymers, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 5,691,066, 6,747,110 and 7,009,002, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference, and blends of two or more thereof;
- (e) non-ionomeric acid polymers, such as E/Y- and E/X/Y-type copolymers, wherein E is an olefin (e.g., ethylene), Y is a carboxylic acid such as acrylic, methacrylic, crotonic, maleic, fumaric, or itaconic acid, and X is a softening comonomer such as vinyl esters of aliphatic carboxylic acids wherein the acid has from 2 to 10 carbons, alkyl ethers wherein the alkyl group has from 1 to 10 carbons, and alkyl alkylacrylates such as alkyl methacrylates wherein the alkyl group has from 1 to 10 carbons; and blends of two or more thereof;
- (f) metallocene-catalyzed polymers, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 6,274,669, 5,919,862, 5,981,654, and 5,703,166, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference, and blends of two or more thereof;
- (g) polystyrenes, such as poly(styrene-co-maleic anhydride), acrylonitrile-butadiene-styrene, poly(styrene sulfonate), polyethylene styrene, and blends of two or more thereof;
- (h) polypropylenes and polyethylenes, particularly grafted polypropylene and grafted polyethylenes that are modified with a functional group, such as maleic anhydride, and blends of two or more thereof;
- (i) polyvinyl chlorides and grafted polyvinyl chlorides, and blends of two or more thereof;
- (j) polyvinyl acetates, preferably having less than about 9% of vinyl acetate by weight, and blends of two or more thereof;

B08-37

- (k) polycarbonates, blends of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene, blends of polycarbonate/polyurethane, blends of polycarbonate/polyester, and blends of two or more thereof;
- (l) polyvinyl alcohols, and blends of two or more thereof;
- 5 (m) polyethers, such as polyarylene ethers, polyphenylene oxides, block copolymers of alkenyl aromatics with vinyl aromatics and poly(amic ester)s, and blends of two or more thereof;
- (n) polyimides, polyetherketones, polyamideimides, and blends of two or more thereof;
- 10 (o) polycarbonate/polyester copolymers and blends; and
- (p) combinations of any two or more of the above thermoplastic polymers.

Ionomer compositions suitable for forming the intermediate layer comprise one or more acid polymers, each of which is partially- or fully-neutralized, and optionally additives, fillers, and/or melt flow modifiers. Suitable acid polymers are salts of homopolymers and copolymers of α,β -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids, and combinations thereof, optionally including a softening monomer, and preferably having an acid content (prior to neutralization) of from 1 wt% to 30 wt%, more preferably from 5 wt% to 20 wt%. The acid polymer is preferably neutralized to 70% or higher, including up to 100%, with a suitable cation source, such as metal cations and salts thereof, organic amine compounds, ammonium, and combinations thereof. Preferred cation sources are metal cations and salts thereof, wherein the metal is preferably lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, aluminum, manganese, nickel, chromium, copper, or a combination thereof. Suitable additives and fillers include, for example, blowing and foaming agents, optical brighteners, coloring agents, fluorescent agents, whitening agents, UV absorbers, light stabilizers, defoaming agents, processing aids, mica, talc, nanofillers, antioxidants, stabilizers, softening agents, fragrance components, plasticizers, impact modifiers, acid copolymer wax, surfactants; inorganic fillers, such as zinc oxide, titanium dioxide, tin oxide, calcium oxide, magnesium oxide, barium sulfate, zinc sulfate, calcium carbonate, zinc carbonate, barium carbonate, mica, talc, clay, silica, lead silicate, and the like; high specific gravity metal powder fillers, such as tungsten powder, molybdenum powder, and the like; regrind, *i.e.*, core material that is ground and recycled; and nano-fillers. Suitable melt flow modifiers include, for example, fatty acids and salts thereof,

polyamides, polyesters, polyacrylates, polyurethanes, polyethers, polyureas, polyhydric alcohols, and combinations thereof. Suitable ionomer compositions include blends of highly neutralized polymers (*i.e.*, neutralized to 70% or higher) with partially neutralized ionomers as disclosed, for example, in U.S. Patent Application Publication No. 2006/0128904, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. Suitable ionomer compositions also include blends of one or more partially- or fully-neutralized polymers with additional thermoplastic and thermoset materials, including, but not limited to, non-ionomeric acid copolymers, engineering thermoplastics, fatty acid/salt-based highly neutralized polymers, polybutadienes, polyurethanes, polyureas, polyesters, polycarbonate/polyester blends, thermoplastic elastomers, maleic anhydride-grafted metallocene-catalyzed polymers, and other conventional polymeric materials. Suitable ionomer compositions are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 6,653,382, 6,756,436, 6,777,472, 6,894,098, 6,919,393, and 6,953,820, and U.S. Patent Application Publication No. 2006/0106175, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

Examples of commercially available thermoplastics suitable for forming the intermediate layer include, but are not limited to, Pebax[®] thermoplastic polyether block amides, commercially available from Arkema Inc.; Surlyn[®] ionomer resins, Hytrel[®] thermoplastic polyester elastomers, and ionomer materials sold under the trade names DuPont[®] HPF 1000 and HPF 2000, all of which are commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company; Iotek[®] ionomers, commercially available from ExxonMobil Chemical Company; Amplify[®] IO ionomers of ethylene acrylic acid copolymers, commercially available from The Dow Chemical Company; Clarix[®] ionomer resins, commercially available from A. Schulman Inc.; Elastollan[®] polyurethane-based thermoplastic elastomers, commercially available from BASF; and Xylex[®] polycarbonate/polyester blends, commercially available from SABIC Innovative Plastics.

In a particular embodiment, the intermediate layer is formed from a composition selected from polybutadienes, ionomers, metallocene-catalyzed polyolefins, polyether esters, polyether amides, maleic anhydride-grafted non-ionomeric polymers, polyurethanes, polyureas, copolymers and blends of polyurethane and polyurea, and ethylene propylene diene rubber. In a particular aspect of this embodiment, the intermediate layer is formed from a polybutadiene composition, preferably comprising greater than 50 phr of a coagent selected from the group consisting of metal salts of diacrylates, dimethacrylates, and monomethacrylates. In another

B08-37

particular aspect of this embodiment, the intermediate layer composition has a flexural modulus of 20,000 psi or greater, or greater than 20,000 psi, or 40,000 psi or greater, or greater than 40,000 psi, or 50,000 or greater, or greater than 50,000 psi, or a flexural modulus within a range having a lower limit of 25,000 or 40,000 or 50,000 or 60,000 psi and an upper limit of 90,000 or 100,000 or 120,000 psi.

Intermediate layer compositions may include a stiffening agent. Suitable stiffening agents include those disclosed above for use in the center composition. Preferably, if present, a stiffening agent is present in the intermediate layer and not in the center.

Intermediate layer compositions may include high levels of filler, fiber, or flake. The specific gravity of the intermediate layer is preferably greater than equal to that of the center.

Golf balls of the present invention include a cover having one or more layers. Suitable cover materials include, but are not limited to, ionomer resins and blends thereof (e.g., Surlyn[®] ionomer resins and DuPont[®] HPF 1000 and HPF 2000, commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company; Iotek[®] ionomers, commercially available from ExxonMobil Chemical Company; Amplify[®] IO ionomers of ethylene acrylic acid copolymers, commercially available from The Dow Chemical Company; and Clarix[®] ionomer resins, commercially available from A. Schulman Inc.); polyurethanes; polyureas; copolymers and blends of polyurethane and polyurea; polyethylene, including, for example, low density polyethylene, linear low density polyethylene, and high density polyethylene; polypropylene; rubber-toughened olefin polymers; acid copolymers, e.g., (meth)acrylic acid, which do not become part of an ionomeric copolymer; plastomers; flexomers; styrene/butadiene/styrene block copolymers; styrene/ethylene-butylene/styrene block copolymers; dynamically vulcanized elastomers; ethylene vinyl acetates; ethylene methyl acrylates; polyvinyl chloride resins; polyamides, amide-ester elastomers, and graft copolymers of ionomer and polyamide, including, for example, Pebax[®] thermoplastic polyether block amides, commercially available from Arkema Inc; crosslinked trans-polyisoprene and blends thereof; polyester-based thermoplastic elastomers, such as Hytrel[®], commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company; polyurethane-based thermoplastic elastomers, such as Elastollan[®], commercially available from BASF; synthetic or natural vulcanized rubber; and combinations thereof.

Compositions comprising an ionomer or a blend of two or more ionomers are particularly suitable cover materials. Preferred ionomer cover compositions include, but are not limited to:

- (a) a composition comprising a "high acid ionomer" (i.e., having an acid content of greater than 16 wt%), such as Surlyn® 8150®;
- (b) a composition comprising a high acid ionomer and a maleic anhydride-grafted non-ionomeric polymer (e.g., Fusabond® functionalized polymers). A particularly preferred blend of high acid ionomer and maleic anhydride-grafted polymer is a 84 wt%/16 wt% blend of Surlyn® 8150® and Fusabond®. Blends of high acid ionomers with maleic anhydride-grafted polymers are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 6,992,135 and 6,677,401, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference;
- (c) a composition comprising a 50/45/5 blend of Surlyn® 8940/Surlyn® 9650/Nucrel® 960, preferably having a material hardness of from 80 to 85 Shore C;
- (d) a composition comprising a 50/25/25 blend of Surlyn® 8940/Surlyn® 9650/Surlyn® 9910, preferably having a material hardness of about 90 Shore C;
- (e) a composition comprising a 50/50 blend of Surlyn® 8940/Surlyn® 9650, preferably having a material hardness of about 86 Shore C;
- (f) a composition comprising a blend of Surlyn® 7940/Surlyn® 8940, optionally including a melt flow modifier;
- (g) a composition comprising a blend of a first high acid ionomer and a second high acid ionomer, wherein the first high acid ionomer is neutralized with a different cation than the second high acid ionomer (e.g., 50/50 blend of Surlyn® 8150 and Surlyn® 9150), optionally including one or more melt flow modifiers such as an ionomer, ethylene-acid copolymer or ester terpolymer; and
- (h) a composition comprising a blend of a first high acid ionomer and a second high acid ionomer, wherein the first high acid ionomer is neutralized with a different cation than the second high acid ionomer, and from 0 to 10 wt% of an ethylene/acid/ester ionomer wherein the ethylene/acid/ester ionomer is neutralized with the same cation as either the first high acid ionomer or the second high acid ionomer or a different cation than the first and second high acid ionomers (e.g., a blend of 40-50 wt% Surlyn® 8140, 40-50 wt% Surlyn® 9120, and 0-10 wt% Surlyn® 6320).

Surlyn® 8150, Surlyn® 8940, and Surlyn® 8140 are different grades of E/MAA copolymer in which the acid groups have been partially neutralized with sodium ions. Surlyn® 9650, Surlyn® 9910, Surlyn® 9150, and Surlyn® 9120 are different grades of E/MAA copolymer in which the acid groups have been partially neutralized with zinc ions. Surlyn® 7940 is an E/MAA copolymer in which the acid groups have been partially neutralized with lithium ions. Surlyn® 6320 is a very low modulus magnesium ionomer with a medium acid content. Nucrel® 960 is an E/MAA copolymer resin nominally made with 15 wt% methacrylic acid. Surlyn® ionomers, Fusabond® polymers, and Nucrel® copolymers are commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company.

Ionomer cover compositions can be blended with non-ionic thermoplastic resins, particularly to manipulate product properties. Examples of suitable non-ionic thermoplastic resins include, but are not limited to, polyurethane, poly-ether-ester, poly-amide-ether, polyether-urea, thermoplastic polyether block amides (e.g., Pebax® block copolymers, commercially available from Arkema Inc.), styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene(ethylene-butylene)-styrene block copolymers, polyamides, polyesters, polyolefins (e.g., polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymers, polyethylene-(meth)acrylate, polyethylene-(meth)acrylic acid, functionalized polymers with maleic anhydride grafting, Fusabond® functionalized polymers commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company, functionalized polymers with epoxidation, elastomers (e.g., ethylene propylene diene monomer rubber, metallocene-catalyzed polyolefin) and ground powders of thermoset elastomers.

Suitable ionomer cover materials are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 6,653,382, 6,756,436, 6,894,098, 6,919,393, and 6,953,820, the entire disclosures of which are hereby incorporated by reference.

Polyurethanes, polyureas, and blends and hybrids of polyurethane/polyurea are also particularly suitable for forming cover layers. When used as cover layer materials, polyurethanes and polyureas can be thermoset or thermoplastic. Thermoset materials can be formed into golf ball layers by conventional casting or reaction injection molding techniques. Thermoplastic materials can be formed into golf ball layers by conventional compression or injection molding techniques.

Polyurethane cover compositions of the present invention include those formed from the reaction product of at least one polyisocyanate and at least one curing agent. The curing agent

can include, for example, one or more diamines, one or more polyols, or a combination thereof. The at least one polyisocyanate can be combined with one or more polyols to form a prepolymer, which is then combined with the at least one curing agent. Thus, when polyols are described herein they may be suitable for use in one or both components of the polyurethane material, *i.e.*,
 5 as part of a prepolymer and in the curing agent. The curing agent includes a polyol curing agent preferably selected from the group consisting of ethylene glycol; diethylene glycol; polyethylene glycol; propylene glycol; polypropylene glycol; lower molecular weight polytetramethylene ether glycol; 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene; 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] benzene; 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] ethoxy} benzene; 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol; 1,6-
 10 hexanediol; resorcinol-di-(β -hydroxyethyl) ether; hydroquinone-di-(β -hydroxyethyl) ether; trimethylol propane; and combinations thereof.

Suitable polyurethane cover compositions of the present invention also include those formed from the reaction product of at least one isocyanate and at least one curing agent or the reaction produce of at least one isocyanate, at least one polyol, and at least one curing agent.
 15 Preferred isocyanates include those selected from the group consisting of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, carbodiimide-modified liquid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, *p*-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, isophoronediiisocyanate, *p*-methylxylene diisocyanate, *m*-methylxylene diisocyanate, *o*-methylxylene diisocyanate, and combinations thereof. Preferred
 20 polyols include those selected from the group consisting of polyether polyol, hydroxy-terminated polybutadiene, polyester polyol, polycaprolactone polyol, polycarbonate polyol, and combinations thereof. Preferred curing agents include polyamine curing agents, polyol curing agents, and combinations thereof. Polyamine curing agents are particularly preferred. Preferred polyamine curing agents include, for example, 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine, or an
 25 isomer thereof; 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine, or an isomer thereof; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane; 1,4-bis-(sec-butylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline); trimethylene glycol-di-*p*-aminobenzoate; polytetramethyleneoxide-di-*p*-aminobenzoate; N,N'-dialkyldiamino diphenyl methane; *p*, *p*'-methylene dianiline; phenylenediamine; 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-
 30 bis-(2,6-diethylaniline); 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane; 2,2', 3,3'-

B08-37

tetrachloro diamino diphenylmethane; 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline); and combinations thereof.

The present invention is not limited by the use of a particular polyisocyanate in the cover composition. Suitable polyisocyanates include, but are not limited to, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate ("MDI"), polymeric MDI, carbodiimide-modified liquid MDI, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate ("H₁₂MDI"), *p*-phenylene diisocyanate ("PPDI"), toluene diisocyanate ("TDI"), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate ("TODI"), isophoronediiisocyanate ("IPDI"), hexamethylene diisocyanate ("HDI"), naphthalene diisocyanate ("NDI"); xylene diisocyanate ("XDI"); para-tetramethylxylene diisocyanate ("p-TMXDI"); meta-tetramethylxylene diisocyanate ("m-TMXDI"); ethylene diisocyanate; propylene-1,2- diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; 1,6-hexamethylene- diisocyanate ("HDI"); dodecane-1,12-diisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,3- diisocyanate; cyclohexane-1,4- diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5- isocyanatomethylcyclohexane; methyl cyclohexylene diisocyanate; triisocyanate of HDI; triisocyanate of 2,4,4-trimethyl- 1,6-hexane diisocyanate ("TMDI"), tetracene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, anthracene diisocyanate; and combinations thereof. Polyisocyanates are known to those of ordinary skill in the art as having more than one isocyanate group, *e.g.*, di-, tri-, and tetra-isocyanate. Preferably, the polyisocyanate is selected from MDI, PPDI, TDI, and combinations thereof. More preferably, the polyisocyanate includes MDI. It should be understood that, as used herein, the term "MDI" includes 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polymeric MDI, carbodiimide-modified liquid MDI, combinations thereof and, additionally, that the diisocyanate employed may be "low free monomer," understood by one of ordinary skill in the art to have lower levels of "free" monomer isocyanate groups than conventional diisocyanates, *i.e.*, the compositions of the invention typically have less than about 0.1% free monomer groups. Examples of "low free monomer" diisocyanates include, but are not limited to Low Free Monomer MDI, Low Free Monomer TDI, and Low Free Monomer PPDI.

The at least one polyisocyanate should have less than 14% unreacted NCO groups. Preferably, the at least one polyisocyanate has no greater than 8.5% NCO, more preferably from 2.5% to 8.0%, even more preferably from 4.0% to 7.2%, and most preferably from 5.0% to 6.5%.

B08-37

The present invention is not limited by the use of a particular polyol in the cover composition. In one embodiment, the molecular weight of the polyol is from about 200 to about 6000. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxy-terminated polybutadiene (including partially/fully hydrogenated derivatives), polyester polyols, 5 polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols. Particularly preferred are polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds and substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present invention includes PTMEG. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, 10 polyethylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyethylene propylene adipate glycol, ortho-phthalate-1,6-hexanediol, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycaprolactone polyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene glycol initiated polycaprolactone, trimethylol propane initiated 15 polycaprolactone, neopentyl glycol initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycarbonates include, but are not limited to, polyphthalate carbonate. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic 20 groups.

Polyamine curatives are also suitable for use in the curing agent of polyurethane compositions and have been found to improve cut, shear, and impact resistance of the resultant balls. Preferred polyamine curatives include, but are not limited to, 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof; 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine and isomers thereof, such as 25 3,5-diethyltoluene-2,6-diamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane; 1,4-bis-(sec-butylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline); polytetramethyleneoxide-di-*p*-aminobenzoate; N,N'-dialkyldiamino diphenyl methane; *p,p'*-methylene dianiline ("MDA"); *m*-phenylenediamine ("MPDA"); 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline) ("MOCA"); 4,4'-methylene-bis-(2,6-diethylaniline); 4,4'-diamino-3,3'- 30 diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane; 2,2', 3,3'-tetrachloro diamino diphenylmethane; 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline); trimethylene glycol di-*p*-aminobenzoate; and

combinations thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, such as ETHACURE 300. Suitable polyamine curatives, which include both primary and secondary amines, preferably have weight average molecular weights ranging from about 64 to about 2000.

5 At least one of a diol, triol, tetraol, or hydroxy-terminated curative may be added to the polyurethane composition. Suitable diol, triol, and tetraol groups include ethylene glycol; diethylene glycol; polyethylene glycol; propylene glycol; polypropylene glycol; lower molecular weight polytetramethylene ether glycol; 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene; 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] benzene; 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] ethoxy} benzene;
10 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol; 1,6-hexanediol; resorcinol-di-(4-hydroxyethyl) ether; hydroquinone-di-(4-hydroxyethyl) ether; and combinations thereof. Preferred hydroxy-terminated curatives include ethylene glycol; diethylene glycol; 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol; 1,6-hexanediol, trimethylol propane, and combinations thereof. Preferably, the hydroxy-terminated curative has a molecular weights ranging from about 48 to 2000. It should be
15 understood that molecular weight, as used herein, is the absolute weight average molecular weight and would be understood as such by one of ordinary skill in the art.

Both the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more saturated, unsaturated, aromatic, and cyclic groups. Additionally, the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more halogen groups. The polyurethane composition can be formed
20 with a blend or mixture of curing agents. If desired, however, the polyurethane composition may be formed with a single curing agent.

Any method known to one of ordinary skill in the art may be used to combine the polyisocyanate, polyol, and curing agent of the present invention. One commonly employed method, known in the art as a one-shot method, involves concurrent mixing of the
25 polyisocyanate, polyol, and curing agent. This method results in a mixture that is inhomogeneous (more random) and affords the manufacturer less control over the molecular structure of the resultant composition. A preferred method of mixing is known as a prepolymer method. In this method, the polyisocyanate and the polyol are mixed separately prior to addition of the curing agent. This method affords a more homogeneous mixture resulting in a more
30 consistent polymer composition.

B08-37

Suitable polyurethanes are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 5,334,673, 6,506,851, 6,756,436, 6,867,279, 6,960,630, and 7,105,623, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference. Suitable polyureas are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 5,484,870 and 6,835,794, and U.S. Patent Application No. 60/401,047, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference, and also include dual-curing polyureas as disclosed, for example, in U.S. Patent Application Nos. 12/122,406 filed on May 16, 2008; 12/122,333, filed on May 16, 2008; 12/122,370, filed on May 16, 2008; 12/122,384, filed on May 16, 2008; and 12/122,396, filed on May 16, 2008, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference. Suitable polyurethane-urea cover materials include polyurethane/polyurea blends and copolymers comprising urethane and urea segments, as disclosed in U.S. Patent Application Publication No. 2007/0117923, the entire disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

Golf ball cover compositions may include a flow modifier, such as, but not limited to, Nucrel[®] acid copolymer resins, and particularly Nucrel[®] 960. Nucrel[®] acid copolymer resins are commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company.

Cover compositions may also include one or more filler(s), such as the fillers given above for rubber compositions of the present invention (e.g., titanium dioxide, barium sulfate, etc.), and/or additive(s), such as coloring agents, fluorescent agents, whitening agents, antioxidants, dispersants, UV absorbers, light stabilizers, plasticizers, surfactants, compatibility agents, foaming agents, reinforcing agents, release agents, and the like.

Suitable cover materials and constructions also include, but are not limited to, those disclosed in U.S. Patent Application Publication No. 2005/0164810, U.S. Patent Nos. 5,919,100, 6,117,025, 6,767,940, and 6,960,630, and PCT Publications WO00/23519 and WO00/29129, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

In a particular embodiment, the cover consists of an outer cover layer formed from a composition selected from ionomers, metallocene-catalyzed polyolefins, maleic anhydride-grafted non-ionic polymers (e.g., Fusabond[®] functionalized polymers), polyurethanes, polyureas, copolymers and blends of polyurethane and polyurea, polyether amides, polyesters, polybutadiene rubber, ethylene propylene diene rubber, and combinations thereof. In a particular aspect of this embodiment, the outer cover layer composition has a flexural modulus of 60,000 psi or less, or less than 60,000 psi, or 50,000 psi or less, or less than 50,000 psi, or 40,000 psi or

B08-37

less, or less than 40,000 psi. In another particular aspect of this embodiment, the outer cover layer composition has a material hardness equal to or less than that of the intermediate layer composition.

For purposes of the present disclosure, material hardness is measured according to
5 ASTM D2240 and generally involves measuring the hardness of a flat "slab" or "button" formed of the material. It should be understood that there is a fundamental difference between "material hardness" and "hardness as measured directly on a golf ball." Hardness as measured directly on a golf ball (or other spherical surface) typically results in a different hardness value than material hardness. This difference in hardness values is due to several factors including, but not limited
10 to, ball construction (i.e., core type, number of core and/or cover layers, etc.), ball (or sphere) diameter, and the material composition of adjacent layers. It should also be understood that the two measurement techniques are not linearly related and, therefore, one hardness value cannot easily be correlated to the other. Unless stated otherwise, the hardness values given herein for cover materials are material hardness values measured according to ASTM D2240, with all
15 values reported following 10 days of aging at 50% relative humidity and 23°C.

A moisture vapor barrier layer is optionally employed between the core and the cover. Moisture vapor barrier layers are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 6,632,147, 6,838,028, 6,932,720, 7,004,854, and 7,182,702, and U.S. Patent Application Publication Nos. 2003/0069082, 2003/0069085, 2003/0130062, 2004/0147344, 2004/0185963, 2006/0068938,
20 2006/0128505 and 2007/0129172, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

In addition to the material disclosed above, any of the core or cover layers may comprise one or more of the following materials: thermoplastic elastomer, thermoset elastomer, synthetic rubber, thermoplastic vulcanizate, copolymeric ionomer, terpolymeric inomer, polycarbonate,
25 polyolefin, polyamide, copolymeric polyamide, polyesters, polyester-amides, polyether-amides, polyvinyl alcohols, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, polyarylate, polyacrylate, polyphenylene ether, impact-modified polyphenylene ether, high impact polystyrene, diallyl phthalate polymer, metallocene-catalyzed polymers, styrene-acrylonitrile (SAN), olefin-modified SAN, acrylonitrile-styrene-acrylonitrile, styrene-maleic anhydride (S/MA) polymer, styrenic
30 copolymer, functionalized styrenic copolymer, functionalized styrenic terpolymer, styrenic terpolymer, cellulose polymer, liquid crystal polymer (LCP), ethylene-propylene-diene rubber

(EPDM), ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), ethylene propylene rubber (EPR), ethylene vinyl acetate, polyurea, and polysiloxane. Suitable polyamides for use as an additional material in compositions disclosed herein also include resins obtained by: (1) polycondensation of (a) a dicarboxylic acid, such as oxalic acid, adipic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, with (b) a diamine, such as ethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, or decamethylenediamine, 1,4-cyclohexyldiamine or m-xylylenediamine; (2) a ring-opening polymerization of cyclic lactam, such as ϵ -caprolactam or ω -lauro lactam; (3) polycondensation of an aminocarboxylic acid, such as 6-aminocaproic acid, 9-aminononanoic acid, 11-aminoundecanoic acid or 12-aminododecanoic acid; or (4) copolymerization of a cyclic lactam with a dicarboxylic acid and a diamine. Specific examples of suitable polyamides include Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 11, Nylon 12, copolymerized Nylon, Nylon MXD6, and Nylon 46.

Other preferred materials suitable for use as an additional material in golf ball compositions disclosed herein include Skypel polyester elastomers, commercially available from SK Chemicals of South Korea; Septon[®] diblock and triblock copolymers, commercially available from Kuraray Corporation of Kurashiki, Japan; and Kraton[®] diblock and triblock copolymers, commercially available from Kraton Polymers LLC of Houston, Texas.

Ionomer compositions used to form golf ball layers of the present invention can be blended with non-ionic thermoplastic resins, particularly to manipulate product properties. Examples of suitable non-ionic thermoplastic resins include, but are not limited to, polyurethane, poly-ether-ester, poly-amide-ether, polyether-urea, Pebax[®] thermoplastic polyether block amides commercially available from Arkema Inc., styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene(ethylene-butylene)-styrene block copolymers, polyamides, polyesters, polyolefins (e.g., polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymers, ethylene-(meth)acrylate, ethylene-(meth)acrylic acid, functionalized polymers with maleic anhydride grafting, epoxidation, etc., elastomers (e.g., EPDM, metallocene-catalyzed polyethylene) and ground powders of the thermoset elastomers.

Compositions disclosed herein can be either foamed or filled with density adjusting materials to provide desirable golf ball performance characteristics.

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

When injection molding is used, the composition is typically in a pelletized or granulated form that can be easily fed into the throat of an injection molding machine wherein it is melted and conveyed via a screw in a heated barrel at temperatures of from 150°F to 600°F, preferably from 200°F to 500°F. The molten composition is ultimately injected into a closed mold cavity, which may be cooled, at ambient or at an elevated temperature, but typically the mold is cooled to a temperature of from 50°F to 70°F. After residing in the closed mold for a time of from 1 second to 300 seconds, preferably from 20 seconds to 120 seconds, the core and/or core plus one or more additional core or cover layers is removed from the mold and either allowed to cool at ambient or reduced temperatures or is placed in a cooling fluid such as water, ice water, dry ice in a solvent, or the like.

When compression molding is used to form a core, the composition is first formed into a preform or slug of material, typically in a cylindrical or roughly spherical shape at a weight slightly greater than the desired weight of the molded core. Prior to this step, the composition may be first extruded or otherwise melted and forced through a die after which it is cut into a cylindrical preform. The preform is then placed into a compression mold cavity and compressed at a mold temperature of from 150°F to 400°F, preferably from 250°F to 400°F, and more preferably from 300°F to 400°F. When compression molding a cover layer, half-shells of the cover layer material are first formed via injection molding. A core is then enclosed within two half-shells, which is then placed into a compression mold cavity and compressed.

Reaction injection molding processes are further disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 6,083,119, 7,208,562, 7,281,997, 7,282,169, 7,338,391, and U.S. Patent Application Publication No. 2006/0247073, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference.

Thermoplastic layers herein may be treated in such a manner as to create a positive or negative hardness gradient. In golf ball layers of the present invention wherein a thermosetting rubber is used, gradient-producing processes and/or gradient-producing rubber formulation may be employed. Gradient-producing processes and formulations are disclosed more fully, for example, in U.S. Patent Application Serial Nos. 12/048,665, filed on March 14, 2008;

11/829,461, filed on July 27, 2007; 11/772,903, filed July 3, 2007; 11/832,163, filed August 1, 2007; 11/832,197, filed on August 1, 2007; the entire disclosure of each of these references is hereby incorporated herein by reference.

5 Golf balls of the present invention will typically have dimple coverage of 60% or greater, preferably 65% or greater, and more preferably 75% or greater.

The United States Golf Association specifications limit the minimum size of a competition golf ball to 1.680 inches. There is no specification as to the maximum diameter, and golf balls of any size can be used for recreational play. Golf balls of the present invention can have an overall diameter of any size. The preferred diameter of the present golf balls is from 10 1.680 inches to 1.800 inches. More preferably, the present golf balls have an overall diameter of from 1.680 inches to 1.760 inches, and even more preferably from 1.680 inches to 1.740 inches.

Compression is an important factor in golf ball design. For example, the compression of the core can affect the ball's spin rate off the driver and the feel. As disclosed in Jeff Dalton's *Compression by Any Other Name, Science and Golf IV, Proceedings of the World Scientific Congress of Golf* (Eric Thain ed., Routledge, 2002) ("*J. Dalton*"), several different methods can 15 be used to measure compression, including Atti compression, Riehle compression, load/deflection measurements at a variety of fixed loads and offsets, and effective modulus. For purposes of the present invention, "compression" refers to Atti compression and is measured according to a known procedure, using an Atti compression test device, wherein a piston is used 20 to compress a ball against a spring. The travel of the piston is fixed and the deflection of the spring is measured. The measurement of the deflection of the spring does not begin with its contact with the ball; rather, there is an offset of approximately the first 1.25 mm (0.05 inches) of the spring's deflection. Very low stiffness cores will not cause the spring to deflect by more than 1.25 mm and therefore have a zero compression measurement. The Atti compression tester is 25 designed to measure objects having a diameter of 42.7 mm (1.68 inches); thus, smaller objects, such as golf ball cores, must be shimmed to a total height of 42.7 mm to obtain an accurate reading. Conversion from Atti compression to Riehle (cores), Riehle (balls), 100 kg deflection, 130-10 kg deflection or effective modulus can be carried out according to the formulas given in *J. Dalton*.

30 COR, as used herein, is determined according to a known procedure wherein a golf ball or golf ball subassembly (e.g., a golf ball core) is fired from an air cannon at two given velocities

and calculated at a velocity of 125 ft/s. Ballistic light screens are located between the air cannon and the steel plate at a fixed distance to measure ball velocity. As the ball travels toward the steel plate, it activates each light screen, and the time at each light screen is measured. This provides an incoming transit time period inversely proportional to the ball's incoming velocity.

- 5 The ball impacts the steel plate and rebounds through the light screens, which again measure the time period required to transit between the light screens. This provides an outgoing transit time period inversely proportional to the ball's outgoing velocity. COR is then calculated as the ratio of the outgoing transit time period to the incoming transit time period, $COR = V_{out}/V_{in} = T_{in}/T_{out}$.

Flexural modulus is measured using flex bars according to ASTM D790.

- 10 When numerical lower limits and numerical upper limits are set forth herein, it is contemplated that any combination of these values may be used.

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

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

1. A golf ball consisting essentially of:
a center having a diameter of less than 1.500 inches, a compression of 50 or less, and
5 formed from a polybutadiene composition;
an outer cover layer formed from a composition having a flexural modulus of 40,000 psi
or less;
an intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer, the
intermediate layer having an outer surface hardness of greater than 60 Shore D
10 and being formed from a polybutadiene composition having a solid, single core
compression of 60 or greater;
wherein the outer surface hardness of the center and the outer surface hardness of the
outer cover layer are less than the outer surface hardness of the intermediate layer;
and
15 wherein the solid, single core compression of the intermediate layer is at least 25
compression points higher than the compression of the center.
2. The golf ball of claim 1, wherein the polybutadiene composition of the center comprises
from 0 to 20 phr of a coagent selected from the group consisting of metal salts of diacrylates,
20 dimethacrylates, and monomethacrylates.
3. The golf ball of claim 1, wherein the polybutadiene composition of the intermediate layer
comprises from 40 phr or greater of a coagent selected from the group consisting of metal salts
of diacrylates, dimethacrylates, and monomethacrylates.
25
4. The golf ball of claim 1, wherein the solid, single core compression of the intermediate
layer is at least 30 compression points higher than the compression of the center.
5. The golf ball of claim 1, wherein the diameter of the center is 1.300 inches or greater.
30
6. The golf ball of claim 1, wherein the center has a compression of from 20 to 45.

B08-37

7. The golf ball of claim 1, wherein the intermediate layer composition has a flexural modulus of from 25,000 psi to 90,000 psi.
- 5 8. The golf ball of claim 1, wherein the intermediate layer composition has a flexural modulus of from 50,000 psi to 90,000 psi.
9. A golf ball comprising:
a center having a diameter of less than 1.500 inches, a compression of 50 or less, and
10 formed from a polybutadiene composition;
an outer cover layer formed from a composition having a flexural modulus of 40,000 psi or less;
an intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer, the intermediate layer having an outer surface hardness of greater than 60 Shore D
15 and being formed from a polybutadiene composition having a solid, single core compression of 60 or greater;
wherein the outer surface hardness of the center and the outer surface hardness of the outer cover layer are less than the outer surface hardness of the intermediate layer;
and
20 wherein a first golf ball subassembly consisting of the center, the intermediate layer and any optional layers disposed between the center and the intermediate layer has a compression that is at least 15 compression points greater than the compression of a second golf ball subassembly consisting of the center and any optional layers disposed between the center and the intermediate layer.
25
10. The golf ball of claim 9, wherein the polybutadiene composition of the center comprises from 0 to 20 phr of a coagent selected from the group consisting of metal salts of diacrylates, dimethacrylates, and monomethacrylates.

11. The golf ball of claim 9, wherein the polybutadiene composition of the intermediate layer comprises from 40 phr or greater of a coagent selected from the group consisting of metal salts of diacrylates, dimethacrylates, and monomethacrylates.
- 5 12. The golf ball of claim 9, wherein the diameter of the center is 1.300 inches or greater.
13. The golf ball of claim 9, wherein the center has a compression of from 20 to 45.
14. The golf ball of claim 9, wherein the intermediate layer composition has a flexural
10 modulus of from 25,000 psi to 90,000 psi.
15. The golf ball of claim 9, wherein the intermediate layer composition has a flexural modulus of from 50,000 psi to 90,000 psi.
- 15 16. The golf ball of claim 9, wherein the compression of the first golf ball subassembly is at least 20 compression points greater than the compression of the second golf ball subassembly.
17. The golf ball of claim 9, wherein the compression of the first golf ball subassembly is at least 30 compression points greater than the compression of the second golf ball subassembly.
20
18. The golf ball of claim 9, wherein the compression of the first golf ball subassembly is at least 40 compression points greater than the compression of the second golf ball subassembly.
19. The golf ball of claim 9, wherein the compression of the first golf ball subassembly is at
25 least 50 compression points greater than the compression of the second golf ball subassembly.
20. The golf ball of claim 9, wherein the compression of the first golf ball subassembly is at least 60 compression points greater than the compression of the second golf ball subassembly.

Multi-layer golf balls having a soft, low compression center; a soft, flexible outer cover layer; and a relatively hard, high compression intermediate layer disposed between the center and the outer cover layer are provided. The outer surface hardness of the intermediate layer is greater than that of both the center and the outer cover layer.

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

N o n e