



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204582456 U

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201420854345. 9

(22) 申请日 2014. 12. 29

(30) 优先权数据

14/144, 901 2013. 12. 31 US

(73) 专利权人 耐克创新有限合伙公司

地址 美国俄勒冈州比佛顿鲍尔曼街

(72) 发明人 亚伦·本德

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

代理人 武硕

(51) Int. Cl.

A63B 37/02(2006. 01)

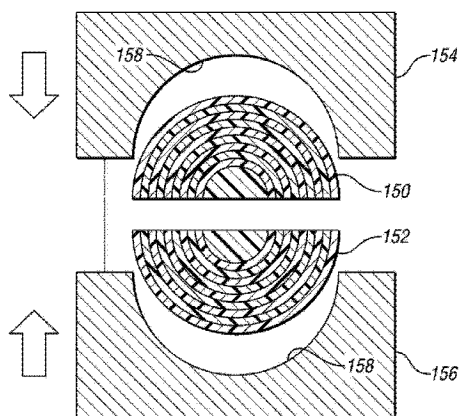
权利要求书1页 说明书14页 附图9页

(54) 实用新型名称

3D 打印的高尔夫球

(57) 摘要

一种 3D 打印的高尔夫球, 包括利用 3D 打印机形成的球芯, 和通过注塑成型和压缩成型中的至少一个模制并包围球芯设置的覆盖层。球芯可通过打印第一球芯部分、打印第二球芯部分、和将第一球芯部分和第二球芯部分熔接在一起以形成球芯形成。第一和第二球芯部分的每个可分别包括多个按顺序构建的同心壳体。



1. 一种 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,包含:
由多个同心壳体形成的球芯;
其中,多个同心壳体包括:
定义球芯的内部的第一组同心壳体;
设置在第一组同心壳体径向外部分并定义球芯的中间部分的第二组同心壳体;和
设置在第二组同心壳体径向外部分并定义球芯的外部的第三组同心壳体;和
包括多个凹坑的覆盖层,该覆盖层以包围球芯的方式设置,该覆盖层通过注塑成型和压缩成型中的至少一个形成;和
其中,多个同心壳体包括从 9 个壳体至 55 个壳体。
2. 根据权利要求 1 所述的 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,第一组同心壳体由第一种热塑性材料形成;
其中,第三组同心壳体由第二种热塑性材料形成;和
其中,第二组同心壳体由热塑性材料的不同的混合物形成。
3. 根据权利要求 2 所述的 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,用于形成第二组同心壳体的热塑性材料的混合物随径向距离变化。
4. 根据权利要求 2 所述的 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,第一组同心壳体、第二组同心壳体、和第三组同心壳体的每个壳体具有各自同质的材料成分。
5. 根据权利要求 1-4 中任意一项所述的 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,球芯进一步包括设置在第一组同心壳体径向内部的同质的内芯。
6. 根据权利要求 5 所述的 3D 打印的高尔夫球,其特征在于,内芯通过注塑成型、压缩成型、或铸造形成。

3D 打印的高尔夫球

技术领域

[0001] 本实用新型大体上涉及一种通过 3D 打印工艺形成的高尔夫球。

背景技术

[0002] 高尔夫球运动是一项在业余级别和专业级别都越来越流行的体育运动。考虑到各种各样的运动风格和能力,理想的是生产具有不同运动特性的高尔夫球。

[0003] 已经尝试通过赋予球横跨两至五个非连续的层的硬度分布来平衡多层高尔夫球中的柔软手感和良好的弹性,以这种方式来保持两种特性。更硬的高尔夫球通常将实现更长的距离但更少的旋转,并因此更有利于发球但更难控制更短的击球。另一方面,更软的高尔夫球通常将经历更多的旋转并因此更容易控制,但将缩短距离。此外,某些设计特性可能会在击球时影响球的“手感”和球的耐久性。

[0004] 三维(3D)打印是一种从数字模型制作三维固体物体的方法。打印是一种加法过程,其中连续层建立在之前的层上以“长出”物体。3D 打印不同于可依靠填充模具或移除材料——例如,通过切削或钻孔——的其它的成型或制造工艺。

实用新型内容

[0005] 为了解决上述技术问题,获得具有更好手感和良好弹性的高尔夫球,本实用新型提供一种 3D 打印的高尔夫球。本实用新型所采用的技术方案如下:

[0006] 一种 3D 打印的高尔夫球,包含:由多个同心壳体形成的球芯;其中,多个同心壳体包括:定义球芯的内部的第一组同心壳体;设置在第一组同心壳体径向外并定义球芯的中间部分的第二组同心壳体;和设置在第二组同心壳体径向外并定义球芯的外部的第三组同心壳体;和包括多个凹坑的覆盖层,该覆盖层以包围球芯的方式设置,该覆盖层通过注塑成型和压缩成型中的至少一个形成;和其中,多个同心壳体包括从 9 个壳体至 55 个壳体。

[0007] 进一步地,第一组同心壳体由第一种热塑性材料形成;其中,第三组同心壳体由第二热塑性材料形成;和其中,第二组同心壳体由第一种热塑性材料和第二种热塑性材料的不同的混合物形成。

[0008] 进一步地,用于形成第二组同心壳体的第一种热塑性材料和第二种热塑性材料的混合物随径向距离变化。

[0009] 进一步地,第一组同心壳体、第二组同心壳体、和第三组同心壳体的每个壳体具有各自同质的材料成分。

[0010] 进一步地,球芯进一步包括设置在第一组同心壳体径向内部的同质的内芯。

[0011] 进一步地,内芯通过注塑成型、压缩成型、或铸造形成。

[0012] 一种高尔夫球,包括利用 3D 打印机形成的球芯,和通过压缩成型和注塑成型中的至少一种在球芯的周围位置模制的覆盖层。球芯可通过打印第一球芯部分、打印第二球芯部分、和将第一球芯部分和第二球芯部分熔接在一起以形成球芯来形成。第一和第二球芯

部分的每个可分别包括多个按顺序构建的同心壳体。

[0013] 第一组同心壳体以顺序方式从配置在径向最内侧的位置处的壳体开始打印。在一种配置中,第一组同心壳体包括第一壳体和第二壳体。第一和第二壳体的每个可分别具有同质的材料成分。而且,第一壳体的材料成分可以与第二壳体的材料成分不同。第二球芯部分可与第一球芯部分具有相同的结构和成分。

[0014] 第一组同心壳体的每个可设置在第一球芯部分内部的不同的径向位置。第一球芯部分的打印可包括使每个各自的壳体的材料成分随该壳体的径向位置变化。在一种配置中,第一球芯部分包括径向向内部分、径向向外部分、和径向设置在径向向内部分和径向向外部分之间的中间部分。以这种方式,径向向内部分可由第一种材料形成,径向向外部分可由第二种材料形成,以及中间部分可以是第一种材料和第二种材料的不同的混合物。

[0015] 在一种配置中,将第一球芯部分和第二球芯部分熔接包括将第一球芯部分和第二球芯部分以相对配置的方式设置在模具内部,和加热该模具至超过各自的第一球芯部分和第二球芯部分的每个的熔点的温度。可选择地,两个球芯部分可通过将第二球芯打印在第一球芯部分上来熔接。

[0016] 结合附图通过以下对实施本实用新型的最佳方式进行的详细说明,本实用新型的以上特征和优点以及其它特征和优点将显而易见。

[0017] “一个”、“这”、“至少一个”以及“一个或多个”可互换地使用以便指示存在至少一个物项;除非上下文另有清楚指示,可以存在多个此物项。在本说明书——包括所附权利要求书——中的所有参数(例如,数量或条件)的数值在所有实例中应理解为由术语“大约”修饰,无论“大约”是否实际上出现在数值之前。“大约”是指规定的数值允许一些轻微的不精确(非常接近该值的精确值;大约或合理地接近该值;几乎)。如果由“大约”提供的不精确性在本领域中另外不以这种常规的意思理解,那么“大约”在此可用于指示至少可由测量以及使用这样的参数的普通方法引起的变化。此外,范围的公开包括对所有值以及在整个范围内进一步划分的范围的公开。在范围内的每个值以及范围的端点由此作为单独实施例被全部公开。在本实用新型的说明书中为了方便起见,“聚合物”和“树脂”可互换地使用以包括树脂、低聚物、以及聚合物。术语“包含”、“含有”、“包括”以及“具有”是包容性的并且因此指定所述物项的存在,但是不排除其它物项的存在。如在本说明书中所使用的,术语“或”包括一个或多个所列出物项中的任一个或所有组合。当术语第一、第二、第三等用于区分彼此不同物项时,这些指定仅仅是为了方便但并不限制这些物项。

附图说明

[0018] 图 1 是具有覆盖层和球芯的多层高尔夫球的示意性局部剖视图。

[0019] 图 2 是 3D 打印机利用基于笛卡尔控制打印球芯部分的示意性横截面侧视图。

[0020] 图 3 是 3D 打印机利用基于球形控制打印球芯部分的示意性横截面侧视图。

[0021] 图 4 是能够可控地混合两种材料的 3D 打印头的第一实施例的示意性横截面侧视图。

[0022] 图 5 是能够可控地混合两种材料的 3D 打印头——包括细长形喷嘴——的第二实施例的示意性横截面侧视图。

[0023] 图 6 是能够可控地混合两种材料的 3D 打印头——包括细长形喷嘴和主动混合元

件——的第三个实施例的示意性横截面侧视图。

[0024] 图 7A 是形成高尔夫球的球芯部分的示意性横截面图。

[0025] 图 7B 是第一和第二球芯部分放置在具有球形凹槽的模具中的示意性横截面图。

[0026] 图 7C 是图 7B 的第一和第二球芯部分在模具中熔接在一起的示意性横截面图。

[0027] 图 8A 是第一球芯部分形成在预成型的内芯上的示意性横截面图。

[0028] 图 8B 是图 8A 的组件被翻转——这样第一球芯部分设置在由工作台面定义的凹槽内部——的示意性横截面图。

[0029] 图 8C 是第二球芯部分形成在预成型的内芯上并与第一球芯部分熔接的示意性横截面图。

[0030] 图 9 是 3D 打印的高尔夫球的球芯的实施例的材料成分随距半球的中心的径向距离变化的原理图。

[0031] 图 10 是 3D 打印的高尔夫球的球芯的实施例的材料成分随距半球的中心的径向距离变化的原理图。

具体实施方式

[0032] 参照附图,其中相同的附图标记在不同的视图中用于标识相似或相同的组件,图 1 示意性地举例说明了高尔夫球 10,其包括热塑性球芯 12、和包围球芯 12 的覆盖层 14。虽然举例说明的球 10 具有两件式结构(即,球芯 12 和覆盖层 14),在其它实施例中,球 10 可以是三件式或多于三件式的结构,具有设置在覆盖层 14 和球芯 12 之间的附加的中间层(包括,例如,交联的热固性层)。在举例说明的两件式的实施例中,球芯 12 可具有,例如,从大约 22mm 至大约 42mm 范围的直径。在三件式球中,球芯 12 可具有,例如,从大约 22mm 至大约 32mm 范围的直径。应该注意的是,为了本说明书的目的,如果一层“径向包围”另一层(例如,覆盖层径向包围球芯),不应推断出这两层必然相互接触,因为其它中间层可设置在这两层之间。

[0033] 通常,覆盖层 14 可定义球 10 的最外部分 16,并且可包括任何期望数量的凹坑 18,包括,例如,在 280 和 432 个总凹坑之间,并且在一些实例中,在 300 和 392 个总凹坑之间,并且典型地在 298 至 360 个总凹坑之间。如本领域已知的,具有凹坑通常会降低球的空气动力阻力,当球被恰当地击中时,其可提供更远的飞行距离。

[0034] 在组装完毕的球 10 中,覆盖层 14 可基本上与球芯 12 同心,这样,它们共享一个公共的几何中心。此外,覆盖层 14 和球芯 12 的质量分布可以是均匀的,这样,它们各自的质量中心、和球 10 的质量中心整体上与几何中心一致。

[0035] 覆盖层 14 可大体上由热塑性材料形成,其可围绕球芯 12 被压缩成型或注塑成型。在一种配置中,覆盖层 14 可由具有高至约 1000psi 的弯曲模量的热塑性聚氨酯形成。在其它实施例中,覆盖层 14 可由离聚物形成,例如,购自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)的商标名为 **Surlyn®** 的商品。当使用热塑性聚氨酯时,覆盖层 14 可具有以肖氏 D 硬度计在球上测得的上至约 65 的硬度。在其它的实施例中,热塑性聚氨酯覆盖层可具有以肖氏 D 硬度计在球上测得的上至约 60 的硬度。如果其他离聚物被用于形成覆盖层,覆盖层可具有以肖氏 D 硬度计在球上测得的上至约 72 的硬度。

[0036] 球芯 12 可利用 3D 打印工艺形成,并且可具有随径向尺寸变化的成分。通常,3D 打

印是一种加法的部分成形技术,其通过涂覆多个连续的薄材料层逐步地构建物体。图 2 示意性地举例说明了可用于形成球芯 12 的 3D 打印机 20 的一实施例,其使用一种称为熔丝制造 (Fused Filament Fabrication) 的 3D 打印技术。

[0037] 通常,3D 打印机 20 包括:打印头 22,其配置为可控地沉积/粘结原材料 24 至基板 26 上;和运动控制器 28,其配置为在预定义的工作空间内部可控地平移打印头 22。在熔丝制造中,打印头 22 可配置为接收来自于源头——例如,线轴 30 或料斗——的固体原材料 24、熔化原材料 24 (例如,利用电阻加热元件 32)、以及通过喷嘴 34 将熔化的原材料 24 挤出到基板 26 上。通常,喷嘴 34 可在其远侧尖端 38 定义孔口 36,通过其熔化的材料 24 可离开打印头 22。

[0038] 一旦从喷嘴 34 离开,熔化的原材料 24 可开始冷却,并且可重新固化在基板 26 上。基板 26 可以是作为物体的底部的工作台面 40,或者可以是之前形成/固化的材料层 42。在熔化的原材料 24 涂覆在之前形成的材料层 42 上的情况下,熔化的原材料 24 的温度可导致在之前的材料层 42 中发生局部表面熔化。这样的局部熔化可有助于将新涂覆的材料与之前形成的层 42 接合。

[0039] 在一种配置中,打印头 22 可被控制在笛卡尔坐标系统 44 内部,其中的三个致动器每个都可在各自的正交平面(其中,约定将 X-Y 平面定义为平行于工作台面 40 的平面,以及 Z 方向定义为垂直于工作台面 40 的维度)中引起打印头的合成运动。在另一种配置中,如图 3 所示,3D 打印机 20 在球坐标系(即,径向位置、极角、和方位角(r 、 θ 、 ϕ))中可以是自身可控的。在任一配置(即,笛卡尔控制或球形控制)中,球芯 12 可通过打印增加尺寸的多个壳体以建立固体半球体或球体来形成。

[0040] 为了实现球形控制,举例说明的 3D 打印机 20 包括弧形轨道 50,其配置为支承活动滑架 52。弧形轨道 50 通常设置在与工作台面 40 正交的轨道平面内部。此外,轨道 50 可具有从设置在邻近的工作台面 40 上的点 58 延伸出的恒定的曲率半径 56。

[0041] 活动滑架 52 利用可允许其沿着轨道 50 平滑地平移的例如一个或多个轮、轴承、或套管组件,支承在弧形轨道 50 上。第一马达 60 和驱动机构可以是与滑架 52 和/或轨道 50 关联的,以沿着轨道 50 可控地平移和/或定位滑架 52。通常,沿着轨道的滑架的位置可形成相对于垂直于工作台面 40 的轴 64 的方位角 62。驱动机构可包括,例如,在一个或多个轨道元件内部的链条或皮带,或齿条小齿轮式齿轮传动装置。

[0042] 滑架 52 可移动地支承伸长臂 66,其可进而支承打印头 22。伸长臂 66 可以相对于滑架 52 可控地平移,以完成打印头 22 的径向运动。在一种配置中,伸长臂 66 可利用例如与滑架 52 关联的第二马达 68,在纵向上平移。第二马达 68 可配置为驱动可能与伸长臂 66 关联的齿条小齿轮式齿轮传动装置、滚珠丝杠、或导螺杆。伸长臂 66 的平移可控制打印头 22 的径向位置 70。

[0043] 运动控制器 28 可以以电力连通第一马达 60 和第二马达 68,以分别控制打印头 22 的方位角 62 和径向位置 70。运动控制器 28 可体现为一个或多个数字计算机、数据处理装置、和/或数字信号处理器 (DSP),其可具有一个或多个微控制器或中央处理器 (CPU)、只读存储器 (ROM)、随机存取存储器 (RAM)、电可擦可编程只读存储器 (EEPROM)、高速时钟、模拟-数字 (A/D) 的-电路、数字-模拟 (D/A) 电路、输入/输出 (I/O) 电路、和/或信号调节和缓冲电子设备。运动控制器 28 可进一步与计算机可读的非临时性存储器关联,该计算

机可读的非临时性存储器具有存储在其上的数控程序,该数控程序详细说明了在球面坐标中打印头 22 相对于工作台面 40 的位置。

[0044] 虽然打印头 22 的方位角 62 和径向位置 70 可由马达 60、68 控制,但极角可通过轨道相对于工作台面 40 的旋转控制,或通过工作台面 40 相对于轨道 50 的旋转控制。

[0045] 在一种配置中,3D 打印机 20(以球面坐标、笛卡尔坐标控制的或通过其它控制方式控制的)可通过在递增的径向距离打印多个同心壳体/层来创建球形固体。在一种配置中,这些壳体可以是普遍的,然而,更独特的几何结构也可通过将一或多个空隙或材料镶嵌物散布在壳体层中来创建。在一种配置中,每个壳层可由多个材料环形成,其每个都处于 90 度和 0 度之间的不同的方位角 62 中。在另一种配置中,每个壳层可由从工作台面 40 延伸出的多个材料弧形成(例如,在 X-Z 平面中,弧沿着 Y 轴增加)。

[0046] 再次参照图 2,在一种配置中,打印头 22 可以以热塑性细丝 80 的形式接收固体原材料 24,热塑性细丝 80 可通过供给机构 82 被吸入到打印头 22 中。供给机构 82 可包括,例如,一对轮 84,其设置在细丝 80 的相对两侧,并可以可控地以相反的方向(并以大致相等的边缘速度)旋转。

[0047] 一旦在打印头 22 中,原材料 24 可经过能够熔化热塑性塑料的加热元件 86(即,初级加热元件 86)。在一种配置中,初级加热元件 86 可位于打印头的主体部分 88 内部,并可包括,例如,电阻加热元件。

[0048] 虽然图 2 举例说明了打印头 22 能够打印单一的材料,图 4-6 示意性地举例说明了三个不同的打印头 100、102、104,其每个都能够形成混合了两种不同的聚合物的固体物体。如图所示,每个实施例 100、102、104 包括第一进给机构 110 和第二进给机构 112,其每个被分别配置为将材料连续地吸入至打印头中。每个进给机构 110、112 被分别配置为接收——例如,从不同的材料线轴获得的——不同的原材料 114、116。那么,通过孔口 36 的熔化的材料的总流量将为由各自的进给机构 110、112 接收的材料的总和。进给机构 110、112 可因此通过指定所期望的构成比和所期望的输出流速来控制。

[0049] 第一和第二进给机构 110、112 可被单独控制,例如,通过进给控制器 120,如图 4 所示的。在一种配置中,进给控制器 120 可被整合到上述运动控制器 28 中,其中,指定打印头运动的数控程序进一步用于指定各自的进给速率。每个进给机构 110、112 可包括,例如,各自的马达 122、124,其可用于以相反的方向驱动进给轮 84(例如,通过一个或多个齿轮或类似的力传递元件)。在一种配置中,马达 122、124 可具有环形形状,其中,细丝可通过中空型芯(hollow core)126。

[0050] 当每个各自的细丝进入打印头 100 的主体部分 88 时,其可被各自的初级加热元件 128 熔化。在一种配置中,每个细丝可具有不同的初级加热元件,其例如能够根据各自的细丝的进给速度和熔点调节其热输出。在另一种配置中,两个初级加热元件 128 可互相关联,这样它们都输出类似数量的热能。初级加热元件 128 可包括,例如,电阻丝、电阻薄膜、或电阻片,其可缠绕打印头 100 的主体内部 88 中的材料通道。

[0051] 一旦通过初级加热元件,熔化的材料可进入混合腔 130,混合腔 130 可部分或全部设置在喷嘴 34 内部。在一种配置中,如图 4 所示,混合腔 130 可以是光滑侧面的圆柱体,其中,熔化的材料可凭借它们的合并了的流动路径混合。在完全光滑侧壁的设计基础上的轻微变体中,进入混合腔 130 的入口(即,两个流动路径合并的位置)可定义一喷嘴部分,该

喷嘴部分可增加湍流流动以进一步混合两种材料。

[0052] 在又一种配置中,例如大体上在图 5 示出的,混合腔 130 可包括一个或多个表面特性以促进混合的增强。例如,混合腔 130 可包括沿着部分或沿着整个长度的内螺纹 132。当熔化的材料通向孔口 36 时,内螺纹 132(或其它混合特性)可有助于波动地搅拌和/或混合熔化的材料。以这种方式,混合腔的几何结构可对两种原材料的均匀混合提供帮助。

[0053] 在另一种配置中,两种熔化的材料可利用主动的方法混合。例如,如图 6 所示,传动螺杆 134 可设置在混合腔 130 内部以将两种材料主动地混合在一起。传动螺杆 134(或其它混合元件)可由单独的搅拌马达 136 或负责进给原材料至打印头中的马达中的一个或两个驱动。除了提供混合作用之外,传动螺杆也有助于材料混合物流经喷嘴。虽然图 4-6 仅示出了包括两个进给机构的打印头实施例,但这些设计可容易地扩展到三个或更多的进给机构以适合所需的应用。配置为通过多个打印的壳体打印固体半球的 3D 打印机的附加的细节和实施例可参见同时提交的发明名称为“3D 打印头”、申请号为 14/144,905 的美国专利,其全部内容通过引用的方式合并于此。

[0054] 在一种配置中,高尔夫球芯 12 可通过单独打印两个聚合物球芯部分/半球并且随后将它们熔接在一起以形成实心球来形成。例如,如图 7A 所示,3D 打印机可通过经由多个层 142 形成固体物体 140 开始。每个层 142 可通过将多个非连续的环 144 或弧模制为共同地形成壳体的配置而形成。

[0055] 一旦两个相同的半球 150、152 形成,它们可被熔接或模制在一起,例如,在图 7B 和 7C 中示意性地举例说明的。如图 7B 所示,一对相对的半模 154、156 可配合以定义球形凹槽 158,球形凹槽 158 的直径大约等于半球 150、152 的直径。半球 150、152 可嵌入在球形凹槽 158 内部,基于此,半模 154、156 可汇集在一起并被加热至聚合物半球 150、152 的熔点或更高的温度。由于聚合物通过模具加热,施加的热量可软化和/或部分熔化半球 150、152。一旦半球 150、152 达到适当的温度,可允许模具冷却(或可主动冷却),这可重新固化/硬化聚合物,导致半球 150、152 熔接在一起以形成球体。在一种配置中,这一过程可进一步包括压缩模制围绕球芯的中间层,其中,压缩模制过程的热量将半球 150、152 熔接在一起。在其它的实施例中,半模可通过其它接合的方法熔接在一起,例如,旋转焊接、超声波焊接、或激光焊接。

[0056] 在另一种配置中,如图 8A-8C 所示,3D 打印机 20 可通过将外芯材料 170 直接打印至预成型的内芯 172 上形成球芯 12。在该方法中,内芯 172 可首先利用模制技术——例如,注塑成型、压缩成型、或铸造——形成。内芯 172 可在之后被放置在其他平面工作台面 40 的凹槽 174 中。凹槽 174 的直径可约等于内芯 172 的直径。3D 打印机 20 可在之后将第一外芯部分 176 打印在内芯 172 上,如图 8A 所示。

[0057] 一旦第一外芯部分 176 形成,部分形成的球芯总成 178 可被翻转并且外芯部分 176 可嵌入在工作台面 40 中的第二凹槽 180 中(如图 8B 所示)。3D 打印机 20 可在之后通过将第二球芯部分 182(等同于第一外芯部分 176)打印在部分形成的球芯组件 178 上完成球芯 12 的组装,如图 8C 所示。

[0058] 因此,如涉及图 7A-7C 和 8A-8C 大体上描述的,高尔夫球芯 12 可通过打印第一球芯部分和打印第二球芯部分形成。每个各自的球芯部分可包括各自的多个同心壳体。该过程也可包括将第一球芯部分和第二球芯部分熔接以形成球芯。如图 7A-7C 所示,这可包括

不同的过程,例如,通过加热的模具熔接,或者,如图 8A-8C 所示,熔接可凭借将第二球芯部分直接打印在第一球芯部分上发生(即,其中,熔化的材料可暂时熔化第一球芯部分的局部部分以使两部分熔接在一起)。

[0059] 3D 打印相比于其它模制/成型技术——例如,注塑成型或压缩成型——可具有某些明确的优势。尤其是,当利用能打印多股细丝的打印头时,如图 4-6 中示例性举例说明的,3D 打印可提供一种创建具有不同材料成分的球芯 12 的经济的方法。

[0060] 图 9 大体上举例说明了一个可能的双材料球芯的材料成分 202 随径向位置 204 变化的曲线 200(其中,材料成分 202 是在 0% 和 100% 之间的百分数基础上测量的)。如图所示,3D 打印机可使成分随每个连续的壳体变化,这样,半球的最里面的部分 206 完全由第一种材料 208 制成,半球的最外面的部分 210 完全由第二种材料 212 制成,以及中间部分 214 由第一种材料 208 和第二种材料 212 不同的混合制成。在一种配置中,这些曲线可具有略微阶梯状的外观,这归因于不同的层的非连续的厚度。一旦以这种方式形成,材料成分有可能利用一个或多个后处理工序实现更平滑的渐变,例如利用热处理,其可软化和/或熔化层以引起局部扩散(例如,在如图 7B-7C 所示的半球的熔接过程中)。在一种高尔夫球芯的配置中,打印的层厚度可从大约 0.1mm 至大约 2mm 的范围,或从大约 0.1mm 至大约 1.2mm 的范围,以及壳体/层的总数可从大约 9 至大约 200 或更多的范围(即,每个半球)。在另一种配置中,打印的层厚度可小于 0.1mm,例如,从大约 0.01mm 至大约 0.1mm 的范围;然而,利用这种厚度可存在制造障碍,因为生产速度和打印分辨率成反比。为了提供速度与分辨率之间适当的平衡,层厚度可从大约 0.4mm 至大约 1.2mm 的范围,并且层的总数可从大约 9 至大约 55 的范围。

[0061] 图 10 大体上举例说明了一个可能的三材料球芯的材料成分 202 随径向位置 204 变化的曲线 220。该曲线 220 类似于图 9 提供的曲线 200,除了第三个过渡材料 222 已经包括在中间部分 214 的内部。

[0062] 虽然通过径向堆叠三至五个非连续的材料层(例如,通过包覆成型或压缩成型连续的层)构建高尔夫球是很常见的,但多材料 3D 打印允许更多的逐步过渡/梯度,而不是离散的边界。在传统中,非连续分层的多件式或多层球设计,每个层可对撞击施加的压力趋于不同的反应。尤其是,由于所使用的材料的不同特性,球的应力/应变响应在整个球中可是非均匀/非线性的,尤其是在不同材料之间的分界线上。这些非均匀性可导致撞击过程中应力集中点的发生,其随着时间的推移可降低高尔夫球 10 的性能。通过 3D 打印出现的逐渐过渡越多使得边界效应越不明显。

[0063] 除了导致应力集中点之外,非连续的材料边界的存在也可导致在撞击过程中非均匀的应力传播。换言之,在撞击过程中,施加于球的力最初可定位在撞击的点上。在很短的时间内(例如,小于 500 μ s),这些力可传播至整个球,在那里,它们最终被转化成其它形式的能量和/或消散。这种应力传播可被视为导致高尔夫球 10 的一个或多个动态粘弹性变形(包括振动模式)的压力波。抑制任何声波的粘弹性耗散可对球对运动员的的声学响应产生影响,并且对冲击应力的粘弹性响应可对球在撞击过程中和之后的响应产生影响。

[0064] 通过混合过渡区和消除明显的、非连续的界面,球的不同材料和/或部分之间的力传播的效率增加了,并且在撞击中消散的能量也相应地下降了。

[0065] 在另一个实施例中,所打印的各个层可包括不连续性或空隙,其可保持非填充的

(即,球内部的空气气囊)或可填充其它材料。所述其它方式,至少一个层可以是非连续的,意味着其不由单一的、同质的材料成分形成;相反,其可包括设置在整个壳体上的一个或多个空隙(填充或非填充的)。通过填充的空隙,填充材料可被打印到适当的位置,或可通过包覆成型工艺填充,例如,注塑成型。通过一个或多个层的策略地定位的空隙的使用可用于改变球的结构、声学、或动态特性。

[0066] 一个或多个非连续的壳层的使用可用于,例如,形成具有不同表面几何图形的球芯。例如,上述 3D 打印技术可用于形成具有表面几何图形的球芯,例如,Ishii 等人 2013 年 7 月 5 日递交的、申请号为 13/935,953 的、发明名称为“多层高尔夫球”的美国专利文献所公开的,在此通过引用的方式将其整体合并于此,或者,例如,Ishii 等人 2013 年 7 月 5 日递交的、申请号为 13/935,977 的、发明名称为“多层高尔夫球”的美国专利文献大体上所公开的,在此通过引用的方式将其整体合并于此,或者,在 Ishii 等人 2013 年 7 月 5 日递交的、申请号为 13/935,944 的、发明名称为“多层高尔夫球”的美国专利文献大体上所公开的,在此通过引用的方式将其整体合并于此。在又一实施例中,球的中心部分可最初通过例如注塑成型、压缩成型、或铸造来形成,并且不同的表面几何图形(例如,那些上述公开的)可被直接打印到预成型的球的中心部分。这种技术与其它简单的注塑成型技术相比可允许更显著的表面几何图形(即,如果特征/通道太深,模具倒扣(undercut)可阻止成品部件从成品模具中弹出)。

[0067] 材料

[0068] 如上面所指出的,球芯可由两种或更多的热塑性材料的混合物打印,每种已被拉伸或挤压成合适的细丝的形式。热塑性材料可以是弹性体或非弹性体(刚性或工程)的热塑性塑料。其可以以任何组合的形式使用,包括两种或更多的弹性体热塑性材料的混合物、两种或更多的非弹性体或刚性的热塑性材料的混合物、或至少一种弹性体热塑性材料和至少一种非弹性体或刚性的热塑性材料的混合物。

[0069] 可混合以形成打印球芯的适当的热塑性弹性体的非限制性实例包括烯属不饱和酸的加成共聚物的金属阳离子离聚物(“离聚物树脂”)、乙烯和具有 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃的金属茂催化的嵌段共聚物、热塑性聚酰胺弹性体(PEBA 或聚醚嵌段聚酰胺)、热塑性聚酯弹性体、热塑性苯乙烯嵌段共聚物弹性体(例如,聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯-共-丁烯-苯乙烯)、和聚(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)),热塑性聚氨酯弹性体、热塑性聚脲弹性体、以及在這些热塑性弹性体和其它热塑性母体聚合物中的橡胶的动态硫化产品。

[0070] 适当的非弹性热塑性材料的非限制性实例包括丙烯酸类聚合物(也被称为聚丙烯酸酯);其它的乙烯基聚合物和共聚物,包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、烯烃改性 SAN、丙烯腈-苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-马来酸酐(S/MA)聚合物、聚乙烯醇(PVOH)、乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA);乙烯甲基丙烯酸酯;聚氯乙烯树脂、和马来酸酐接枝聚合物;聚碳酸酯;非弹性聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、和聚氨酯-聚脲共聚物;聚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、聚苯砜(polyphenylsulfones)、聚酰胺-酰亚胺、冲击改性聚苯醚、高抗冲聚苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、聚醚醚酮(PEEK)、以及聚烯烃(例如,聚丙烯和高密度聚乙烯)。

[0071] 离聚物树脂,其是烯属不饱和酸的加成共聚物的金属阳离子离聚物,优选是

α -烯烃——尤其是乙烯——与 C_3 至 C_8 α , β -烯属不饱和羧酸——尤其是丙烯酸或甲基丙烯酸——的共聚物。共聚物也可包含软化单体,例如,烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如, C_1 至 C_8 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。 α , β -烯属不饱和羧酸单体可以是按重量计从共聚物的约 4% 或约 6% 或约 8% 直到约 20% 或直到约 35%, 以及软化单体——当存在时——优选以有限数量存在,优选是共聚物的按重量计的至少约 5% 或至少约 11%, 直到约 23% 或直到约 25% 或直到约 50%。

[0072] 含酸的乙烯共聚物的非限制性实例包括乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸异丁酯、乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸异丁酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸正丁酯、乙烯 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯、乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸甲酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸甲酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯、以及乙烯 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸正丁酯的共聚物。优选的含酸的乙烯共聚物包括乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯、乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸甲酯、乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸乙酯、乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸乙酯、以及乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸甲酯的共聚物。在不同的实施例中,最优选的含酸的乙烯共聚物包括乙烯 / (甲基) 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯、乙烯 / (甲基) 丙烯酸 / 丙烯酸乙酯、以及乙烯 / (甲基) 丙烯酸 / 丙烯酸甲酯的共聚物。

[0073] 离聚物树脂可以是高酸离聚物树脂。通常,基于未中和的乙烯酸共聚物的总重量,通过中和包括按重量计的至少约 16% 共聚的酸残基的酸共聚物制备的离聚物,被认为是“高酸”离聚物。在这些高模量离聚物中,酸单体(尤其是丙烯酸或甲基丙烯酸)以按重量计约 16% 至约 35% 的形式存在。在不同的实施例中,共聚的羧酸可以是未中和的共聚物的按重量计从约 16%、或约 17% 或约 18.5% 或约 20% 直到约 21.5% 或直到约 25% 或直到约 30% 或直到约 35%。高酸离聚物可以与“低酸”离聚物结合,其中共聚的羧酸按重量计少于未中和的共聚物的 16%。

[0074] 乙烯-丙烯酸中的酸性基团由任何金属阳离子中和。适当的优选的阳离子包括锂、钠、钾、镁、钙、钡、铅、锡、锌、铝、或这些阳离子的组合;在不同的实施例中,碱金属、碱土金属、或锌离子是特别优选的。在不同的实施例中,离聚物的酸基可被中和,从约 10% 或从约 20% 或从约 30% 或从约 40% 至约 60% 或至约 70% 或至约 75% 或至约 80% 或至约 90%。在不同的实施例中,第三热塑性材料包括从约 10% 或从约 20% 或从约 30% 或从约 40% 至约 60% 或至约 70% 或至约 75% 或至约 80% 或至约 90% 中和的高酸单体。

[0075] 足够高的分子量的、单体的有机酸或这样的有机酸的盐可被添加至酸共聚物或离聚物中,以便该酸共聚物或离聚物可在未失去加工性的情况下被中和至这样的水平,即,高于会导致离聚物单独成为非熔融可加工的水平。高分子量的单体的有机酸,其盐可被添加至乙烯-不饱和酸的共聚物,这发生在在它们被中和至约 1% 和约 100% 之间的水平之前或在它们被可选择地部分中和至约 1% 和约 100% 之间的水平之后,前提是中和的水平是这样的,即,产生的离聚物保持熔融加工性。通常,当包括高分子量的单体的有机酸时,共聚物的酸基可被中和从至少约 40% 至 100%, 优选从至少约 90% 至 100%, 以及最优选没有失去加工性的 100%。这种尤其是达到高于 80%、高于 90% 或高于 95% 或最优选 100% 的水平的没有失去加工性的高度中和作用,可通过以下方法实现, (a) 将乙烯 α , β -烯属不饱和羧酸共聚物或共聚物的可熔融加工的盐与有机酸或有机酸的盐熔融共混, 以及 (b) 添加足够

量的阳离子源,达到中和共聚物或离聚物以及有机酸或盐中的全部酸至期望水平所需的量的 110%,以增加混合物中所有酸性基团的中和水平,优选至大于 90%,优选大于 95%,或优选达到 100%。为了获得 100%的中和,优选添加略微过量高至 110%的阳离子源,其高于获得 100%中和的化学计量所需的量。

[0076] 高分子量的、单体的饱和或不饱和的酸可具有从 8 或 12 或 18 个碳原子至 36 个碳原子或少于 36 个碳原子。高分子量的、单体的饱和或不饱和的有机酸的非限制性实例包括硬脂酸、山萘酸、芥酸、油酸、和亚油酸以及它们的盐,尤其是这些脂肪酸的钡、锂、钠、锌、铋、铬、钴、铜、钾、锶、钛、钨、镁或钙盐。这些可以组合使用。

[0077] 部分和全部中和的离聚物可以选择性地与具有功能性基团的聚合物混合或接枝,该基团例如为,马来酸酐基团、伯或仲胺基团、环氧基团、异氰酸酯基、羟基、磺酸基、膦酸基等,该聚合物包括:聚酯,例如,磺酸盐或磷酸酯改性的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)、或聚(乙烯环烷酸酯);聚酰胺、聚酰胺-醚、和聚酰胺-酯;聚氨酯、聚脲、和聚氨酯-聚脲的共聚物;非离聚物烯属不饱和酸与不饱和酸酯的共聚物和三元共聚物;热塑性聚烯烃弹性体,例如,以下所述的;聚苯乙烯,例如,聚(苯乙烯-共-马来酸酐)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚(苯乙烯磺酸酯)、和聚乙烯苯乙烯;与马来酸酐接枝的聚丙烯和聚乙烯;聚氯乙烯和接枝的聚氯乙烯;聚碳酸酯,聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的混合物、聚碳酸酯/聚氨酯混合物、聚碳酸酯/聚酯的混合物;聚乙烯醇;聚芳醚;聚酰亚胺、聚醚酮、聚酰胺;聚碳酸酯/聚酯的共聚物;和与马来酸酐接枝的金属茂催化的聚合物。这些功能性聚合物也可用作与具有这些功能性聚合物之一的离聚物或离聚物的混合物或接枝物一起打印的第二热塑性材料,这些离聚物可能与用作第二热塑性材料的功能性聚合物相同或不同。

[0078] 也可使用热塑性聚烯烃弹性体。这些是乙烯和具有 4 至约 8 个碳原子的 α -烯烃的金属茂催化的嵌段共聚物,其由单点金属茂催化制备的,例如,在包含环戊二烯基-过渡金属化合物和铝氧烷(alumoxane)的催化体系的存在下的高压过程下进行。 α -烯烃的软化共聚单体的非限制性实例包括己烷-1 或辛烯-1。辛烯-1 是使用的优选的共聚单体。这些材料是市售的,例如,来自于埃克森美孚国际公司(ExxonMobil)的商品名为 Exact™和来自于陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的商品名为 Engage™的商品。

[0079] 热塑性材料可包括离聚物树脂和热塑性聚烯烃弹性体。离聚物树脂可利用单体有机酸或它的盐制备,并且其中,离聚物树脂从至少约 40%——尤其是至少约 90%——至约 100%或上述其它中和范围之一被中和。在不同的实施例,热塑性材料包括乙烯以及丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一个的共聚物的金属离聚物、乙烯和具有 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃的金属茂催化的共聚物、和不饱和脂肪酸的金属盐的组合。该材料可通过 Statz 等人 7,375,151 号美国专利文献或在 Kennedy 的 2013 年 3 月 15 日递交的、申请号为 13/825112 的、发明名称为“用于制造热塑性高尔夫球材料和具有热塑性材料的高尔夫球的方法”的美国专利文献所述的内容制备,其全部内容通过引用方式合并于此。

[0080] 可使用的适当的热塑性苯乙烯嵌段共聚物弹性体包括聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯-共-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)、和聚(苯乙烯-乙烯-共-丙烯)共聚物。这些苯乙烯嵌段共聚物可通过在活性阴离子聚合中连续加入苯乙烯和二烯以形成软嵌段制备,例如,利用丁基锂作为引发剂。热塑性苯乙烯嵌

段共聚物弹性体是市售的,例如,美国德克萨斯州休斯顿的科腾聚合物有限责任公司所售的商标名为 Kraton™ 的商品。其它的这样的弹性体可利用代替苯乙烯的其它可聚合的、硬的、非橡胶的单体制造为嵌段共聚物,包括甲基(丙烯酸酯)酯类,例如,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环己酯,以及其它的乙烯基芳,例如,烷基苯乙烯。

[0081] 非弹性的热塑性聚氨酯由一个或多个聚异氰酸酯——尤其是二异氰酸酯——与具有两个异氰酸酯反应基团(链延长化合物或扩充剂)的一个或多个化合物的聚合制备,异氰酸酯反应基团具有较低的分子量(通常为 400 道尔顿或更少)并且通常为非聚合的。可使用热塑性聚氨酯弹性体,例如,热塑性聚酯型聚氨酯、聚醚型聚氨酯、和聚碳酸酯类聚氨酯,包括,但不限于,使聚合的聚氨酯作为包括聚己酸内酯聚酯的聚二醇反应物的聚醚和聚酯。这些聚二醇基聚氨酯类由聚二醇(聚酯二醇、聚醚二醇、聚己内酯二醇、聚四氢呋喃二醇、或聚碳酸酯二醇)、一个或多个聚异氰酸酯、以及,可选择地,一个或多个链延长化合物的反应制备。链延长化合物,如所使用的术语,是具有两个或更多的与异氰酸酯基反应的功能性基团的化合物,该基团例如为,二醇、氨基醇、和二胺类。优选地,聚二醇基聚氨酯基本上是线性的(即,基本上所有反应物是双官能的)。

[0082] 用于制备聚氨酯弹性体的二异氰酸酯可以是芳香族或脂肪族的化合物。用于制备热塑性聚氨酯的有用的二异氰酸酯化合物,包括但不限于,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、亚甲基双 4-环己基异氰酸酯(H₁₂MDI)、环己基二异氰酸酯(CHDI)、间四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI)、对四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXDI)、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI,也被称为 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)、2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、乙烯二异氰酸酯、1,2-二异氰酸基丙烷、1,3-二异氰酸基丙烷、1,6-己二异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯或 HDI)、1,4-亚丁基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯和对亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-四氢-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯,以及这些化合物的组合。更高官能的聚异氰酸酯的非限制性实例,其可以以有限数量使用以用于生产分枝的热塑性聚氨酯(可选择地与单官能的醇类或单官能的异氰酸酯类),包括 1,2,4-苯三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、1,6,11-十一烷基三异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯、三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、二异氰酸酯的异氰脲酸酯、二异氰酸酯的缩二脲、二异氰酸酯的脲基甲酸酯等。

[0083] 可用作扩充剂的适当的二醇的非限制性实例包括乙二醇和乙二醇的低聚物,包括二甘醇、三甘醇、和四甘醇;丙二醇和丙二醇的低聚物,包括二丙二醇、三丙二醇、和四丙二醇;环己烷二甲醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、新戊二醇、二羟基烷基化的芳香族化合物,例如,对苯二酚和间苯二酚的双(2-羟乙基)醚;对二甲苯-a,a'-二醇;对二甲苯-a,a'-二醇的双(2-羟乙基)醚;间二甲苯-a,a'-二醇,以及这些化合物的组合。也可使用包含至少两个活性氢基团的其它的含活性氢的扩链剂,例如,二硫酚类、二胺类、或混合了羟基、硫醇、以及胺基的化合物,例如,链烷醇胺、氨基硫醇、和羟烷基硫醇等等。适当的二胺扩充剂包括,但不限于,乙二胺、二亚乙基三胺、三乙烯四胺,以及这些化合物的组合。其它的典型的扩链剂是氨基醇类,例如,乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺,以及这些化合物的组合。扩链剂的分子量优选在约 60 至约 400 范围内。优选醇类和胺类。

[0084] 除了双官能扩充剂之外,也可包括少量的三官能扩充剂(例如,三羟甲基丙烷、1,

2,6-己三醇和甘油),或单官能活性氢化合物(例如,丁醇或二甲胺)。所使用的三官能扩充剂或单官能化合物的量可能是,例如,基于反应产物和所使用的含活性氢的基团的总重量的 5.0% (当量) 或更少。

[0085] 用于形成热塑性聚氨酯弹性体的聚酯二醇通常由一个或多个多元酸化合物和一个或多个多元醇化合物的缩聚制备。虽然少量的单官能、三官能、和更高官能的材料可包括在内用于提供稍分枝的但未交联的聚酯多元醇组分,但优选地,多元酸化合物和多元醇化合物是双官能的,即,二元酸化合物和二元醇用于制备基本上线性的聚酯二醇。适当的二羧酸包括,但不限于,戊二酸、丁二酸、丙二酸、草酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、马来酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、它们的酸酐和可聚合的酯(例如,甲酯)和卤化酰基(例如,氯化酰基),和这些化合物的混合物。适当的多元醇包括那些已提及的,特别是二醇。用于酯化聚合的典型的催化剂是质子酸、路易斯酸、钛醇盐、和二烷基化氧化锡。

[0086] 用于制备热塑性聚氨酯弹性体的聚合的聚醚或聚己内酯二醇反应物可通过将二醇引发剂——例如,1,3-丙二醇或乙二醇或丙二醇——与内酯或烯化氧扩链剂反应获得。内酯能够通过活性氢开环是本领域公知的技术。适当的内酯的实例包括,但不限于,e-己内酯、g-己内酯、b-丁内酯、b-丙内酯、g-丁内酯、a-甲基-g-丁内酯、b-甲基-g-丁内酯、g-戊内酯、d-戊内酯、g-癸内酯、d-癸内酯、g-壬内酯、g-辛内酯,以及这些化合物的组合。在一个优选的实施例中,内酯是e-己内酯。有用的催化剂包括那些上述提及的用于聚酯合成的催化剂。可选择地,该反应可通过在将与内酯环反应的分子上形成羟基的钠盐启动。在其它的实施例中,二醇引发剂可以与包含环氧乙烷的化合物或环醚反应以产生将会用在聚氨酯弹性体的聚合中的聚醚二醇。环氧聚合物链段包括,但不限于,环氧乙烷、氧化丙烯、1,2-环氧环己烷、1-丁烯氧化物、2-丁烯氧化物、1-己烯氧化物、叔丁基乙烯氧化物、苯基缩水甘油醚、1-癸烯氧化物、异丁烯氧化物、环戊烯氧化物、1-戊烯氧化物、以及这些化合物的组合的聚合产物。包含环氧乙烷或环醚的化合物优选选自环氧乙烷、氧化丙烯、环氧丁烷、四氢呋喃,以及这些化合物的组合。氧化烯聚合是典型地碱催化的。该聚合作用可通过,例如,控制羟基官能的引发剂化合物和催化量的碱(例如,氢氧化钾、甲醇钠、或叔丁醇钾),以及以足够的速度添加氧化烯以保持反应中单体的活性。两个或更多不同的氧化烯单体可以是同时加入的无规共聚或依次加入的嵌段聚合。优选环氧乙烷或氧化丙烯的均聚物或共聚物。四氢呋喃可通过阳离子的开环反应聚合,利用以下这些平衡离子, SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、和 ClO_4^- 。通过三氧鎢离子的形成启动。聚四氢呋喃片段可制备为“活性高聚物”并通过与二醇的羟基——例如,任何那些上述所提及的——反应而终止。聚四氢呋喃也被称为聚四亚甲基醚乙二醇 (PTMEG)。

[0087] 可用于制备热塑性聚氨酯弹性体的脂肪族的聚碳酸酯二醇可通过,在催化剂——例如,碱金属、锡催化剂、或钛化合物——存在的情况下,二醇与碳酸酯(例如,碳酸二乙酯)、碳酸二苯酯、或二恶茂烷酮(dioxolanones)(例如,具有五和六元环的环状碳酸酯)反应制备。有用的二醇包括,但不限于,任何那些已经提及的。芳香族聚碳酸酯通常通过双酚——例如,双酚 A——与光气或碳酸二苯酯的反应制备。

[0088] 在不同的实施例中,聚二醇优选地具有至少约 500 的重均分子量,更优选地至少约 1000,并且甚至更优选地至少约 1800,以及高至 10,000 的重均分子量,但具有高至

5000——特别是高至 4000——的重均分子量的聚二醇也是优选的。聚二醇有利地具有从约 500 至约 10,000 的范围的重均 分子量,优选从约 1000 至 5000,并且更优选从约 1500 至约 4000。重均分子量可由 ASTM D4274 确定。

[0089] 聚异氰酸酯、聚二醇,和二醇或其它扩链剂的反应典型地在催化剂存在的情况下在高温下完成。针对该反应的典型的催化剂包括有机锡催化剂,例如,辛酸亚锡、二月桂酸二丁锡、二醋酸二丁基锡、氧化二丁锡、叔胺、锌盐、锰盐。通常,针对弹性体的聚氨酯,聚二醇——例如,聚酯二醇——与扩链剂的比例可以在相对宽的范围内变化,其很大程度上依赖于最终聚氨酯高弹体的所需挠曲模量。例如,聚二醇与扩链剂的当量比可在 1 : 0 至 1 : 12 的范围内,更优选地,从 1 : 1 至 1 : 8。优选地,所使用的二异氰酸盐是成比例的,这样,异氰酸酯的当量与含活性氢的材料的当量的整体比值在 1 : 1 至 1 : 1.05 的范围内,并且更优选地,1 : 1 至 1 : 1.02。聚二醇片段典型地是聚氨酯聚合物的重量的从约 35% 至约 65%,并且优选地是聚氨酯聚合物的重量的从约 35% 至约 50%。

[0090] 适当的热塑性聚脲弹性体可通过一个或多个聚合的二胺或多元醇与上述提及的一个或多个聚异氰酸酯和一个或多个二胺扩充剂反应制备。适当的二胺扩充剂的非限制性实例包括乙二胺、1,3- 丙二胺、2- 甲基 - 戊烷二胺,六亚甲基二胺、2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基 -1,6- 己二胺、亚氨基 - 双 (丙胺)、酰亚胺 - 双 (丙胺)、N-(3- 氨基丙基) -N- 甲基 -1,3- 丙二胺、1,4- 双 (3- 氨基丙氧基) 丁烷、二甘醇 - 双 (氨基丙基) 醚、1- 甲基 -2,6- 二氨基 - 环己烷、1,4- 二氨基 - 环己烷、1,3- 或 1,4- 双 (甲氨基) - 环己烷、异佛尔酮二胺、1,2- 或 1,4- 双 (仲丁基氨基) - 环己烷、N, N' - 二异丙基异佛尔酮二胺、4,4' - 二氨基二环己基甲烷、3,3' - 二甲基 -4,4' - 二氨基 - 二环己基甲烷、N, N- 二烷基氨基二环己基甲烷、和 3,3' - 二乙基 -5,5' - 二甲基 -4,4' - 二氨基 - 二环己基甲烷。聚合的二胺包括聚氧化乙烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚 (环氧乙烷 - 环氧丙烷) 二胺、和聚 (四亚甲基醚) 二胺。上述提及的胺基和羟基官能的扩充剂也可使用。通常,如前所述,三官能反应物是有限的并且可用于单官能反应物配合以避免交联。

[0091] 适当的热塑性聚酰胺可通过以下方式获得:(1) (a) 二羧酸 (例如,草酸、己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4- 环己烷二羧酸、或任何其它已经提到的二羧酸) 与 (b) 二胺 (例如,乙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺,六亚甲基二胺、或癸二胺、1,4- 环己烷二胺、间苯二甲胺、或任何其它已经提到的二胺) 的缩聚作用;(2) 环状酰胺——例如,e- 己内酰胺或 w- 十二内酰胺——的开环聚合作用;(3) 氨基羧酸——例如,6- 氨基己酸、9- 氨基壬酸、11- 氨基十一酸、或 12- 氨基十二酸——的缩聚作用;或 (4) 环状酰胺与二羧酸和二胺的共聚作用。适当的热塑性聚酰胺弹性体可通过制备羧酸官能聚酰胺嵌段、之后将其与如任何那些已经提到的聚醚二醇 (聚亚氧烷基乙二醇) 反应制备。聚合作用可在,例如,从约 180℃ 至约 300℃ 范围的温度进行。适当的非弹性体聚酰胺包括尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 MXD6、和尼龙 46。适当的聚酰胺嵌段共聚物的具体实例包括基于尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 11、尼龙 12、共聚的尼龙 MXD6、和尼龙 46 的弹性体。热塑性聚 (醚酰胺) 嵌段共聚物弹性体 (PEBA) 是购自阿科玛 (Arkema) 的商标名为 **Pebax®** 的商品。

[0092] 用于制备热塑性聚脲弹性体和聚酰胺弹性体的柔性链段聚合物多元醇的类型和分子量的影响类似于在制备热塑性聚氨酯弹性体中相同的影响。

[0093] 热塑性聚酯弹性体具有单体单元的嵌段,其具有形成结晶区的较短链长,和柔性链段的嵌段,其具有含相对较长的链长的单体单元。热塑性聚酯弹性体是购自杜邦公司(DuPont) 的商标名为**Hytrel®**的商品。

[0094] 适当的聚碳酸酯包括,但不限于,聚邻苯二甲酸酯碳酸酯(polyphthalate carbonate)。烃链可具有饱和或不饱和键、或取代或未取代的芳香环基团。

[0095] 热塑性材料可包括热塑性弹性体的组合。在一个实施例中,第一或第二热塑性材料包括乙烯以及丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种的共聚物的金属离聚物、乙烯和具有 4 至约 8 个碳原子的 α - 烯烃的金属茂催化的共聚物、以及不饱和脂肪酸的金属盐的组合。该材料可如 Statz 等人的 7,375,151 号美国专利或于 Kennedy 在 2013 年 3 月 15 日递交的、申请号为 13,825,112、发明名称为“用于制造热塑性高尔夫球材料和具有热塑性材料的高尔夫球的方法”的美国专利文献所描述的制备,其全部内容通过引用的方式合并于此。

[0096] 热塑性材料可包括其它的聚合物。在一实例中,第一或第二热塑性材料可包括硫化橡胶的分散的畴(dispersed domains),其可通过任何这些热塑性弹性体或其它热塑性聚合物中的橡胶的动态硫化而掺入在热塑性弹性体基质中。一种这样的组成成分是如 Chen 于 2013 年 9 月 17 日递交的、申请号为 14/029,136 的美国专利文献所描述的,其通过引用的方式合并于此。另一种这样的组成成分是如 Voorheis 等人的专利号为 7,148,279 的美国专利文献所描述的,其通过引用的方式合并于此。在不同的实施例中,第一种热塑性材料可包括在非弹性的基质树脂——例如,聚丙烯——中的橡胶的热塑性动态硫化。购自埃克森美孚(ExxonMobil) 的商标名为 Santoprene™的热塑性硫化橡胶被认为是聚丙烯中的三元乙丙橡胶(EPDM) 的硫化的畴。

[0097] 尽管已经详细说明了实施本实用新型的最好方式,但本实用新型所属领域的技术人员在权利要求的范围内将认识到用于实践本实用新型的各种可选择的设计和实施例。包含在上述说明书或示出在附图中的所有内容应旨在说明性的而非限制性的。

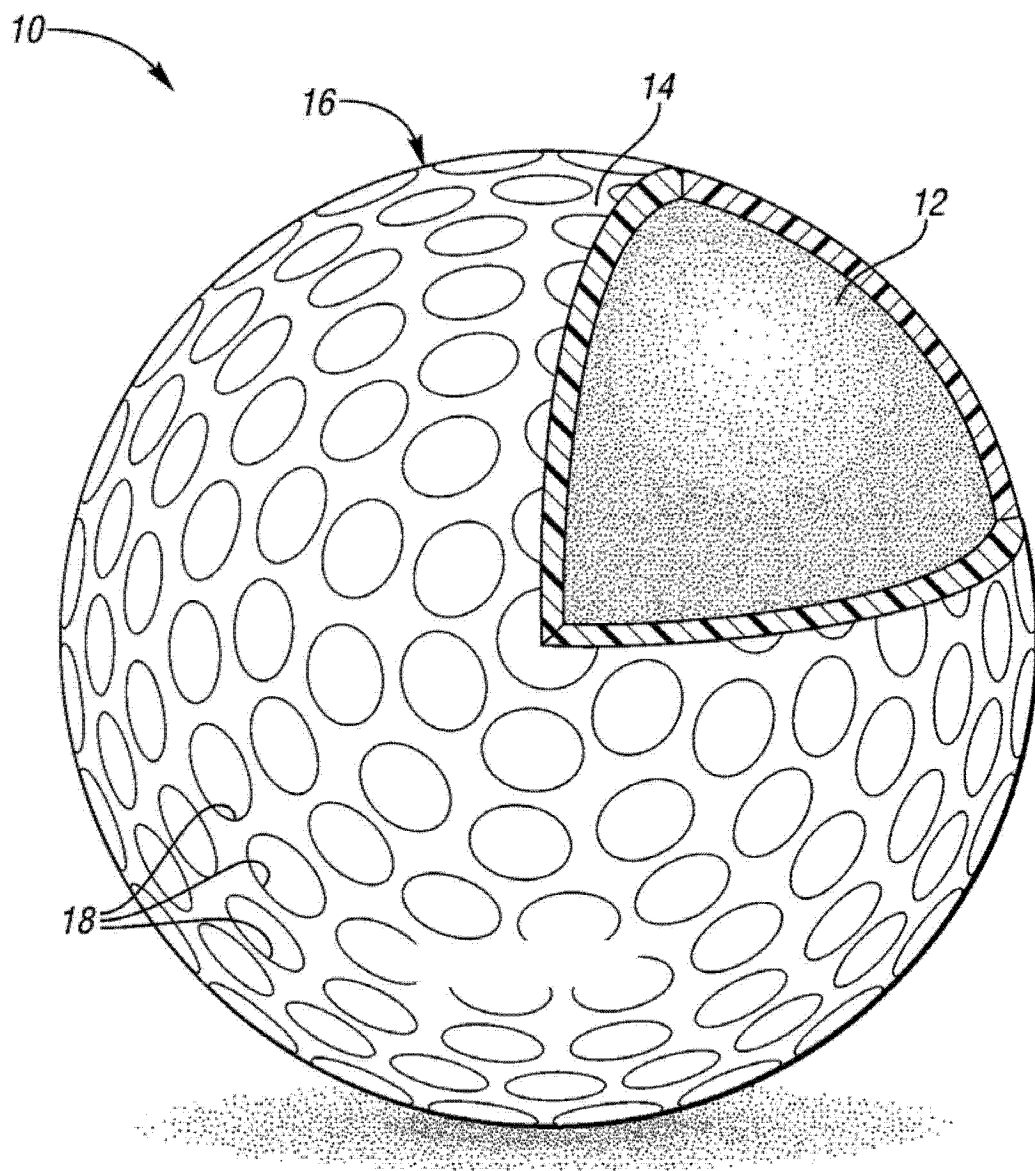


图 1

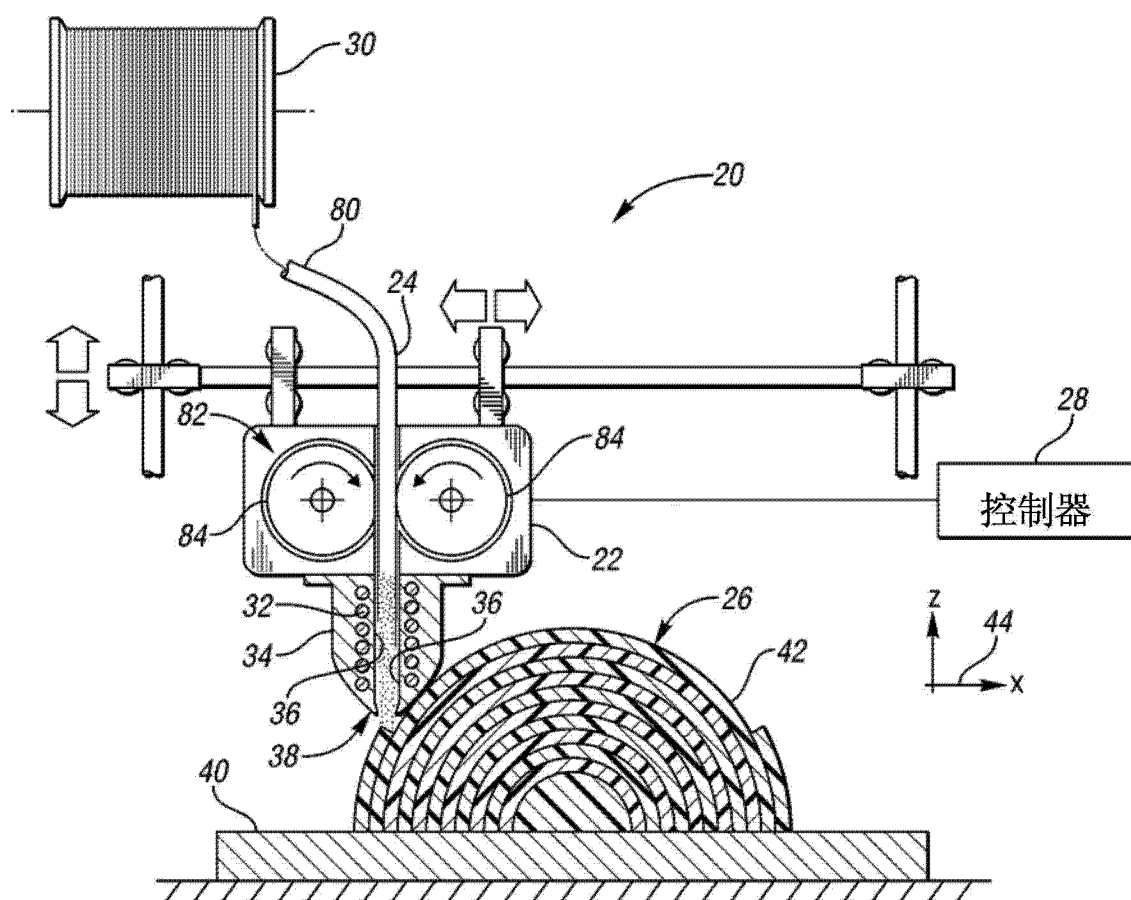


图 2

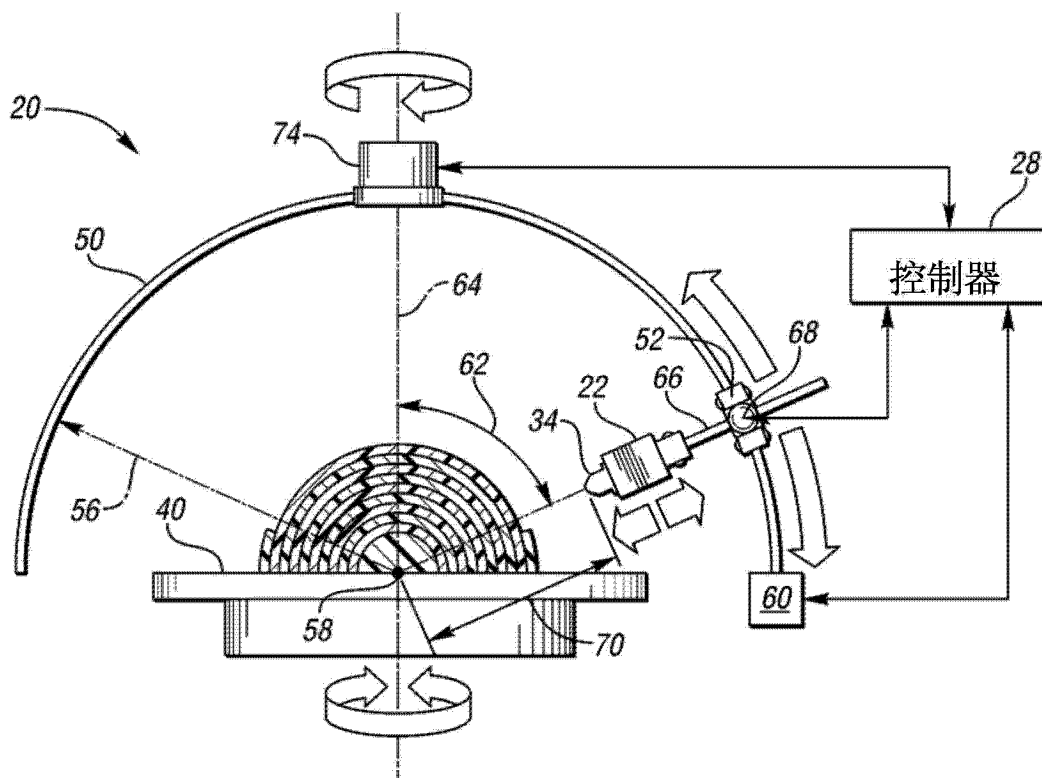


图 3

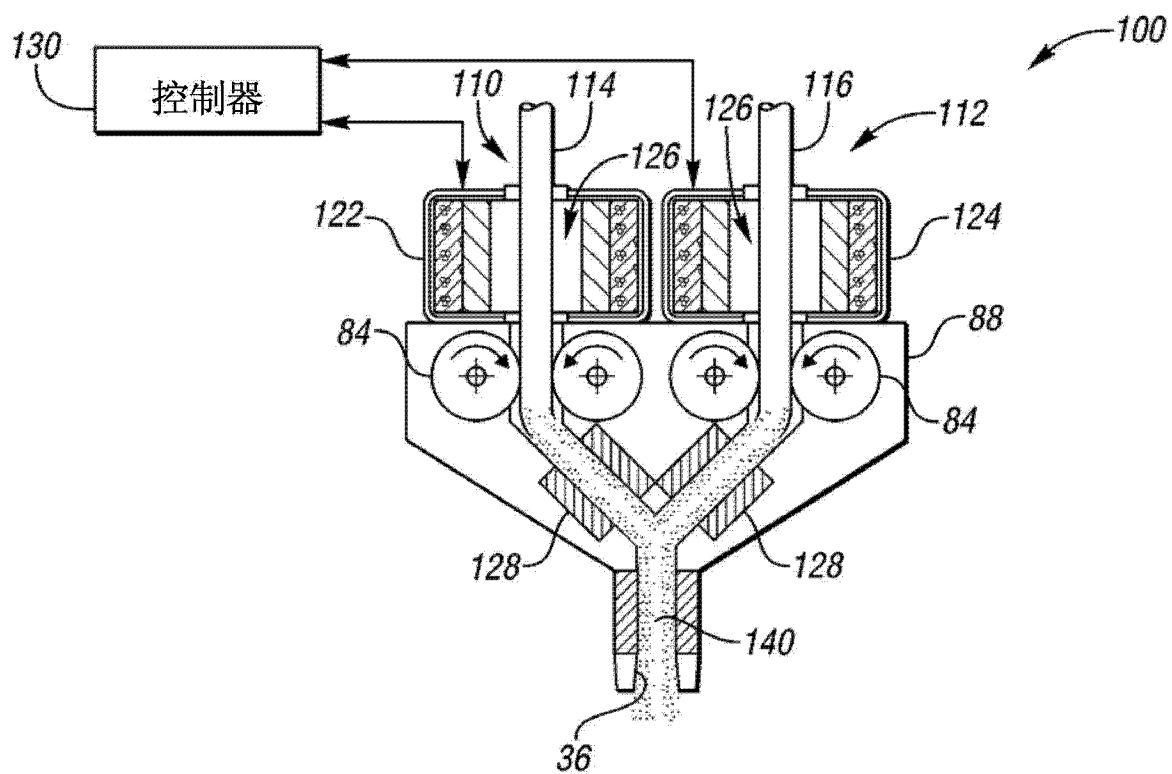


图 4

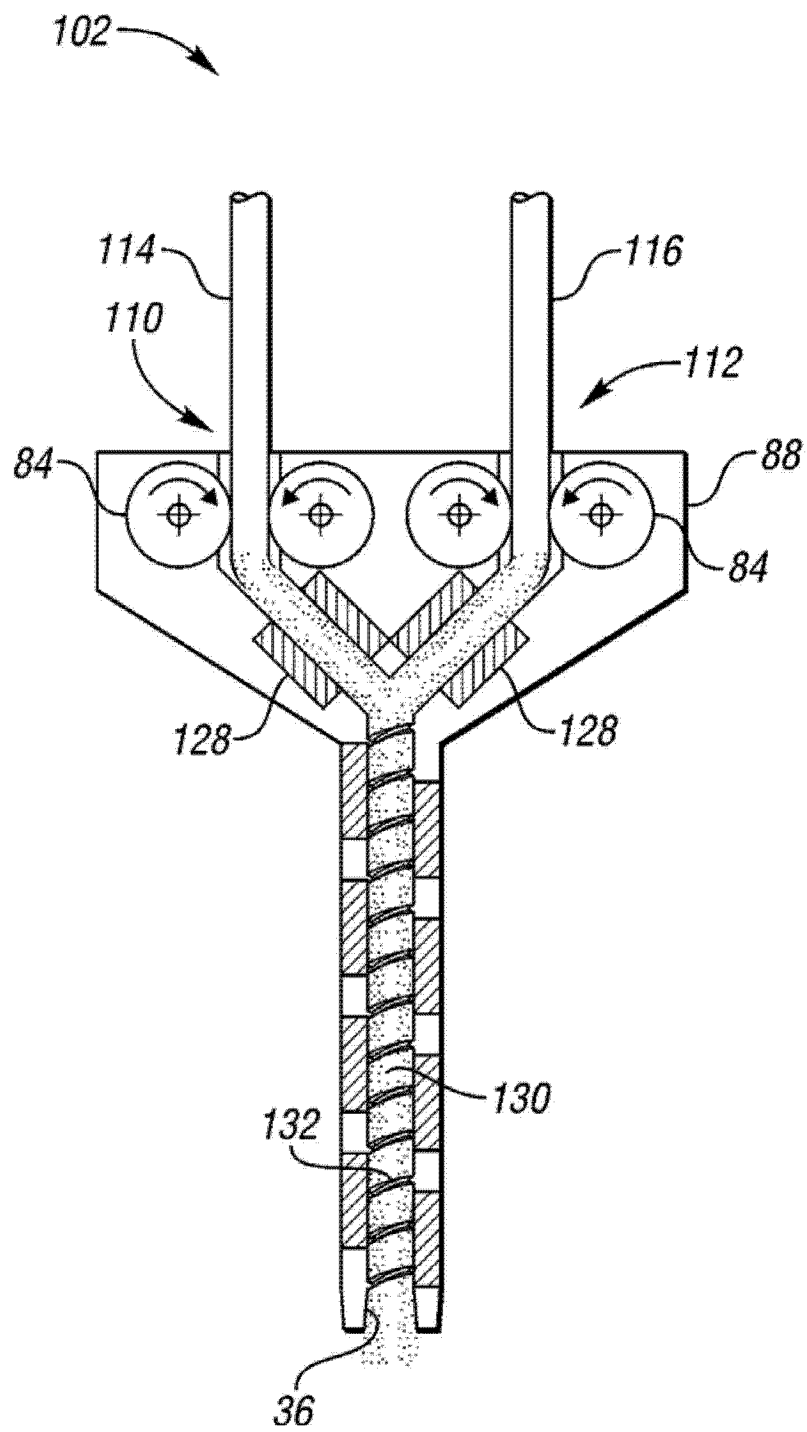


图 5

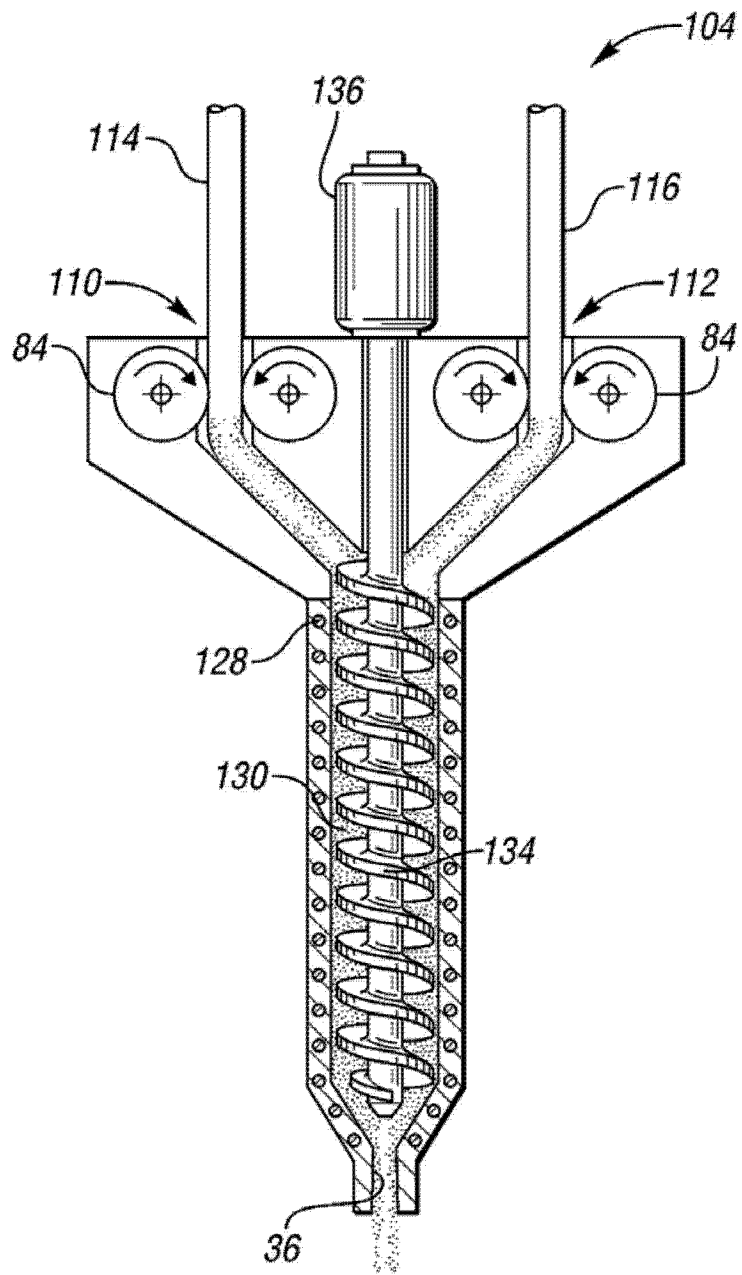


图 6

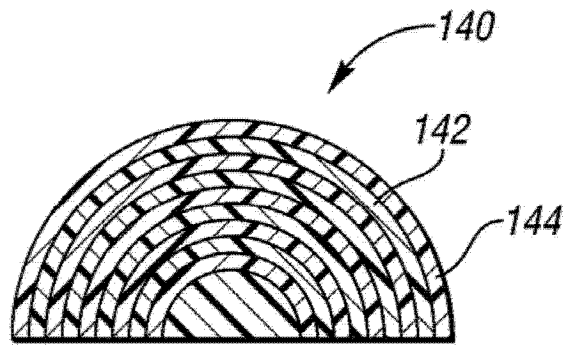


图 7A

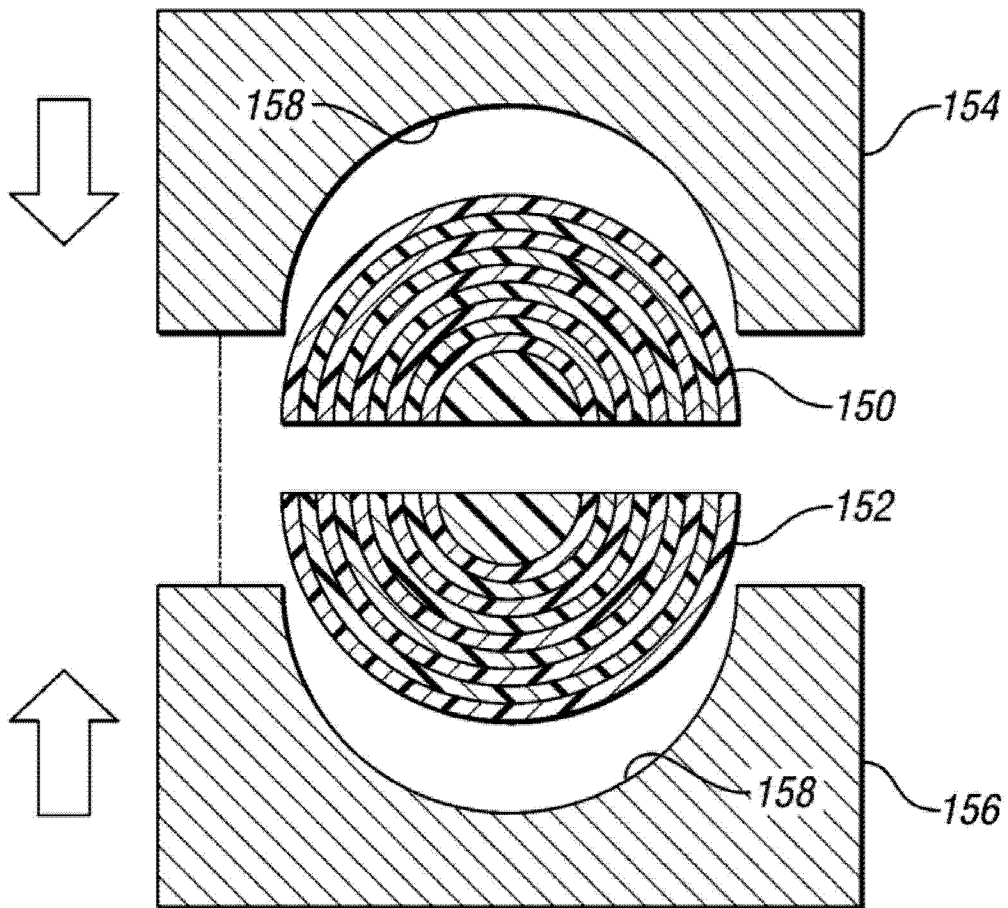


图 7B

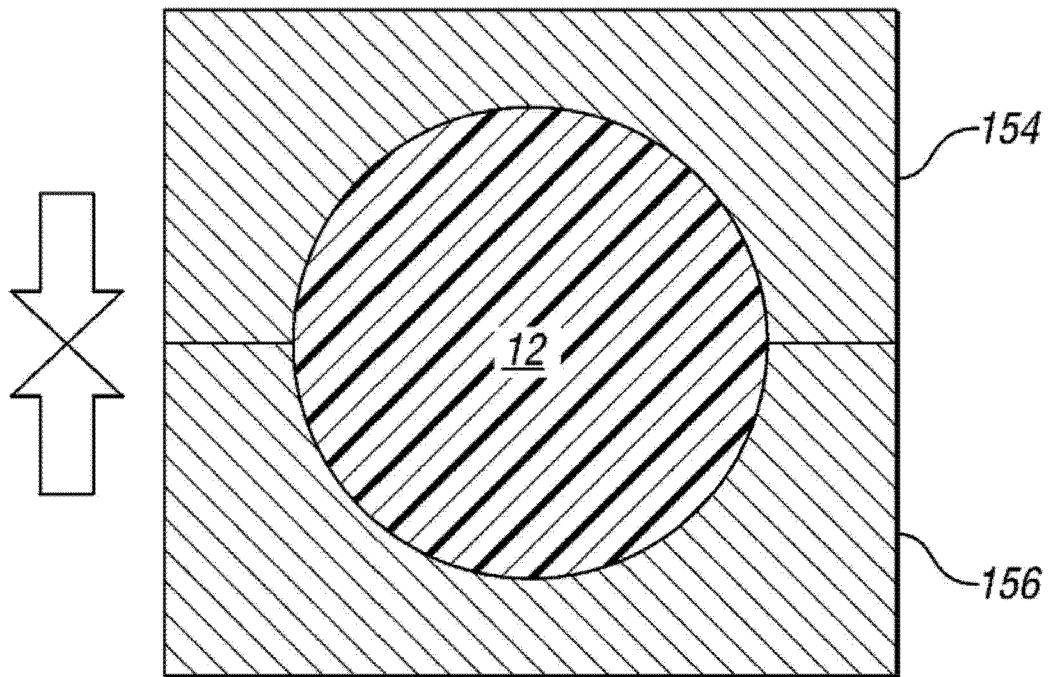


图 7C

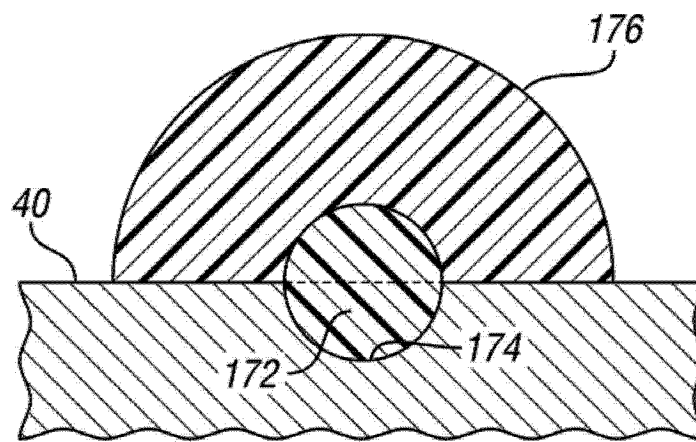


图 8A

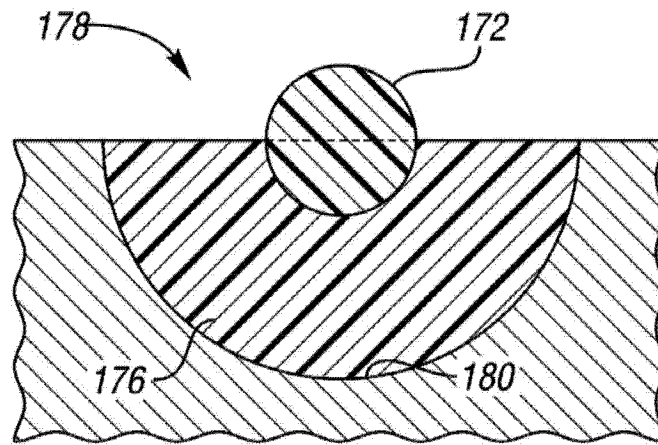


图 8B

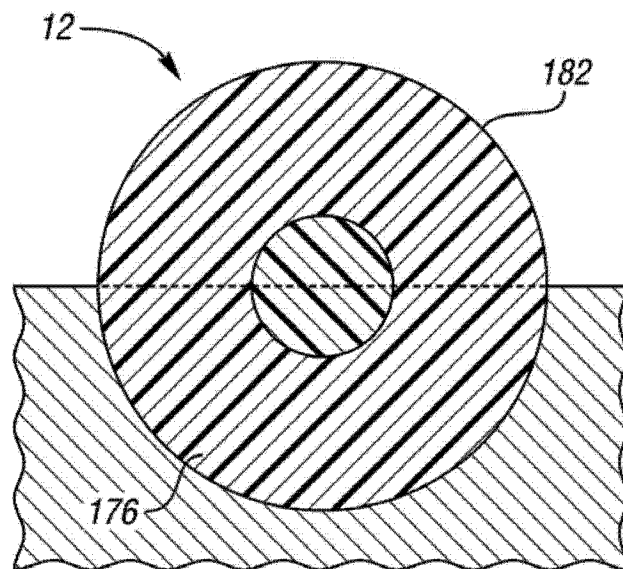


图 8C

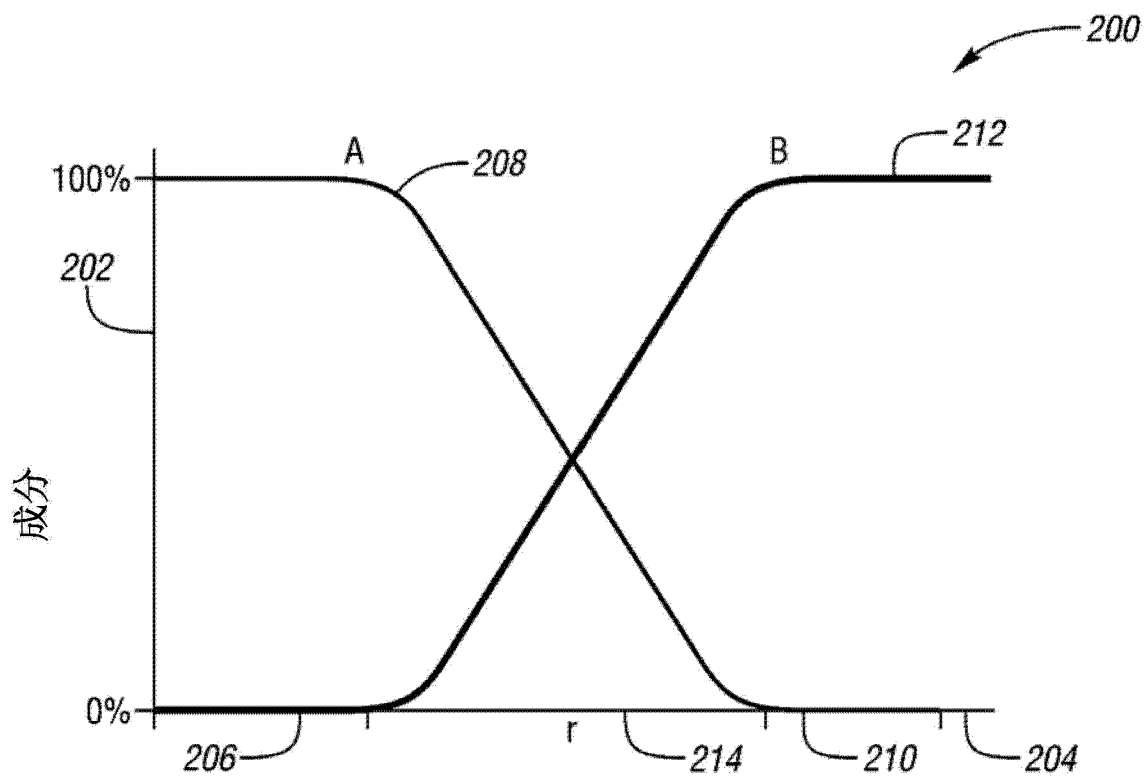


图 9

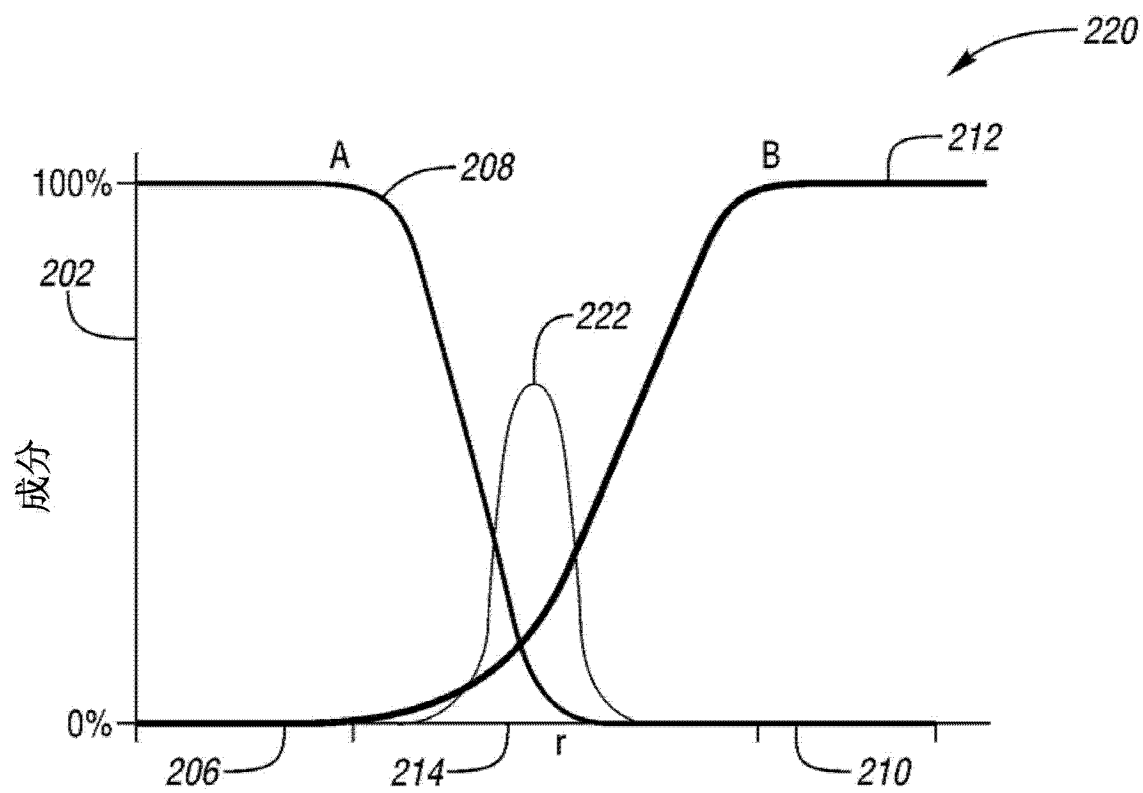


图 10