

(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2014-158683

(P2014-158683A)

(43) 公開日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.

A63B 37/00 (2006.01)

F I

A63B 37/00

C

A63B 37/00

L

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 2 O L 外国語出願 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2013-263251 (P2013-263251)
 (22) 出願日 平成25年12月20日 (2013.12.20)
 (31) 優先権主張番号 13/736,993
 (32) 優先日 平成25年1月9日 (2013.1.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/736,997
 (32) 優先日 平成25年1月9日 (2013.1.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/737,026
 (32) 優先日 平成25年1月9日 (2013.1.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/737,041
 (32) 優先日 平成25年1月9日 (2013.1.9)
 (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
 2719 フェアヘイヴン ブリッジ ス
 トリート 333
 (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

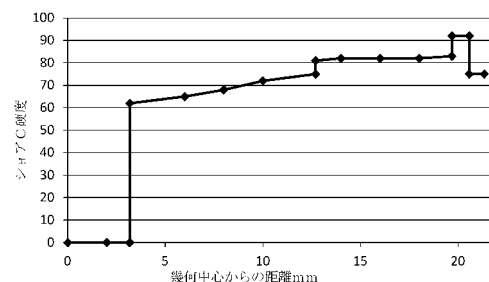
(54) 【発明の名称】 空洞センタを具備するゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】空洞のコア構造に、隣接の熱可塑性および/または熱硬化性コア層の硬度の変化を組み合わせ、空洞コア構造の過去の試みに関連する問題点の多くを解決したゴルフボールの提供。

【解決手段】硬化性ゴム組成物から形成された球状の内側コアシェル層を含むゴルフボールであり、シェル層は、外側表面、内側表面、および内側径を具備して空洞センタを形成する。熱可塑性外側コア層がシェル層の周りに形成される。オプションの内側カバー層が外側コア層の周りに形成され、内側カバー層はアイオノマー材料を含む。外側カバー層がコアまたはオプションの内側カバー層の上に形成され、外側カバー層はポリ尿素またはポリウレタンを含み、オプションの内側カバー層より小さな第2の硬度を有する。空洞センタの径は約0.15から1.1インチである。

【選択図】図1a



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空洞コアを有するゴルフボールにおいて、
当該ゴルフボールは、

第 1 の材料から形成された球状の内側コアシェル層であって、外側表面、内側表面、および内側径を具備して空洞センタを形成する上記内側コアシェル層と、

上記シェル層の周りに配され、第 2 の材料を有する外側コア層と、

上記外側コア層の周りに配され、アイオノマーの材料を有する内側カバー層と、

上記内側カバー層の周りに配されて、ポリ尿素またはポリウレタンを有し、上記内側カバー層の硬度より硬度が小さい外側カバー層とを有し、

10

上記空洞センタの直径約 0.15 から 1.1 インチであり、上記シェルが第 1 の硬度勾配を有し、上記外側コア層が、上記第 1 の硬度勾配と異なる第 2 の硬度勾配を有することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】

上記第 1 および第 2 の材料は熱可塑性である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 3】

上記第 1 の硬度勾配はたかだか 5 ショア C までの正の硬度勾配である請求項 2 記載のゴルフボール。

【請求項 4】

上記第 2 の硬度勾配は正の硬度勾配または負の硬度勾配である請求項 3 記載のゴルフボール。

20

【請求項 5】

上記第 1 の材料は熱硬化性であり、上記第 2 の材料は熱可塑性である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 6】

上記第 1 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の正の硬度勾配である請求項 5 記載のゴルフボール。

【請求項 7】

上記第 1 の材料は熱可塑性であり、上記第 2 の材料は熱硬化性である請求項 1 記載のゴルフボール。

30

【請求項 8】

上記第 1 の硬度勾配はたかだか 5 ショア C までの正の硬度勾配である請求項 7 記載のゴルフボール。

【請求項 9】

上記第 2 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の正の硬度勾配である請求項 8 記載のゴルフボール。

【請求項 10】

上記第 1 の材料は熱硬化性であり、上記第 2 の材料は熱硬化性である請求項 9 記載のゴルフボール。

【請求項 11】

40

上記ゴルフボールは第 1 の体積を有し、上記空洞センタは上記第 1 の体積の約 2 % ~ 30 % の第 2 の体積を有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 12】

上記球状の内側コアシェル層の反発係数は、125 ft/s の入射速度で測定したときに約 0.700 より小さい請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 13】

125 ft/s の入射速度で測定したときの上記外側コア層の反発係数は、125 ft/s の入射速度で測定したときの上記内側コアシェル層の反発係数より 10 ~ 50 % だけ大きい請求項 1 記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

この発明は全般的には空洞センタを1または複数のコア層および1または複数のカバー層で包囲したゴルフボールに関する。コア層またはカバー層のいずれも、所望の構造に応じて、「負」または「正」の硬度勾配を伴って良い。より具体的には、このゴルフボールは、空洞センタが、熱硬化性「シェル層」および少なくとも1つの熱可塑性の付加的なコア層によって包囲されるコアを含む。

【背景技術】

【0002】

近年、実質的にすべてのゴルフボールはソリッド構造であり、典型的には、ソリッドコアをカバーで包囲しており、その両者とも、多層であって良く、例えば、ソリッドセンタおよび外側コア層を具備する二重コア、または内側および外側カバー層を具備する多層カバーである。ゴルフボールのコアおよび/またはセンタは、ポリブタジエンをベースゴムとする熱硬化性ゴム組成物から製造される。コアは、通常、加熱され、架橋されて、所定の予め定められた特性、例えば圧縮または硬度を具備するコアを形成し、特定のグループのプレーヤに適した特性を伴うゴルフボールを実現し、これは、プロ、ハンデが小さなプレーヤ、または中間から大きなハンデのゴルファであろうと、変わらない。ゴルフボール製造業者の観点からすると、コアが幅広い特性、例えば、弾力性、耐久性、スピン、および「フィーリング」を実現することが好ましく、これは、製造業者としては異なるレベルの能力に適したゴルフボールを製造し販売できるからである。

【0003】

ただし、異なる特性を実現できるようにするゴルフボール構造という要請が依然としてある。過去に成功のないそのような新規な構造の1つが空洞コアを具備するゴルフボールであり、これは、最も内側の部分が空洞であり、この空洞が「シェル層」と1または複数のコアおよびカバーの層により包囲されることを意味する。過去には、多くの商業的に入手可能なゴルフボールが非ソリッドセンタ、例えば液体センタを伴って構築されてきたけれども、空洞センタを具備するゴルフボールはほとんど構築されなかった。

【0004】

おおよその態様の特許文献では、空洞コアは、適切な一般的な代替的な構造として、空洞コアゴルフボールに実際にはほとんど向けられていない。たとえば、米国特許第6,315,683号は、全般的にはオーバーサイズ(1.70インチより大きい)空洞ソリッドゴルフボールに向けられており、ここでは、空洞コアが熱硬化性ゴム層および単一アイオノマー製カバー内に含まれている。さらに最近では、米国特許第8,262,508号は全般的には空洞センタ、中間層、内側カバー、および外側カバーを具備するゴルフボールを説明している。空洞センタおよび中間層の双方は熱硬化性ゴム組成物から製造され、慣用的な性の硬度勾配を伴う(層の硬度が層の内側の方向に柔らかくなる)。空洞の「空間」の直径は0.08から0.5インチであり、コア層は25~55ショアCの小さな表面硬度を伴う。このゴルフボールは、硬いアイオノマー外側カバーおよび柔らかい秋穂野間内側カバーにより被覆される。

【0005】

この発明のゴルフボールは、しかしながら、空洞コアを、熱硬化性「シェル層」、付加的な熱可塑性コア層、オプションとして、1または複数の熱硬化性または熱可塑性中間層、および1または複数のカバー層によって包囲させる。空洞のコア構造に、隣接の熱可塑性および/または熱硬化性コア層の硬度の変化を組み合わせ、空洞コア構造の過去の試みに関連する問題点の多くを解決する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,315,683号明細書

【特許文献2】米国特許第8,262,508号明細書

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【0007】

この発明は空洞コアを含むゴルフボールに向けられている。ゴルフボールは、第1の熱硬化性ゴム組成物から製造された球状の内側コアシェル層を含み、このシェル層は、外側表面、内側表面、および空洞センタを形成する内側直径を伴う。熱可塑性外側コア層がシェル層の回りに配される。オブションの内側カバー層は外側コア層の回りに配される。1つの実施例において、内側カバー層はアイオノマー性の材料を含み第1の硬度を有する。好ましくは、外側カバー層は、オブションの内側カバー層の回りに形成され、ポリ尿素、または、好ましくは、ポリウレタンを含む。外側カバー層の硬度は、好ましくは、オブションの内側カバー層の硬度よりも小さい。

10

【0008】

空洞センタの直径は約0.15から1.1インチである。シェル層の表面硬度はその内側表面より約3~25ショアCだけ小さく硬度勾配を形成する。熱可塑性の外側コア層は第2の硬度勾配を有する。好ましくは、シェル層の表面硬度は約55ショアCより大きい。1つの実施例において、球状の内側コアシェル層の反発係数は、125ft/sの入射速度で測定した時に約0.700より小さい。好ましくは、外側コア層の反発係数は、125ft/sの入射速度で測定した時に、内側コアシェル層の125ft/sの入射速度で測定した時の反発係数より10~50%だけ大きい。

【0009】

1つの実施例において、第2の硬度勾配は約0ショアCである。代替的な実施例において、第2の硬度勾配は約1~10ショアCの負の硬度勾配である。さらに他の実施例において、第2の硬度勾配は約1~10ショアCの正の硬度勾配である。内側カバー層の硬度は約60ショアDより大きく、外側カバー層の硬度は約60ショアDより小さい。代替的には、ゴルフボールは第1の体積を有し、空洞センタは第1の体積の約2%から30%の第2の体積を有する。

20

【0010】

この発明は、また、空洞コアを含むゴルフボールに向けられ、このゴルフボールは第1の熱硬化性ゴム組成物から製造された球状の内側コアシェル層を含み、このシェル層は、外側表面、内側表面、および空洞センタを形成する内側直径を伴う。熱可塑性外側コア層がシェル層の回りに配される。熱可塑性中間コア層がシェル層および外側コア層の間に形成される。オブションの内側カバー層は外側コア層の回りに配され、内側カバー層はアイオノマー性の材料を有し、第1の硬度を伴う。外側カバー層は、好ましくは内側カバー層の回りに形成され、ポリ尿素、または、ポリウレタンを含み、第1の硬度よりも小さい第2の硬度を伴う。空洞センタの直径は約0.15から1.1インチである。シェル層の表面硬度はその内側表面より約3~25ショアCだけ小さく第1の硬度勾配を形成し、熱可塑性の外側コア層または熱可塑性の中間コア層は第2の硬度勾配を有する。

30

【0011】

1実施例において、第2の硬度勾配は約0ショアCである。代替的な実施例において、第2の硬度勾配は約1~10ショアCの負の硬度勾配である。さらに他の実施例において、第2の硬度勾配は約1~10ショアCの正の硬度勾配である。

40

【0012】

この発明は、さらに、空洞コアを含むゴルフボールに向けられており、このゴルフボールは、第1の熱硬化性ゴム組成物から製造された球状の内側コアシェル層を含み、このシェル層は、外側表面、内側表面、および空洞センタを形成する内側直径を伴う。熱可塑性外側コア層がシェル層の上に形成される。熱硬化性中間コア層がシェル層および外側コア層の間に形成され、中間コア層は第1の熱硬化性ゴム組成物と同一または異なる第2の熱硬化性ゴム組成物を有する。内側カバー層は、オブションとして、外側コア層の回りに配され、内側カバー層はアイオノマー性の材料を有し、約60ショアDより大きな硬度を伴う。外側カバー層は、コアまたはオブションの内側カバー層の上に配され、この外側カバー層はポリ尿素、または、ポリウレタンを含み、約60ショアDより小さい硬度を伴う。

50

空洞センタの直径は約 0.51 から 1.1 インチであり、シェル層の表面硬度はその内側表面より約 3 ~ 25 ショア C だけ小さく第 1 の硬度勾配を形成し、熱可塑性の外側コア層は第 1 の硬度勾配を伴い、または、熱硬化性の中間コア層は、第 1 または第 2 の硬度勾配と異なる第 3 の硬度勾配を伴う。

【0013】

1 実施例において、シェル層の表面硬度は約 55 ショア C より大きい。代替的には、球状の内側コアシェル層の反発係数は、125 ft/s の入射速度で測定した時に約 0.700 より小さい。また、外側コア層の反発係数は、125 ft/s の入射速度で測定した時に、内側コアシェル層の 125 ft/s の入射速度で測定した時の反発係数より 10 ~ 50 % だけ大きくて良い。

【0014】

1 つの実施例において、第 2 の硬度勾配は約 0 ショア C である。代替的な実施例において、第 2 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の負の硬度勾配である。さらに他の実施例において、第 2 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の正の硬度勾配である。好ましい実施例において、ゴルフボールは第 1 の体積を有し、空洞センタは第 1 の体積の約 2 % から 30 % の第 2 の体積を有する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1 a】1 実施例の熱硬化性 (TS) / 熱可塑性 (TP) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【図 1 b】他の実施例の熱硬化性 (TS) / 熱可塑性 (TP) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【図 2 a】1 実施例の熱可塑性 (TP) / 熱硬化性 (TS) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【図 2 b】他の実施例の熱可塑性 (TP) / 熱硬化性 (TS) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【図 3 a】1 実施例の熱可塑性 (TP) / 熱可塑性 (TP) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【図 3 b】他の実施例の熱可塑性 (TP) / 熱可塑性 (TP) 空洞コアゴルフボールにおける、センタから距離に対するショア C 硬度のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

この発明のゴルフボールは、コアおよび当該コアを奉仕するカバーを具備するゴルフボールのような多層ゴルフボールを含むけれども、好ましくは、空洞コアおよび少なくとも 1 つの外側コア層を具備するコア、内側カバー層、および、外側カバー層から形成される。コアまたはカバー層のいずれも 1 より大きな層を含んで良い。ゴルフボールのカバー層は単一層であっても良く、内側カバー層および外側カバー層のような複数の層から形成されても良い。

【0017】

空洞コアは、空状の空洞部分をその内部に含む熱硬化性「シェル層」から形成される。好ましい実施例において、ゴルフボールは熱硬化性空洞コアと少なくとも 2 つの外側コア層とを含み、シェル層は熱硬化性材料から形成され、外側コア層は熱可塑性材料から形成され、中間コア層はシェル層および外側コア層の間に配され、熱可塑性材料から形成される。代替的な実施例において、ゴルフボールは熱硬化性空洞コアと少なくとも 2 つの外側コア層とを含み、シェル層は熱硬化性材料から形成され、外側コア層は熱可塑性材料から形成され、中間コア層はシェル層および外側コア層の間に配され、熱硬化性材料から形成される。

【0018】

シェル、外側コア、または中間コア層は、慣用的な「ハードからソフト」の硬度勾配 (すなわち、層の最も外側の表面 / 部分が最も内側の表面 / 部分より硬い)、すなわち、「

10

20

30

40

50

正の硬度勾配」として知られているもの、または、「ソフトkからハード」の硬度勾配（すなわち「負」の硬度勾配）を伴って良く、これは各部品の径方向の外側表面または部分から最も内側の部分へ測定される（すなわち、シェルおよび／またはコア層の外側表面／部分から内側表面／部分へ）。

ここで使用されるように、用語「負」および「正」は、硬度勾配に関して、測定対象の要素の最も内側の部分（例えば、コア層の内側表面）の硬度値を、測定対象の要素の外側表面（例えば、外側コア層の外側表面）の硬度値から引いた結果を指す。例えば、コア層の外側表面の硬度値が内側表面より小さいならば、硬度勾配は「負」の勾配と見なされる（小さな数 - 大きな数 = 負の数）。ただし、この出願において大きさは、引き算の結果の絶対値として、「負」の表示と組み合わせられて開示されて良い。

10

【0019】

この発明の熱可塑性シェル、中間コア層、および外側コア層は、上述のとおり、「正の硬度勾配」または「負の硬度勾配」を伴って良い。代替的には、TP層は、「ゼロの硬度勾配」を伴って良く、これはここでは0ショアC硬度勾配 + - 2ショアCを含みと定義される。TP層の「正の硬度勾配」または「負の硬度勾配」は約0ショアC ~ 約10ショアCで良く、より好ましくは、約2ショアC ~ 約8ショアCで良く、最も好ましくは約3ショアC ~ 約5ショアCで良い。

【0020】

この発明の熱硬化性シェル、中間コア層、および外側コア層は、上述のとおり、「正の硬度勾配」または「負の硬度勾配」を伴って良い。代替的には、TS層は、「ゼロの硬度勾配」を伴って良く、これはここでは0ショアC硬度勾配 + - 2ショアCを含みと定義される。TS層の「正の硬度勾配」または「負の硬度勾配」は約1ショアC ~ 約30ショアCで良く、好ましくは、約2ショアC ~ 約27ショアCで良く、より好ましくは、約5ショアC ~ 約25ショアCで良く、最も好ましくは約10ショアC ~ 約20ショアCで良い。他の適切なTSの「正の硬度勾配」または「負の硬度勾配」のコア層は、米国特許第7,537,529号および同第7,537,530号に見いだすことができ、その内容は参照してここに組み入れる。

20

【0021】

先のTSおよびTPの硬度勾配の種々の層が想定でき、「正の硬度勾配」および／または「負の硬度勾配」を組み合わせ、この主の種々の層を具備するこの発明の空洞コアを形成して良い。

30

【0022】

シェルまたはコア層の表面硬度は、当該層の対抗する半球から取った多数の測定の平均から取得され、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。空洞コアまたはコア層は曲面なので、表面硬度が読み取られる前にそれら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扱う必要がある。0.1単位まで読みとることが可能な校正済みの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。

40

【0023】

硬度および硬度勾配を測定するための空洞コアを準備するために、内部直径がコアの直径より若干小さい半球状のホルダ中にコア（シェル層、または1または2つのコア層を伴うシェル層）をやさしく押し込み、コアがホルダの半球部分に静止して保持され、同時にコアの幾何中心面が露出されるようになる。コアは摩擦によりホルダ中に固定され、切断および研磨ステップ中に動かないようにする。ただし、摩擦が過剰でなくコアの自然な形状が変形しないようになる。コアの分離線がホルダの頂部とおよそ平行になるようにコアを固定する。コアを固定する前にコアの直径をこの配位に対して90°で測定する。また

50

、ホルダの底からコアの頂部までの距離を測定して将来の較正のための基準点を得る。コアの露出された幾何中心の若干上で、コアがこのステップ中にホルダ内で動かないようにしながら、帯ノコまたは他の適切な切断ツールを用いて、大まかに切断する。ホルダ内に依然として保持されているコアの残りの部分が表面研磨機のベース板に固定される。露出されている「粗い」コア表面が平滑で平坦な表面に研磨され、コアの幾何中心が現れるようにし、この幾何中心はホルダの底からコアの露出表面までの高さを測定して検証できる。これによりコアのオリジナルの高さのちょうど半分が、 $+ - 0.004$ インチの範囲内で除去されたことを確実にする。

【0024】

コアをホルダ内に保持して、コアの中心を芯出し定規で見だし、注意して印付けし、この中心印で硬度を測定する。コアの中心から任意の距離での硬度測定を、中心から径方向外側に伸びる線を引き、中心からの距離を典型的には2mmの増分で測定し、印付けすることにより行う。幾何中心を通る面の上ですべての硬度測定が実行されても、コアは依然としてホルダの中にあり、その配位が乱されないようにし、測定面がホルダの底に常に平行になるようにする。コア上の任意の予め定められた点からの硬度差は、平均表面硬度から適切な基準点の硬度を差し引いて計算する。

10

【0025】

シェル層および/またはコア層の1またはそれ以上が、少なくとも1つの熱硬化性ベースゴムを含む組成物から形成されて良く、ベースゴムは1つのペルオキシドおよび少なくとも1つの反応性コエージェントで硬化され、これは、不飽和カルボン酸の金属塩、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸の金属塩、非金属弧エージェント、またはこれらの混合物であって良い。好ましくは、酸化防止剤が組成物中に含まれる。オプションの「柔軟・高速化」(しばしば「シス・ツー・トランス触媒と呼ばれる)、例えば有機硫黄または金属含有有機硫黄またはチオール化合物をコア調整物に含ませても良い。当業者に知られている他の含有物も使用して良く、これには、非限定的ながら、密度調整用フィラー、プロセス序剤、可塑剤、ブローイングまたはフォーミング剤、硫黄促進剤、および/または非過酸化物ラディカル源を含むと理解される。

20

【0026】

ベースの熱硬化性ゴムは他のゴムおよびポリマーとブレンドしてよく、典型的には、天然ゴムまたは合成ゴムを含む。好ましいベースゴムは、少なくとも40%、好ましくは80%より多くの、さらに好ましくは90%より多くのシス構造を伴う1,4-ポリブタジエンである。

30

【0027】

所望のポリブタジエンゴムの例は、LANXESS社から商業的に入手可能なBUNA(商標)CB22およびBUNA(商標)CB23、CB1221、CB1220、CB24、およびCB21;日本国、東京のUBE Industry社から商業的に入手可能なUBE POL(商標)360LおよびUBE POL(商標)150LおよびUBE POL-BRゴム;オハイオ州アクロンのGoodyear社から購入可能なKINEX(商標)7245、KINEX(商標)7265、およびBUDEN1207および1208;SEBR-1220;Polymeri Europa社から商業的に入手可能なEuroprene(商標)NEOCIS(商標)BR40およびBR60;およびJapan Synthetic Rubber社から商業的に入手可能なBR01、BR730、BR735、BR11、およびBR51;PETROFLEX(商標)BRNd-40;およびKarbocem社から商業的に入手可能なKABOCHEM(商標)ND40、ND45、およびND60を含む。

40

【0028】

最も好ましいものは、Lanxess社からのネオジムおよびコバル触媒グレードであるけれども、以下の全てを採用して良い。すなわち、Buna CB21;Buna CB22;Buna CB23;Buna CB24;Buna CB25;Buna CB29 MES;Buna CB Nd40;Buna CB Nd40H;Buna

50

CB Nd 60 ; Buna CB 55 NF ; Buna CB 60 ; Buna CB 45 B ; Buna CB 55 B ; Buna CB 55 H ; Buna CB 55 L ; Buna CB 70 B ; Buna CB 1220 ; Buna CB 1221 ; Buna CB 1203 ; Buna CB 45 である。さらに多数の適切なゴムが、JSR (日本合成ゴム) から入手でき、ウベインサストリーズ (日本) が販売するウベボール、BST エラストマーズ (タイ王国) が販売するBST、Indian Petrochemicals 社 (インド) が販売するIPCL、Karbochem または南アフリカのKarbochem 社が販売するNITU、ブラジルのPETROFLEX、韓国のLG、および韓国のKuhmo Petrochemical である。

【0029】

ベースゴムはムーニー (Mooney) 粘度が大きな、または中くらいのゴム、またはそのブレンドを有してもよい。「ムーニー」単位は、生すなわち非加硫のゴムの可塑性を測定するのに採用する単位を指す。ムーニー単位の可塑性は、任意のスケールで測定された、100 °C の温度のゴムを含み、1 分に 2 回転する容器中のディスクに加わるトルクと等しい。ムーニー粘度の測定はASTM D - 1646 に規定されている。ムーニー粘度の範囲は好ましくは約 40 より大きく、より好ましくは約 40 から約 60 の範囲内であり、最も好ましくは約 40 から 52 の範囲内である。

【0030】

適切なポリブタジエンの商業的なリソースは、50 辺りのムーニー粘度を伴い、硬度に線型葉ポリブタジエンであるBayer AG CB 23 (Nd 触媒) と、CB 1221 (共触媒) とを含む。望ましいときには、ポリブタジエンは、当業界で知られている他のエラストマー、例えば他のポリブタジエンゴム、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、および/またはイソプレンゴムと混合してコアの特性を修正してもよい。エラストマーの混合物を用いるときには、コア組成物中の他の成分の量は典型的にはエラストマー混合物の総量の 100 重量部に基づく。

【0031】

1 実施例において、ベースゴムはNd 触媒ポリブタジエン、希土類触媒ポリブタジエンゴム、またはこれらのブレンドを有する。望ましいときには、ポリブタジエンは、当業界で知られている他のエラストマー、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、および/またはスチレンブタジエンゴムと混合してコアの特性を修正してもよい。他の適切なベースゴムは熱硬化性材料、例えば、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、水素化ニトリルブタジエンゴム、ニトリルゴム、およびシリコンゴムを含む。

【0032】

適切な過酸化物開始剤は、ジ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) ヘキサン；2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルペルオキシ) ヘキシン；2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン；2, 2' - ビス (t - ブチルペルオキシ) - ジ - イソ - プロピルベンゼン；1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン；n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) バレレート；t - ブチルペルベンゾエート；ベンゾイルペルオキシド；n - ブチル - 4, 4' - ビス (ブチルペルオキシ) バレレート；ジ - t - ブチルペルオキシド；または2, 5 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、ラウリルペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、- ビス (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロプロピルベンゼン、ジ (2 - t - ブチル - ペルオキシイソプロピル) ベンゼン、ジ - t - ブチルペルオキシドを含む。好ましくは、ゴム組成物は、ゴム 100 重量部に対して約 0.25 から約 5.0 重量部 (phr) の過酸化物を含み、より好ましくは 0.5 phr から 3 phr、最も好ましくは 0.5 phr から 1.5 phr の過酸化物を含む。最も好ましい実施例においては、過酸化物は約 0.8 phr の量だけ存在する。過酸化物のこれらの範囲は、過酸化物が 100 % 活性であり、存在するかもしれないいずれのキャリアも考慮していないという仮定の下で与えられる。多くの商業的に入手可

10

20

30

40

50

能な過酸化物はキャリア化合物とともに販売されるので、活性の過酸化物の実際の存在量を計算しなければならない。商業的に入手可能な過酸化物開始剤は、C r o p t o n (G e o S p e c i a l t y C h e m i c a l s) から入手可能なD I C U P (商標) ファミリのジクミルペルオキシド (D I C U P (商標) R、D I C U P (商標) 4 0 C および D I C U P (商標) 4 0 K E) を含む。類似の開始剤は、A k r o C h e m、L a x e s s、F l e x s y s / H a e w i c k、および R . T . V a n d e r b i l t から入手できる。他の商業的に入手可能で好ましい開始剤は A k z o N o b e l からの T R I G O N O X (商標) 2 6 5 - 5 0 B であり、これは 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、およびジ (2 - t - ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンである。T R I G O N O X (商標) 過酸化物はキャリア化合物とともに販売される。

10

【 0 0 3 3 】

適切な反応性コエージェントは、これに限定されないが、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を含み、この発明に使用して好適なものは、金属が亜鉛、マンガン、カルシウム、バリウム、錫、アルミニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、鉄、ジルコニウム、およびビスマスであるものである。亜鉛ジアクリレート (Z D A) が好ましいけれども、この発明はこれに限定されない。Z D A はゴルフボールに大きな初期速度を付与する。D Z A は種々の純度グレードであってよい。この発明の目的を実現する上では、Z D A 中に存在するステアリン酸亜鉛の量が少なければ Z D A 純度が大きくなる。約 1 0 % 未満のステアリン酸亜鉛を含有する Z D A が好ましい。さらに

20

【 0 0 3 4 】

単独で、または上述のものと組み合わせて利用してよい付加的な好ましいコエージェントは、これに限定されないが、トリメチロールプロアントリメタクリレート、トリメチロールプロアントリアクリレート、その他を含む。コエージェントが室温で液体の場合には、有利なことに、これら化合物を適切なキャリア上に分散させてゴム混合物への一体化がより容易になることが、当業者には理解できるであろう。

30

【 0 0 3 5 】

酸化防止剤は、エラストマーの酸化破壊を阻止し、および / または酸素ラジカルによって助長される反応を阻止する化合物である。この発明に利用できるいくつかの例示的な酸化防止剤は、これに限定されないが、キノリン型酸化防止剤、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。好ましい酸化防止剤は R . T . V a n d e r b i l t から V A N O X (商標) M B P C として利用可能な 2 , 2 ' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) である。他のポリフェノール性酸化防止剤は V A N O X (商標) T、V A N O X (商標) L、V A N O X (商標) S K T、V A N O X (商標) S W P、V A N O X (商標) 1 3、および V A N O X (商標) 1 2 9 0 を含む。

40

【 0 0 3 6 】

適切な酸化防止剤は、これに限定されないが、アルキレン - ビス - アルキル置換クレゾール、置換フェノール、アルキレンビスフェノール、およびアルキレントリスフェノールを含む。酸化防止剤は典型的には約 0 . 1 p h r から約 5 p h r の量だけ存在し、好ましくは、約 0 . 1 p h r から約 2 p h r、さらに好ましくは、約 0 . 1 p h r から約 1 p h r の量だけ存在する。代替的な実施例において、酸化防止剤は、本件発明のコアの硬度勾配が確実に負になることを保障する量だけ存在しなければならない。好ましくは、酸化防止剤は、約 0 . 2 p h r から約 1 p h r、より好ましくは約 0 . 3 p h r から約 0 . 8 p h r、最も好ましくは約 0 . 4 p h r から約 0 . 7 p h r だけ、コア層の調合に加えられ

50

る。好ましくは、100%活性として計算されたときに、約0.25phrから約1.5phrの過酸化物がコアの調合に加えられて良く、より好ましくは約0.5phrから約1.2phr、最も好ましくは約0.7phrから約1.0phrが加えられてよい。ZDAの量は、製造されるゴルフボールの所望の圧縮、スピンおよびフィーリングに適合するように可変してよい。硬化養生は約290°F(143°C)から約335°F(168°C)、より好ましくは約300°F(149°C)から約325°F(163°C)の温度範囲を伴って良く、ストックは少なくとも約10分から約30分の間その温度に保持される。

【0037】

熱硬化性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、この熱硬化性組成物は約0.05phrから約10.0phrの柔軟化・高速化剤を含有する。1実施例において、柔軟化・高速化剤は約0.05phrから約3.0phr、好ましくは約0.05phrから約2.0phr、より好ましくは約0.05phrから約1.0phrの範囲で存在する。他の実施例では、柔軟化・高速化剤は約2.0phrから約5.0phr、好ましくは約2.35phrから約4.0phr、より好ましくは約2.35phrから約3.0phrの範囲で存在する。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、有機の硫黄化合物を含み、これは、モノ、ジ、ポリスルフィド、知オール、またはメルカプト化合物、無機スルフィド化合物、グループVIA化合物、またはこれらの混合物を含む。柔軟化・高速化剤の要素は、有機硫黄化合物および無機スルフィド化合物のブレンドでもよい。

【0038】

フィラーは熱硬化性ゴム層組成物に添加して良く、典型的には、これに限定されないが、処理序剤および/またはレオロジおよび混合特性に影響する化合物、密度調整フィラー、引き裂き強度、または強化フィラー、その他を含む。フィラーは、タングステン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、金属、金属酸化物および塩、リグリンド(リサイクルしたコア材料であって典型的には約30メッシュの粒子に粉碎したもの)、高ムーニー粘度ゴムリグリンド、トランス-リグリンドコア材料(リサイクルしたコア材料であって、ポリブタジエンの高trans-アイソマーを含むもの)等を含む。trans-リグリンドがあるときは、trans-アイソマーの量は好ましくは約10%から約60%の間である。フィラーは一般的には無機であり、適切なフィラーは、多くの金属または金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化錫、さらに硫酸バリウム、硫酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、クレイ、タングステン、炭化タングステン、シリカのアレイ、およびこれらの混合物を含む。フィラーは種々のフォーミング剤またはブローイング剤も含んで良く、これは当業者が容易に選択できる。フィラーは、ポリマー、セラミック、金属、およびガラスマイクロ球を含み、これはソリッド、または空洞でも良く、充填済みでも未充填でも良い。フィラーは、ゴルフボールの1または複数の層に付加されてその密度を調整できる。

【0039】

熱硬化性ゴムシェルおよび/またはコア層は、オプションとして少なくとも1つの添加剤および/またはフィラーを含んで良い。これらの材料はこの発明の熱可塑性層に含まれても適切である。適切な添加剤およびフィラーは、これに限定されないが、化学ブローイング剤およびフォーミング剤、光学的光沢剤、着色剤、蛍光剤、白色化剤、UV吸収剤、光安定化剤、消泡剤、処理助剤、酸化防止剤、安定化剤、軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃修正剤、TiO₂、酸コポリマーワックス、表面活性剤、性能添加剤(例えば、Honeywell International社から商業的に入手可能な、A-C(商標)性能添加剤、とくに、A-C(商標)低分子量アイオノマーおよびコポリマー、A-C(

10

20

30

40

50

商標)酸化ポリエチレン、A-C(商標)エチレンビニルアセテートワックス、およびA C l y n(商標)低分子量アイオノマー)、脂肪酸アミド(例えば、エチレンビス-ステアリン酸アミド、およびエチレン-ビスオレイン酸アミド)、脂肪酸およびその塩(例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛、およびオレイン酸マグネシウム)、酸化物(例えば、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化マグネシウム、および酸化ジルコニウム)、炭酸塩(例えば炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、および炭酸マグネシウム)、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タングステン、タングステン炭化物、シリカ、珪酸鉛、クレイ、マイカ、タルク、ナノフィラー、カーボンブラック、ガラスフレーク、粉砕ガラス、フロック、ファイバ、粉砕されて再利用されるコア材料、およびこれらの混合物を含む。適切な添加剤は、例えば、2006年5月9日に発行された米国特許第7,041,721号25197号明細により十分に説明されており、その内容は参照してここに組み入れる。具体的な実施例において、粒子組成物中に存在する添加剤およびフィラーの総量は、粒子組成物の総重量を基準にして、20wt%以下、または、15wt%以下、または、12wt%以下、または、10wt%以下、または、9wt%以下、または、6wt%以下、または、5wt%以下、または、4wt%以下、または、3wt%以下、または、下限が、粒子組成物の総重量を基準にして、0、または2、または3、または5wt%で、上限が、粒子組成物の総重量を基準にして、9、または10、または12、または15、または20wt%の範囲である。この実施例の具体的な側面では、粒子組成物は、カーボンブラック、マイクロおよびナノスケールのクレイおよび有機クレイ(例えば、Southern Clay Product社から商業的に入手可能な、Cloisite(商標)およびNanofil(商標)ナノクレイ; Nanocor社から商業的に入手可能なNanomax(商標)およびNanomer(商標)ナノクレイ、およびAkzo Nobel Polymer Chemicals社から商業的に入手可能なPerkalite(商標)ナノクレイを含む)、マイクロまたはナノスケールのタルク(例えば、Luzenac America社から商業的に入手可能な、Luzenac HAR(商標)高アスペクト比タルク)、ガラス(例えば、ガラスフレーク、粉砕ガラス、マイクロガラス、およびグラスファイバー)、マイクロまたはナノスケールのマイカおよびマイカをベースにした顔料(例えば、Merck Groupから商業的に入手可能なIriodin(商標)パール光沢顔料)、および、これらの組み合わせを含む。とくに適切なフィラーの組み合わせは、これに限定されないが、ナノスケールフィラーを組み合わせたマイクロスケールフィラー、および、無機フィラーを伴う有機フィラーである。

【0040】

この発明の熱硬化性ゴム層に対して、フィラーおよび/または添加剤は、組成物の総重量を基準にして、約50wt%以下、好ましくは、30wt%以下、より好ましくは20wt%以下、最も好ましくは15wt%以下の量だけ存在する。代替的には、この発明の熱硬化性ゴム層に対して、フィラーおよび/または添加剤は、組成物の総重量を基準にして、約10wt%以下、より好ましくは6wt%以下、最も好ましくは3wt%以下の量だけ存在する。

【0041】

粒子組成物は、オプションで、1または複数のメルトフロー修正剤を含む。適切なメルトフロー修正剤は、ASTMD-1238、条件Eを用いて、190°Cで、2160グラム重量を用いて測定したときに組成物のメルトフローを増大させる材料を含む。適切なメルトフロー修正剤の例は、これに限定されないが、脂肪酸または脂肪酸塩(これに限定されないが、米国特許第5,306,760号明細書に開示されたものを含み、その内容は参照してここに組み入れる); 脂肪アミドおよびその塩; 多価アルコール(これに限定されないが、米国特許第7,356,128号明細書および同第8,163,823号明細書に開示されたものを含み、その内容は参照してここに組み入れる); ポリ乳酸(これに限定されないが、米国特許第7,642,319号に開示されたものを含み、その内容は参照してここに組み入れる)。

は参照してここに組み入れる) ; および、米国特許第 8 , 1 6 3 , 8 2 3 号明細書および米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 0 3 4 6 9 号明細書に開示された修正剤を含み、その内容は参照してここに組み入れる。フロー増強添加剤は、これに限定されないが、モンタン酸およびその塩、ビス - ステアロイルエチレンジアミン、モノ - およびポリアルコールエステル、例えば、ペンタエリトリールテトラステアレート、両性イオン化合物、および、メタローセン触媒ポリエチレンおよびポリプロピレンワックス (そのマレイン酸無水物修正バージョンを含む) 、アミドワックス、およびアルキレンジアミド、例えばビステアラルアミド (b i s t e a r a m i d e) も含む。とくに適切な脂肪アミドは、これに限定されないが、飽和脂肪酸モノアミド (例えば、ラウリンサン酸アミド、バルトミン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、および、12 - ヒドロキシステアリン酸アミド) ; 不飽和脂肪酸モノアミド (例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、およびリシノール酸アミド) ; N - 置換脂肪酸アミド (例えば、N - ステアリルステアリン酸アミド、N - ベヘニルベヘン酸アミド、N - ステアリルベヘン酸アミド、N - ベヘニルステアリン酸アミド、N - オレイルオレイン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、エルシルエルカ酸アミド、およびエルシルステアリン酸アミド、N - オレイルパルミトアミド、メチロールアミド (より好ましくは、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド)) ; 飽和脂肪酸ビス - アミド (例えば、メチレンビス - ステアリン酸アミド、エチレンビス - ステアリン酸アミド、エチレンビス - イソステアリン酸アミド、エチレンビス - ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビス - ベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビス - ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス - ベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビス - ヒドロキシステアリン酸アミド、N , N' - ジステアリルアジピン酸アミド、および N , N' - ジステアリルセバカミド) ; 不飽和脂肪酸ビス - アミド (例えば、エチレンビス - オレイン酸アミド、ヘキサメチレンビス - オレイン酸アミド、N , N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N , N' - ジオレイルセバカミド) ; および、飽和および不飽和脂肪酸テトラアミド、ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、およびエチレンビス - オレイン酸アミドを含む。商業的に入手可能な脂肪酸アミドの適切な例は、これに限定されないが、Chemtura社から商業的に入手可能なKemamide (商標) 脂肪酸、例えば、Kemamide (商標) B (ベヘン酸アミド / アラキドアミド) 、Kemamide (商標) W40 (N , N' - エチレンビスステアリン酸アミド) 、Kemamide (商標) P181 (オレイルパルミトアミド) 、Kemamide (商標) S (ステアリン酸アミド) 、Kemamide (商標) U (オレイン酸アミド) 、Kemamide (商標) E (エルカ酸アミド) 、Kemamide (商標) O (オレイン酸アミド) 、Kemamide (商標) W45 (N , N' - エチレンビスステアリン酸アミド) 、Kemamide (商標) W20 (N , N' - エチレンビスオレイン酸アミド) 、Kemamide (商標) E180 (ステアリルエルカ酸アミド) 、Kemamide (商標) E221 (エルシルエルカ酸アミド) 、Kemamide (商標) S180 (ステアリルステアリン酸アミド) 、Kemamide (商標) S221 (エルシルステアリン酸アミド) ; および、Croda Universal社から商業的に入手可能な、Crodamide (商標) 脂肪アミド、例えば、Crodamide (商標) OR (オレイン酸アミド) 、Crodamide (商標) ER (エルカ酸アミド) 、Crodamide (商標) SR (ステアリン酸アミド) 、Crodamide (商標) BR (ベヘン酸アミド) 、Crodamide (商標) 203 (オレイルパルミトアミド) 、および、Crodamide (商標) 212 (ステアリルエルカ酸アミド) を含む。

【 0 0 4 2 】

空洞ゴルフボールのシェル層、中間および外側コア層は、また、熱可塑性材料、例えば、アイオノマー性ポリマー、および高度に中和されたポリマー (「 H N P 」) から製造できる。HNP、典型的にはエチレンを塩基にしたアイオノマーの酸部分は、好ましくは約 7 0 % より多く、より好ましくは約 9 0 % より多く、最も好ましくは少なくとも約 1 0 0 % 中和されている。HNPも第 2 のポリマー成分とブレンドすることができ、この成分を

10

20

30

40

50

、酸基を含む場合は、従来法に従って、本発明の有機脂肪酸 (organic fatty acids) によって、又は両者によって中和することができる。第2のポリマー成分は、部分的に又は完全に中和されていてもよく、好ましくはアイオノマーコポリマー及びアイオノマターポリマー、アイオノマー前駆体、熱可塑性物、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンゴム、バラタ、メタローセンで触媒したポリマー（グラフト化したもの及びグラフト化していないもの）、単一サイトポリマー、高結晶性酸ポリマー、カチオン性アイオノマー、等を含む。HNPPポリマーの材料硬度は、典型的には、約20および約80ショアDの間であり、曲げ弾性率は約3,000psiおよび約200,000の間である。

【0043】

好ましくは、HNPPは、アイオノマーおよび/またはその酸先駆体であり、これは、好ましくは完全にまたは部分的に有機酸コポリマーまたはその塩により中和されている。酸コポリマーは好ましくは - オレフィン、例えばエチレン、 $C_3 - 8$ - エチレン不飽和カルボン酸、例えばアクリルまたはメタクリル酸コポリマーである。これらはオプションとして軟化モノマー、例えばアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートを含む。ただし、アクリル基は1から8個の炭素原子を具備する。

【0044】

酸コポリマーをE/X/Yコポリマーと記載することができ、ここでEはエチレン、Xは - エチレン系不飽和カルボン酸、かつYは柔軟化コモノマーである。好ましい態様では、Xはアクリル酸又はメタクリル酸であり、Yは $C_1 - 8$ アルキルアクリレート又はメタクリレートエステルである。Xは好ましくはポリマーの約1～約35重量%、より好ましくはポリマーの約5～約30重量%、最も好ましくはポリマーの約10～約20重量%の量で存在する。Yは好ましくはポリマーの約0～約50重量%、より好ましくはポリマーの約5～約25重量%、最も好ましくはポリマーの約10～約20重量%の量で存在する。

【0045】

具体的な酸含有エチレンコポリマーは、これに限定されないが、エチレン/アクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/イソ-ブチルアクリレート、エチレン/アクリル酸/イソ-ブチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/メチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート、エチレン/アクリル酸/メチルメタクリレート、エチレン/アクリル酸/メチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/メチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート、および、エチレン/アクリル酸/n-ブチルメタクリレートである。好ましい酸含有エチレンコポリマーは、エチレン/メタクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/アクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/メチルアクリレート、エチレン/アクリル酸/エチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/エチルアクリレート、および、エチレン/アクリル酸/メチルアクリレートコポリマーである。最も好ましい酸含有エチレンコポリマーは、エチレン/(メタ)アクリル酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/(メタ)アクリル酸/エチルアクリレート、およびエチレン/(メタ)アクリル酸/メチルアクリレートコポリマーである。

【0046】

アイオノマーは、典型的には、金属カチオン例えばLi、Na、Mg、K、Ca、またはZnにより中和される。十分な有機酸または有機酸の塩を、適切な塩基とともに、酸コポリマーまたはアイオノマーに添加することにより、アイオノマーが、加工性を損なうことなく、金属カチオンに対してよりかなり多くのレベルまで中和される。好ましくは、酸部分は約80%以上中和され、好ましくは90-100%中和され、最も好ましくは100%中和される。ただし、加工性を損なわない。これは、 - エチレン系不飽和カルボン酸コポリマーを例えば有機酸または有機酸の塩とともにメルトブレンドし、その後、十分な量のカチオン源を添加してすべての酸部分（酸コポリマーおよび有機酸の酸部分を

10

20

30

40

50

含む)の中和レベルを90%を越えて(好ましくは100%を越えて)増大させることにより達成される。

【0047】

この発明の有機酸は、脂肪族、モノ-またはマルチ-官能性(飽和した、不飽和の、又は多不飽和の)有機酸である。これらの有機酸の塩も使用することができる。本発明の有機酸の塩は、バリウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、ビスマス、クロム、コバルト、銅、カリウム、ストロンチウム、チタン、タングステン、マグネシウム、セシウム、鉄、ニッケル、銀、アルミニウム、スズ、又はカルシウムの塩、脂肪酸の塩、特にステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、リノール酸又はこれらの二量化した誘導体の塩を含む。本発明の有機酸及び塩は相対的に非移行性(常圧下でポリマーの表面にブルーミングを生じないこと)でありかつ非揮発性(メルトブレンドに必要な温度で蒸発しないこと)であることが好ましい。

10

【0048】

この発明のアイオノマーは、また、より慣用的なアイオノマーでよく、すなわち金属カチオンで部分的に中和されても良い。酸コポリマーの酸部分は、カチオン、例えば、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、アルミニウムまたはこれらの混合物により、約1から約90%、好ましくは、少なくとも約20から約75%、より好ましくは、少なくとも約40から約70%中和され、アイオノマーを生成する。

20

【0049】

好ましい熱可塑性材料は米国特許第7,591,742号明細書に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。

【0050】

熱可塑性エラストマー(TPE)も、熱可塑性シェルまたはコアとして用いて良く、かつ/また、これをベースの熱硬化性ゴムと混合して、熱可塑性シェルおよび/またはコア層または非硬化のコア層ストックの特性を修正してもよい。これらPTEは、天然または合成ゴム、または高トランス-ポリイソプレン、高トランス-ポリブタジエン、または任意のスチレンブロックコポリマー、例えば、スチレンエチレンブタジエンスチレン、スチレン-イソプレン-スチレン等、メタローセンまたは他のシングルサイト触媒ポリオレフィン、例えばスチレン-オクテン、またはエチレン-ブテン、または熱可塑性ポリウレタン(TPU)を含み、これは例えばシリコーンとのコポリマーを含む。この発明の熱硬化性ゴムと混合して適切な他のTPEは、ポリエーテルアミドコポリマーを有すると考えられる、PEBA(X)(商標)、ポリエーテルエステルコポリマー、熱可塑性ウレタンを有すると考えられる、HYTEL(商標)、およびスチレンブロックコポリマーエラストマーを有すると考えられる、KRATON(商標)を含む。上述のTPEまたはTPUのいずれもグラフト化に適切な官能基を含有し、マレイン酸または無水マレイン酸を含む。

30

【0051】

付加的なポリマーをシェルおよびコア層のためのベースゴムにオプションとして組み入れてもよい。かかる例は、これに限定されないが、熱硬化性エラストマー、例えばコアリグランド、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、ポリアミド、コポリマー性ポリアミド、ポリエステル、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、フタル酸ジアリルポリマー、スチレン-アクリロニトリルポリマー(SAN)(オレフィン改質SANおよびアクリロニトリル-スチレン-アクリロニトリルポリマーを含む)、スチレン-マレイン酸無水物コポリマー、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、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、ポリ尿素、およびポリシロキサンまたはこれら種のメタローセン触媒ポリマーである。

40

【0052】

50

この発明の範囲内の組成物の付加的なポリマー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蔞酸、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、NYLON 6、NYLON 6 6、NYLON 6 10、NYLON 11、NYLON 12、コポリマーNYLON、NYLON MXD 6およびNYLON 4 6である。

10

20

30

40

50

【0053】

シェル層の内部の空洞の直径は約0.1インチから約1.1インチであり、好ましくは約0.2インチから約0.9インチであり、より好ましくは約0.25インチから約0.75インチであり、最も好ましくは約0.3インチから約0.5インチである。1つの好ましい実施例において、シェル層の内部の空洞の直径は約0.5インチである。シェル層の厚さは0.01インチから約0.4インチの範囲である。シェル層が比較的厚い方が好ましい場合には、シェル層の厚さは約0.125インチから約0.375インチであり、好ましくは約0.2インチから約0.3125インチであり、より好ましくは約0.25インチから約0.3インチであり、最も好ましくは約0.26インチから約0.275インチである。シェル層が比較的薄い方が好ましい場合には、シェル層の厚さは約0.01インチから約0.1インチであり、好ましくは約0.02インチから約0.075インチであり、より好ましくは約0.025インチから約0.04インチであり、最も好ましくは約0.03インチから約0.035インチである。シェル層が比較的薄く、かつ熱可塑性材料から製造される場合には、TP材料は好ましくは幾分か加熱耐性があるように選択して(あるいは加熱耐性のTP材料とブレンドして)付加的なコアおよび/またはカバー層の後続の溶融により溶融しないようにする。

【0054】

空洞内部の寸法に留意すると、この発明の空洞コア(シェル層、シェル層および外側コア層)の外側径は、約0.75インチから約1.58インチであり、好ましくは約1.0インチから約1.57インチであり、より好ましくは約1.3インチから約1.56インチであり、最も好ましくは約1.4インチから約1.55インチである。好ましい実施例において、シェル層の外側径は、約0.75インチ、1.0インチ、1.20インチ、または1.30インチであり、最も好ましい外側径は0.75インチまたは1.0インチである。代替的な実施例において、外側コア層の外側径(空洞コアの全体、シェル層プラス外側コア層)は約1.30インチから1.62インチであり、好ましくは約1.4インチから1.6インチであり、より好ましくは約1.5インチから1.59インチであるべきである。好ましい実施例において、外側コア層の外側径は約1.51インチ、1.53インチ、または最も好ましくは1.550インチである。

【0055】

内側および外側カバー層の厚さは好ましくは約0.010から0.080インチ、より好ましくは約0.015から0.060インチ、最も好ましくは約0.020から0.040インチである。代替的には、内側および外側カバー層の厚さは約0.015から0.055インチ、より好ましくは約0.02から0.04インチ、最も好ましくは約0.025から0.035インチである。内側カバー層がある場合には、その硬度は、約60ショアD以上、より好ましくは約65ショアD以上、最も好ましくは約70ショアD以上である。内側カバー層は好ましくは外側カバー層より硬いけれども、1つの実施例において、外側カバー層は好ましくは内側カバー層より硬い。外側カバー層の硬度は、約60ショアD

ア D 以下、より好ましくは約 55 ショア D 以下、最も好ましくは約 50 ショア D 以下である。

【0056】

この発明のシェルおよび外側コアその形成は種々の方法、例えば米国特許第 5,480,155 号、同第 6,315,683 号、および同第 8,262,508 号に開示されているような方法で実現でき、その内容は参照してここに組み入れる。

【0057】

好ましい実施例において、この発明のゴルフボールは空洞コアを含む。先に検討したように、空洞コアは、第 1 の熱硬化性ゴム組成物から形成された球状の内側コアシェル層を含む。シェル層は、外側表面、内側表面、および空洞センタを形成する内側直径を伴う。この実施例において、単一の熱可塑性外側コア層がシェル層の回りに配されて完全な空洞コアを形成する。単一カバー、または好ましくは内側カバー層が外側コア層の回りに形成される。内側カバー層が存在する場合には、外側カバー層が内側カバー層の上に形成される。最も好ましくは、内側カバー層はアイオノマー性材料から形成され、外側カバー層はポリウレタン材料から形成され、外側カバー層の硬度は内側カバー層の硬度より小さい。好ましくは、内側カバー層の硬度は約 60 ショア D より大きく、外側カバー層の硬度は約 60 ショア D より小さい。

【0058】

空洞センタの直径は約 0.15 から 1.1 インチ、好ましくは約 0.25 から 1.0 インチ、より好ましくは約 0.25 から 0.75 インチ、最も好ましくは約 0.3 から 0.5 インチである。この実施例において、シェル層の表面硬度はその内側表面より約 3 ~ 25 ショア C だけ小さく第 1 の硬度勾配を形成する。

【0059】

熱可塑性の外側コア層は第 2 の硬度勾配を有する。シェル層の表面硬度は約 55 ショア C より大きい。球状の内側コアシェル層の反発係数 (COR) は、125 ft/s の入射速度で測定した時に約 0.750 より小さい。好ましくは、COR は約 0.700 より小さく、より好ましくは約 0.500 から 0.700、最も好ましくは約 0.600 から 0.700 である。コア全体 (空洞コアおよび任意の外側コア層の組み合わせ) の COR は、125 ft/s の入射速度で測定した時に、内側コアシェル層の COR より約 5%、より好ましくは 10 ~ 50% だけ大きく、最も好ましくは約 15 ~ 30% だけ大きい。

【0060】

代替的な実施例において、熱可塑性外側コア層は「ゼロの硬度勾配」を伴う。ゼロの硬度勾配は典型的には約 0 ショア C である (ここでは + - 2 ショア C と定義される)。熱可塑性外側コア層は「負の硬度勾配」、好ましくは約 1 から 10 ショア C、より好ましくは約 2 から 8 ショア C、最も好ましくは約 2 から 5 ショア C の「負の硬度勾配」を伴って良い。熱可塑性外側コア層は「正の硬度勾配」、好ましくは約 1 から 10 ショア C、より好ましくは約 2 から 8 ショア C、最も好ましくは約 2 から 5 ショア C の「正の硬度勾配」を伴って良い。

【0061】

ゴルフボールは第 1 の体積を有し、空洞センタは第 2 の体積を有する。空洞センタの体積はゴルフボールの体積の約 2% から 30%、より好ましくはゴルフボールの体積の約 5% から 25%、最も好ましくはゴルフボールの体積の約 10% から 20% の体積を有する。

【0062】

図 1 a および図 1 b を参照すると、TS / TP 空洞コアゴルフボールの 2 つの異なる実施例が開示される。図 1 a は、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備するゴルフボールの硬度プロフィールを示す。熱硬化性シェル層の厚さは約 0.375 インチで外側径は約 1.0 インチであり、球状の空洞内部の径は約 0.25 インチである。熱硬化性シェル層は、その厚さに渡って約 12 の「正の硬度勾配」を有する。熱可塑性の HNP 外側コア層の厚さは約 0.275 インチでその外側径は

10

20

30

40

50

約 1.55 インチである。熱可塑性の外側コア層は、その厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を有する。内側カバー層の厚さは約 0.035 インチであり、外側カバー層の厚さは約 0.03 インチである。図 1 b は、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備する他のゴルフボールの硬度プロファイルを示す。熱硬化性シェル層の厚さは約 0.3125 インチで外側径は約 0.75 インチであり、球状の空洞内部の径は約 0.125 インチである。熱硬化性シェル層は、その厚さに渡って約 12 の「正の硬度勾配」を有する。熱可塑性の HNP 外側コア層の厚さは約 0.39 インチでその外側径は約 1.53 インチである。熱可塑性の外側コア層は、その厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を有する。内側カバー層の厚さは約 0.045 インチであり、外側カバー層の厚さは約 0.03 インチである。

10

【0063】

この発明の他の実施例において、空洞コアは、さらにシェル層および熱可塑性外側コア層の間に配された熱可塑性中間コア層を含んでよい。さらに他の実施例において、空洞コアは、さらにシェル層および外側コア層の間に配された熱硬化性中間コア層を含んでよい。中間コア層は、熱硬化性ゴム組成物から形成され、これはシェル層を形成するのに使用された熱硬化性ゴム組成物と同一でも異なっても良い。好ましくは、空洞センタの直径は約 0.51 から 1.1 インチであり、シェル層の表面硬度は約 55 ショア C より大きい。

【0064】

この発明のゴルフボールは、その内部に球状の空洞部分を含むシェル層から形成される空洞コアを含む。球状の内側コアシェル層は、熱可塑性組成物、好ましくは慣用的なアイオノマーまたは十分に中和されたアイオノマーから形成される。シェル層は外側表面、内側表面、および内側径を伴い、これらが空洞センタの寸法を決定する。単一熱硬化性外側コア層はシェル層の上に形成され、熱硬化性ゴム組成物を含む。熱可塑性シェル層および熱硬化性外側コア層の組み合わせにより、TP/TS 空洞コアが得られる。典型的には、内側カバー層および外側カバー層が熱硬化性外側コア層の上に形成される。好ましい実施例において、内側カバー層はアイオノマー性材料を含み、外側カバー層はポリ尿素、または、より好ましくはポリウレタンを含む。外側カバー層は内側カバー層よりも硬くて良いけれども、好ましくは内側カバー層より柔らかい。

20

【0065】

空洞センタの径は、約 0.15 から 1.1 インチ、好ましくは約 0.25 から 1.0 インチ、より好ましくは約 0.25 から 0.75 インチ、最も好ましくは約 0.3 から 0.5 インチである。熱可塑性シェル層の表面硬度は、好ましくは、シェル層の内側表面の硬度より約 1 ~ 5 ショア C だけ大きく第 1 の硬度勾配を形成する。熱硬化性の外側コア層は第 2 の硬度勾配を伴い、これは熱可塑性シェル層の硬度勾配より大きい。代替的な実施例において、熱硬化性外側コア層の硬度勾配は「ゼロの硬度勾配」を伴う。ゼロの硬度勾配は典型的には約 0 ショア C である（ここでは + - 2 ショア C と定義される）。熱硬化性外側コア層の硬度勾配は「負の硬度勾配」、好ましくは約 3 から 25 ショア C、より好ましくは約 5 から 20 ショア C、最も好ましくは約 8 から 15 ショア C の「負の硬度勾配」を伴って良い。熱硬化性外側コア層の硬度勾配は、また、「正の硬度勾配」、好ましくは約 3 から 25 ショア C、より好ましくは約 5 から 20 ショア C、最も好ましくは約 8 から 15 ショア C の「正の硬度勾配」を伴って良い。

30

40

【0066】

図 2 a および図 2 b を参照すると、TP/TS 空洞コアゴルフボールの 2 つの異なる実施例が開示される。図 2 a は、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備するゴルフボールの硬度プロファイルを示す。熱可塑性シェル層の厚さは約 0.375 インチで外側径は約 1.0 インチであり、球状の空洞内部の径は約 0.25 インチである。熱可塑性シェル層は、その厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を有する。熱硬化性の外側コア層の厚さは約 0.275 インチでその外側径は約 1.55 インチである。熱硬化性の外側コア層は、その厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を有する。内側カバー層の厚さは約 0.035 インチであり、外側カバー層の厚さは約 0.03 インチ

50

チである。図 2 b は、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備する他のゴルフボールの硬度プロフィールを示す。熱可塑性シェル層の厚さは約 0.3125 インチで外側径は約 0.75 インチであり、球状の空洞内部の径は約 0.125 インチである。熱可塑性シェル層は、その厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を有する。熱硬化性の外側コア層の厚さは約 0.39 インチでその外側径は約 1.53 インチである。熱硬化性の外側コア層は、その厚さに渡って約 27 ショア C の「正の硬度勾配」を有する。内側カバー層の厚さは約 0.045 インチであり、外側カバー層の厚さは約 0.03 インチである。

【0067】

この発明の他の実施例において、空洞コアは、さらにシェル層および熱硬化性外側コア層の間に配された熱可塑性中間コア層を含んでよい。熱可塑性中間コア層は、熱可塑性材料から形成され、これはシェル層を形成するのに使用された熱可塑性材料と同一でも異なっても良い。さらに他の実施例において、空洞コアは、さらに熱可塑性シェル層および熱硬化性外側コア層の間に配された熱硬化性中間コア層を含んでよい。中間コア層は、熱硬化性ゴム組成物から形成され、これはシェル層を形成するのに使用された熱硬化性ゴム組成物と同一でも異なっても良い。これらの実施例において、空洞センタの直径は、好ましくは、約 0.15 から 1.1 インチであり、熱可塑性のシェル層の表面硬度は内側表面硬度より約 1 ~ 5 ショア C だけ大きく第 1 の硬度勾配、好ましくは「正の硬度勾配」を形成し、熱硬化性外側コア層または熱可塑性中間コア層は第 2 の硬度勾配を形成する。

【0068】

この発明のゴルフボールは、その内部に球状の空洞部分を含むシェル層から形成される空洞コアを含む。球状の内側コアシェル層は、熱可塑性組成物、好ましくは慣用的なアイオノマーまたは十分に中和されたアイオノマーから形成される。シェル層は外側表面、内側表面、および内側径を伴い、これらが空洞センタの寸法を決定する。単一熱可塑性外側コア層はシェル層の上に形成され、好ましくは、アイオノマー性組成物を含む。熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の組み合わせにより、TP / TP 空洞コアが得られる。典型的には、内側カバー層および外側カバー層が熱可塑性外側コア層の上に形成される。好ましい実施例において、内側カバー層はアイオノマー性材料を含み、外側カバー層はポリ尿素、または、より好ましくはポリウレタンを含む。外側カバー層は、好ましくは、内側カバー層より柔らかい。

【0069】

空洞センタの径は、約 0.15 から 1.1 インチ、好ましくは約 0.25 から 1.0 インチ、より好ましくは約 0.25 から 0.75 インチ、最も好ましくは約 0.3 から 0.5 インチである。熱可塑性シェル層の表面硬度は、好ましくは、シェル層の内側表面の硬度より約 0 ~ 5 ショア C だけ大きく硬度勾配を形成する。熱可塑性の外側コア層も硬度勾配を伴い、これは熱可塑性シェル層の硬度勾配と同じか、またはこれより大きい。代替的な実施例において、熱硬化性外側コア層は「ゼロの硬度勾配」を伴う。ゼロの硬度勾配は典型的には約 0 ショア C である（ここでは + - 2 ショア C と定義される）。熱可塑性外側コア層の硬度勾配は「負の硬度勾配」、好ましくは約 1 から 10 ショア C、より好ましくは約 2 から 8 ショア C、最も好ましくは約 3 から 5 ショア C の「負の硬度勾配」を伴って良い。熱可塑性外側コア層の硬度勾配は、また、「正の硬度勾配」、好ましくは約 1 から 10 ショア C、より好ましくは約 2 から 8 ショア C、最も好ましくは約 3 から 5 ショア C の「正の硬度勾配」を伴って良い。

【0070】

ゴルフボールは第 1 の体積を有し、空洞センタは第 2 の体積を有する。空洞センタの体積はゴルフボールの体積の約 2 % から 30 %、より好ましくはゴルフボールの体積の約 5 % から 25 %、最も好ましくはゴルフボールの体積の約 10 % から 20 % の体積を有する。

【0071】

熱可塑性の内側コアシェルの COR は、125 ft / s の入射速度で測定した時に約 0

10

20

30

40

50

・ 750 より小さい。好ましくは、CORは約0.700より小さく、より好ましくは約0.500から0.700、最も好ましくは約0.600から0.700である。空洞コア全体（熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の組み合わせ）のCORは、125 ft/sの入射速度で測定した時に、内側コアシェル層のCORより約5%、より好ましくは10~50%だけ大きく、最も好ましくは約15~30%だけ大きい。

【0072】

図3aおよび図3bを参照すると、TP/TP空洞コアゴルフボールの2つの異なる実施例が開示される。図3aは、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備するゴルフボールの硬度プロフィールを示す。熱可塑性シェル層の厚さは約0.375インチで外側径は約1.0インチであり、球状の空洞内部の径は約0.25インチである。熱可塑性の外側コア層の厚さは約0.275インチでその外側径は約1.55インチである。内側カバー層の厚さは約0.035インチであり、外側カバー層の厚さは約0.03インチである。熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の双方は、それぞれの厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を伴う。図3bは、空洞コア、アイオノマーの内側カバー層、およびポリウレタンの外側カバー層を具備する他のゴルフボールの硬度プロフィールを示す。熱可塑性シェル層の厚さは約0.3125インチで外側径は約0.75インチであり、球状の空洞内部の径は約0.125インチである。熱可塑性の外側コア層の厚さは約0.39インチでその外側径は約1.53インチである。内側カバー層の厚さは約0.045インチであり、外側カバー層の厚さは約0.03インチである。熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の双方は、それぞれの厚さに渡って「ゼロの硬度勾配」を伴う。

10

20

【0073】

この発明の他の実施例において、空洞コアは、さらに熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の間に配された熱可塑性中間コア層を含んでよい。さらに他の実施例において、空洞コアは、さらに熱可塑性シェル層および熱可塑性外側コア層の間に配された熱硬化性中間コア層を含んでよい。中間コア層は好ましくは熱硬化性ゴム組成物から形成される。これらの実施例において、空洞センタの直径は、好ましくは、約0.15から1.1インチであり、熱可塑性のシェル層の表面硬度は内側表面硬度より約1~10ショアCだけ大きく硬度勾配、好ましくは「正の硬度勾配」を形成する。熱可塑性中間コア層は、好ましくは、熱可塑性シェル層または中間層の硬度勾配と同一または異なる硬度勾配を伴う。

30

【0074】

好ましい実施例において、この発明のゴルフボールは、空洞コアを含む。この空洞コアは、その内部に球状の空洞部分を含む球状の内側コアシェル層から形成される。シェル層は、熱硬化性ゴム組成物から形成され、外側表面、内側表面、および内側径を伴い、これらが空洞センタの寸法を決定する。この実施例において、単一外側コア層はシェル層の上に形成され空洞ゴルフボールコアを形成する。外側コア層も熱硬化性材料から形成され、これはシェル層と同一のゴム組成物であっても良いけれども、好ましくは異なる熱硬化性組成物である。単一または複数のカバー層がTS/TS空洞コアの上に形成される。1実施例において、内側カバー層はアイオノマー性材料を含み、外側カバー層はポリ尿素、または、より好ましくはポリウレタンを含む。外側カバー層は、典型的には、内側カバー層より柔らかく、例えば、内側カバー層の硬度が約60ショアDより大きく、外側カバー層の硬度は約60ショアDより小さい。

40

【0075】

上述の実施例において、空洞センタの径は、好ましくは約0.51から1.1インチである。シェル層の表面硬度は、好ましくはシェル層の内側表面の硬度より約3~25ショアCだけ小さく第1の硬度勾配を形成する。好ましい実施例において、熱硬化性外側コア層は熱硬化性シェル層の硬度勾配と同一または異なる硬度勾配を伴う。最も好ましくは、シェル層の表面硬度は約55ショアCより大きい。

【0076】

熱硬化性の内側コアシェルの反発係数（COR）は、125 ft/sの入射速度で測定

50

した時に約 0.750 より小さい。好ましくは、COR は約 0.700 より小さく、より好ましくは約 0.500 から 0.700、最も好ましくは約 0.600 から 0.700 である。空洞コア全体（熱硬化性シェル層および熱硬化性外側コア層の組み合わせ）の COR は、125 ft/s の入射速度で測定した時に、内側コアシェル層の COR より、約 5%、より好ましくは 10 ~ 50% だけ大きく、最も好ましくは約 15 ~ 30% だけ大きい。

【0077】

代替的な実施例において、熱硬化性外側コア層の硬度勾配は「ゼロの硬度勾配」を伴う。ゼロの硬度勾配は典型的には約 0 ショア C である（ここでは + - 2 ショア C と定義される）。熱硬化性外側コア層の硬度勾配は、また、「負の硬度勾配」、好ましくは約 3 から 25 ショア C、より好ましくは約 5 から 20 ショア C、最も好ましくは約 8 から 15 ショア C の「負の硬度勾配」を伴って良い。熱硬化性外側コア層の硬度勾配は、また、「正の硬度勾配」、好ましくは約 3 から 25 ショア C、より好ましくは約 5 から 20 ショア C、最も好ましくは約 8 から 15 ショア C の「正の硬度勾配」を伴って良い。

10

【0078】

ゴルフボールは第 1 の体積を有し、空洞センタは第 2 の体積を有する。空洞センタの体積はゴルフボールの体積の約 2% から 30%、より好ましくはゴルフボールの体積の約 5% から 25%、最も好ましくはゴルフボールの体積の約 10% から 20% の体積を有する。

【0079】

この発明の他の実施例において、空洞コアは、さらに熱硬化性シェル層および熱硬化性外側コア層の間に配された熱可塑性中間コア層を含んでよい。さらに他の実施例において、空洞コアは、さらに熱可塑性シェル層および熱硬化性外側コア層の間に配された熱硬化性中間コア層を含んでよい。中間コア層は、熱硬化性ゴム組成物から形成され、これは熱硬化性シェル層または熱硬化性外側コア層を形成するのに使用された熱硬化性ゴム組成物と同一でも異なっても良い。これらの実施例において、空洞センタの直径は、好ましくは、約 0.15 から 1.1 インチであり、シェル層の表面硬度は内側表面硬度より約 10 ~ 25 ショア C だけ大きく硬度勾配、好ましくは「正の硬度勾配」を形成する。熱硬化性外側コア層は、好ましくは、シェル層または中間層の硬度勾配と異なる硬度勾配を伴う。

20

【0080】

この発明の空有働コアは少なくとも 1 つのカバー層により被覆される。中間層、例えば、内側カバー層はオブションとして空洞コアの周りに配されて良く、カバー層が中間層の周りに外側カバー層として形成される。ここに開示される熱可塑性材料のいずれもこの発明の内側または外側カバー層として適切であり、好ましい実施例において、最も外側のカバーは、注型可能なポリ尿素または注型可能なポリウレタン、注型可能なハイブリッドポリ（ウレタン / 尿素）、および注型可能なハイブリッド（尿素 / ウレタン）から形成される。適切なポリウレタンは、米国特許第 5,33,467 号、同第 6,506,851 号に開示されているものを含む。適切なポリ尿素は米国特許第 5,484,870 号および同第 6,835,794 号に開示されているものを含む。これらの特許の開示内容は参照してここに組み入れる。

30

40

【0081】

他の適切なポリウレタン組成物は、少なくとも 1 つのポリイソシアネートと少なくとも 1 つの硬化剤との反応生成物を含む。硬化剤は、例えば、1 または複数のポリアミン、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。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も良い。これは、上述の少なくとも 1 つの硬化剤と組み合わせられる。このように、ここで説明されるポリオールは、ポリウレタン材料の 1 または双方の要素として適切である。すなわち、プレポリマーおよび硬化剤の一部として使用して好適である。より適切なポリウレタンは米国特許第 7,331,878 号明細書に説明されており、その内容は参照してここに組み入れる。

【0082】

50

当業者が入手可能ないずれのポリイソシアネートもこの発明に従って使用するのに適切である。ポリイソシアネートの例示は以下を含むがこれに限定されない：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")；m-フェニレンジイソシアネート("MPDI")；トルエンジイソシアネート("TDI")；3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス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")；p-テトラメチルキシレンジイソシアネート("p-TMXDI")；m-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-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ルジイソシアネート；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；トルエンジイソシアネートのイソシアヌレート；ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン；及びこれらの混合物。ポリイソシアネートは、1以上のイソシアネート基、例えばジイソシアネート、トリイソシアネート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、又はこれらの混合物を含み、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、及びこれらの混合物を意味し、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。少なくとも一つのポリイソシアネートは約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約8.0%より多くない、より好ましくは約7.8%より少ない、最も好ましくは約7.5%より少ないNCOを有し、慣用的には、約7.2、または7.0または6.5%のNCOが使用される。

【0083】

当業者が利用可能ないずれのポリオールも、この発明に従って使用するのに適している。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。好ましい実施例では、ポリオールはポリエーテルポリオールを含む。その例は、これに限定されないが、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、及びこれらの混合物である。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。

【0084】

他の実施例では、この発明のポリウレタン材料にポリエステルポリオールが含まれる。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；o-フタレート-1, 6-ヘキサジオール；ポリ（ヘキサメチレンアジペート

）グリコール；及びこれらの混合物である。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。

【0085】

他の実施例では、この発明のポリウレタン材料にポリカプロラクトンポリオールが含まれる。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、及びこれらの混合物である。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。

10

【0086】

さらに他の実施例では、この発明のポリウレタン材料にポリカーボネートポリオールが含まれる。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及びポリ(ヘキサメチレンカーボネート)グリコールである。炭化水素鎖は飽和又は不飽和結合、又は置換又は未置換芳香族及び環状基を有することができる。1実施例では、ポリオールの分子量は約200～約4000である。

【0087】

ポリアミン硬化剤もこの発明のポリウレタン組成物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)("MCDEA")；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-フェニレンジアミン("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)("MDEA")；4, 4'-メチレン-ビス-(2, 3-ジクロロアニリン)("MDCA")；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；トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート；及びこれらの混合物である。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、例えばバトンルーージュのアルバマール社(Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA)から入手可能なEthacure(登録商標)300である。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。

20

30

【0088】

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-ヘキサンジオール；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；及びこれらの混合物である。好ましいヒドロキシ-末端硬化剤は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]

40

50

エトキシ}ベンゼン；1，4-ブタンジオール、及びこれらの混合物である。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、絶対重量平均文四郎であり、当業者が理解するとおりのものである。

【0089】

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。

【0090】

この発明の好ましい実施例において、カバー層、特に外側カバー層を形成するのに使用する飽和ポリウレタンを注型可能な熱硬化性及び熱可塑性ポリウレタンの両者から選択することができる。

この実施例において、この発明の飽和ポリウレタンは芳香族基又は部分を実質的に含まない。この発明に使用して好適な飽和ポリウレタンは、少なくとも1つのポリウレタンプレポリマーおよび少なくとも1つの飽和硬化剤の反応生成物である。ポリウレタンプレポリマーは少なくとも1つのポリオールおよび少なくとも1つの飽和ジイソシアネートの反応生成物である。当技術分野で周知のとおり、触媒を採用して硬化剤およびイソシアネートおよびポリオールの反応を促進させても良い。

【0091】

さらに、ポリウレタンはポリ尿素材料と置き換えても良いし、ブレンドしても良い。ポリ尿素はポリウレタン組成物とは顕著に異なる。ポリ尿素をベースにした組成物は好ましくはその性質上飽和される。ポリ尿素組成物は、イソシアネートと、硬化剤で架橋されたポリアミンプレポリマーとの反応生成物から形成される。例えば、この発明のポリ尿素ベースにした組成物は、少なくとも1つのイソシアネート、少なくとも1つのポリエーテルアミン、および少なくとも1つのジオール硬化剤または少なくとも1つのジアミン硬化剤から準備して良い。

【0092】

ここに示した実施例のいずれもいずれの既知のディンプル数およびパターンを伴ってよいけれども、ディンプルの好ましい数は252から456であり、より好ましくは330から392である。ディンプルは先行技術に開示された任意の幅、深さ、およびエッジ角度を伴って良く、パターンは異なる幅、深さおよびエッジ角の複数のディンプルを有してよい。かかるパターンの分離線構造は、直線でも、互い違いの波状の分離線（SWPL：Staggered Wave Parting Line）でもよい。最も好ましくはディンプル数が330、332、または392であり5から7のディンプル寸法を伴い。分離線がSWPLである。

【0093】

これら実施例のいずれにおいても、単一層コアを2またはそれ以上の層からなるコアに置き換えてく、ただし、少なくとも1つのコア層が負の硬度勾配を伴う。作業例における他の事柄、または、とくに明言しなくとも、すべての数値範囲、量、値、百分率、例えば材料の量についてのこれら、および明細書中の他のものは、たとえその値、量または範囲に関連して用語「約」が表示されていなくとも、「約」がその前に配置されているように読むことができる。したがって、そうでないと示されていない限り、明細書および特許請求の範囲に表される数のパラメータは近似的であり、これは、この発明により得られることが企図される所望の特性に応じて変化する。最低限でも、もちろん均等論の適用を制約するものではないが、各数のパラメータは記録されている有効数字の数や通常丸め処理に照らして解釈されるべきである。

【0094】

この発明の広範な範囲を示す数的範囲およびパラメータは近似的であるけれども、具体例において示された数値は可能な限り正確に記録した。任意の数値は、それでも、それぞ

10

20

30

40

50

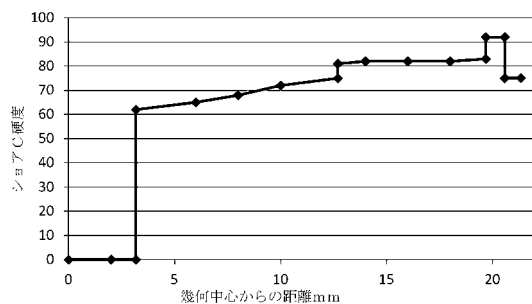
れのテスト計測に見いだされる標準偏差に必然的に起因する誤差を含む。さらに、種々のスコープの数値範囲が示される場合には、例示された値を含めた値の任意の組み合わせが利用できる」と理解されたい。

【 0 0 9 5 】

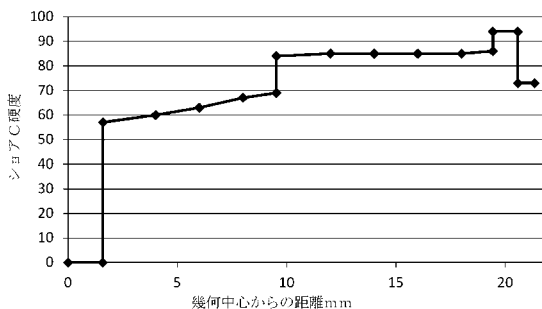
ここに説明した発明の事例的な実施例はこの発明の好ましい実施例を満たすことは明らかであるが、種々の変更や他の実施例を当業者が想到できることを理解されたい。そのような変更の例は上述した数値の若干の変更を含む。したがって、上述の数値および特許請求の範囲の数値がそのような数値を含み、また上述した、また特許請求の範囲に記載した値に近似され、また非常に接近した値を含む。したがって、特許請求の範囲は、そのような変更や他の実施例をすべてカバーするように意図されており、この発明の精神およびスコープの範囲に入ると理解されたい。

10

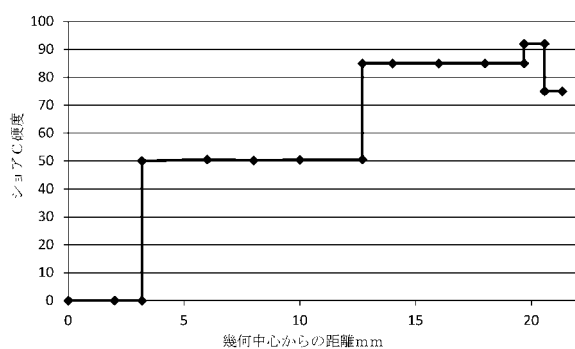
【 図 1 a 】



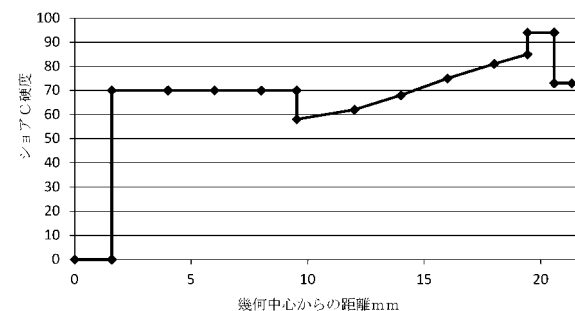
【 図 1 b 】



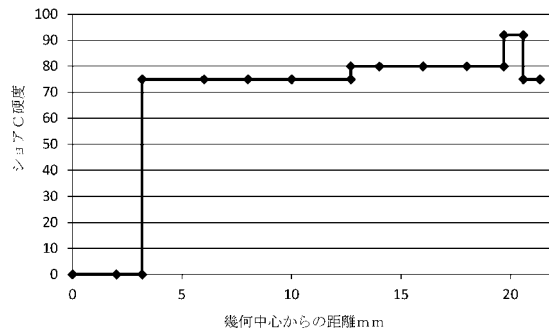
【 図 2 a 】



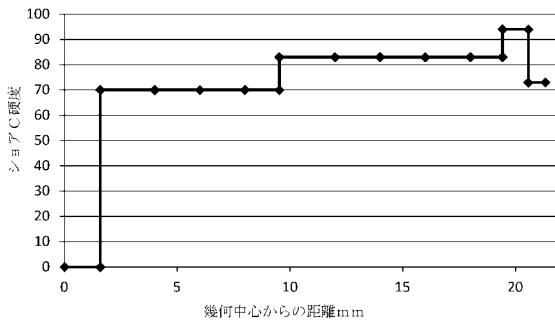
【 図 2 b 】



【図 3 a】



【図 3 b】



【手続補正書】

【提出日】平成26年4月24日(2014.4.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空洞コアを有するゴルフボールにおいて、

当該ゴルフボールは、

第 1 の材料から形成された球状の内側コアシェル層であって、外側表面、内側表面、および内側径を具備して空洞センタを形成する上記内側コアシェル層と、

上記シェル層の周りに配され、第 2 の材料を有する外側コア層と、

上記外側コア層の周りに配され、アイオノマーの材料を有する内側カバー層と、

上記内側カバー層の周りに配されて、ポリ尿素またはポリウレタンを有し、上記内側カバー層の硬度より硬度が小さい外側カバー層とを有し、

上記空洞センタの径が約 0 . 1 5 から 1 . 1 インチであり、上記シェルが第 1 の硬度勾配を有し、上記外側コア層が、上記第 1 の硬度勾配と異なる第 2 の硬度勾配を有することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】

上記第 1 および第 2 の材料は熱可塑性であるか、または、上記第 1 の材料は熱硬化性であり、上記第 2 の材料は熱可塑性であるか、または、上記第 1 の材料は熱可塑性であり、上記第 2 の材料は熱硬化性であるか、または、上記第 1 の材料および第 2 の材料は熱硬化性である請求項 1 記載のゴルフボール。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

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

以下、ここで説明した技術的特徴について列挙する。

[技術的特徴 1]

空洞コアを有するゴルフボールにおいて、

当該ゴルフボールは、

第 1 の材料から形成された球状の内側コアシェル層であって、外側表面、内側表面、および内側径を具備して空洞センタを形成する上記内側コアシェル層と、

上記シェル層の周りに配され、第 2 の材料を有する外側コア層と、

上記外側コア層の周りに配され、アイオノマーの材料を有する内側カバー層と、

上記内側カバー層の周りに配されて、ポリ尿素またはポリウレタンを有し、上記内側カバー層の硬度より硬度が小さい外側カバー層とを有し、

上記空洞センタの径が約 0.15 から 1.1 インチであり、上記シェルが第 1 の硬度勾配を有し、上記外側コア層が、上記第 1 の硬度勾配と異なる第 2 の硬度勾配を有することを特徴とするゴルフボール。

[技術的特徴 2]

上記第 1 および第 2 の材料は熱可塑性である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 3]

上記第 1 の硬度勾配はたかだか 5 ショア C までの正の硬度勾配である技術的特徴 2 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 4]

上記第 2 の硬度勾配は正の硬度勾配または負の硬度勾配である技術的特徴 3 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 5]

上記第 1 の材料は熱硬化性であり、上記第 2 の材料は熱可塑性である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 6]

上記第 1 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の正の硬度勾配である技術的特徴 5 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 7]

上記第 1 の材料は熱可塑性であり、上記第 2 の材料は熱硬化性である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 8]

上記第 1 の硬度勾配はたかだか 5 ショア C までの正の硬度勾配である技術的特徴 7 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 9]

上記第 2 の硬度勾配は約 3 ~ 25 ショア C の正の硬度勾配である技術的特徴 8 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 10]

上記第 1 の材料は熱硬化性であり、上記第 2 の材料は熱硬化性である技術的特徴 9 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 1 1]

上記ゴルフボールは第 1 の体積を有し、上記空洞センタは上記第 1 の体積の約 2 % ~ 3 0 % の第 2 の体積を有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 1 2]

上記球状の内側コアシェル層の反発係数は、1 2 5 f t / s の入射速度で測定したときに約 0 . 7 0 0 より小さい技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 1 3]

1 2 5 f t / s の入射速度で測定したときの上記外側コア層の反発係数は、1 2 5 f t / s の入射速度で測定したときの上記内側コアシェル層の反発係数より 1 0 ~ 5 0 % だけ大きい技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

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 7 1 9 マサチューセッツ州、フェアハイブン、ブリッジ ストリート 3
3 3
- (72)発明者 マーク エル . ビネット
アメリカ合衆国、0 2 7 1 9 マサチューセッツ州、フェアハイブン、ブリッジ ストリート 3
3 3
- (72)発明者 ブライアン コモ
アメリカ合衆国、0 2 7 1 9 マサチューセッツ州、フェアハイブン、ブリッジ ストリート 3
3 3

【 外国語明細書 】

GOLF BALL HAVING A HOLLOW CENTERFIELD OF THE INVENTION

This invention relates generally to golf balls with a core having a hollow center
5 surrounded by one or more core layers and one or more cover layers. Any of the core or cover
layers may have a ‘negative’ or ‘positive’ hardness gradient, depending on the desired
construction. More particularly, the golf ball includes a core having a hollow center surrounded
by a thermoset ‘shell layer’ and at least one additional core layer that is thermoplastic.

10 BACKGROUND OF THE INVENTION

In recent years, virtually all golf balls are of a solid construction, typically including with
a solid core encased by a cover, both of which can have multiple layers, such as a dual core
having a solid center and an outer core layer, or a multi-layer cover having an inner and outer
cover layer. Golf ball cores and/or centers are formed from a thermoset rubber composition with
15 polybutadiene as the base rubber. The cores are usually heated and crosslinked to create a core
having certain pre-determined characteristics, such as compression or hardness, which result in a
golf ball having the properties for a particular group of players, whether it be professionals, low-
handicap players, or mid-to-high handicap golfers. From the perspective of a golf ball
manufacturer, it is desirable to have cores exhibiting a wide range of properties, such as
20 resilience, durability, spin, and “feel,” because this enables the manufacturer to make and sell
golf balls suited to differing levels of ability.

There remains a need, however, for golf ball constructions that allow differing properties
to be achieved. One such novel construction with no past commercial success is a golf ball
having a hollow core – meaning the innermost portion of the core is hollow surrounded by a
25 ‘shell layer’ and one or more core and cover layers. While, in the past, many commercially-
available golf balls have been constructed with non-solid centers, such as liquid centers, very few
golf balls having hollow centers have ever been constructed.

While the patent literature references, mostly in a cursory manner, a hollow core as a
suitable general alternative construction, very few are actually directed to a hollow core golf ball.
30 For example, U.S. Patent No. 6,315,683 is generally directed to an over-sized (greater than 1.70
inches) hollow solid golf ball where the hollow core is contained in a thermoset rubber layer and

covered with a single ionomer cover. More recently, U.S. Patent No. 8,262,508 generally describes a golf ball having a hollow center, a mid-layer, an inner cover, and an outer cover. The hollow center and mid-layer are both formed from a thermoset rubber composition, and a conventional 'positive hardness gradient' (layer hardness gets softer in the direction of the interior of the layer). The hollow 'space' has a diameter of 0.08 to 0.5 inches and the core layer has a low surface hardness of 25 to 55 Shore C. The golf ball is covered by a harder ionomer outer cover and a softer ionomer inner cover.

The inventive golf ball, however, has a hollow core surrounded by a thermoset 'shell layer', an additional thermoplastic core layers, optionally, one or more thermoset or thermoplastic intermediate layers, and one or more cover layers. Combining the hollow core construction with variations in the hardness gradients of the adjoining thermoplastic and/or thermoset core layers solves many of the problems associated with previous attempts at hollow core constructions.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a golf ball including a hollow core. The golf ball includes a spherical inner core shell layer formed from a first thermoset rubber composition, the shell layer having an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define the hollow center. A thermoplastic outer core layer is disposed about the shell layer. An optional inner cover layer is disposed about the outer core layer. In one embodiment, the inner cover includes an ionomeric material and has a first hardness. Preferably, an outer cover layer is formed about the optional inner cover layer and includes a polyurea or, preferably, a polyurethane. The outer cover layer preferably has a hardness that is less than the hardness of the optional inner cover layer.

The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches. The shell layer has a surface hardness greater than its inner surface hardness by about 3 to 25 Shore C to define a hardness gradient. The thermoplastic outer core layer has a second hardness gradient. Preferably, the shell layer has a surface hardness greater than about 55 Shore C. In one embodiment, the spherical inner core shell layer has a coefficient of restitution less than about 0.700 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s. Preferably, the outer core layer has a coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the

coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, of the inner core shell layer by 10-50%.

In one embodiment, the second hardness gradient is about 0 Shore C. In an alternative embodiment, the second hardness gradient is a negative hardness gradient of about 1 to 10 Shore C. In still another embodiment, the second hardness gradient is a positive hardness gradient of about 1 to 10 Shore C. The inner cover has a hardness of greater than about 60 Shore D and the outer cover layer has a hardness of less than about 60 Shore D. Alternatively, the golf ball has a first volume and the hollow center has a second volume that is about 2% to 30% of the first volume.

The present invention is also directed to a golf ball including a hollow core, the golf ball including a spherical inner core shell layer formed from a first thermoset rubber composition, the shell layer having an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define the hollow center. A thermoplastic outer core layer is formed over the shell layer. A thermoplastic intermediate core layer is formed between the shell layer and the outer core layer. An optional inner cover layer is disposed about the outer core layer, the inner cover comprising an ionomeric material and having a first hardness. An outer cover layer is preferably disposed about the inner cover layer, and includes a polyurea or a polyurethane and having a second hardness less than the first. The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, the shell layer has a surface hardness greater than an inner surface hardness by about 3 to 25 Shore C to define a first hardness gradient, and the thermoplastic outer core layer or the thermoplastic intermediate core layer has a second hardness gradient.

In one embodiment, the second hardness gradient is about 0 Shore C. In an alternative embodiment, the second hardness gradient is a negative hardness gradient of about 1 to 10 Shore C. In still another embodiment, the second hardness gradient is a positive hardness gradient of about 1 to 10 Shore C.

The present invention is further directed to a golf ball comprising a hollow core, the golf ball comprising a spherical inner core shell layer formed from a first thermoset rubber composition, the shell layer having an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define the hollow center. A thermoplastic outer core layer is formed over the shell layer. A thermoset intermediate core layer is disposed between the shell layer and the outer core layer, the intermediate core layer comprising a second thermoset rubber composition the same as or

different from the first. An inner cover layer is optionally disposed about the outer core layer, the inner cover comprising an ionomeric material and having a hardness greater than about 60 Shore D. An outer cover layer is disposed over the core or optional inner cover layer, the outer cover including a polyurea or a polyurethane and having a hardness less than about 60 Shore D.

5 The hollow center has a diameter of about 0.51 to 1.1 inches, the shell layer has a surface hardness greater than an inner surface hardness by about 3 to 25 Shore C to define a first hardness gradient, the thermoplastic outer core layer has a second hardness gradient, and the thermoset intermediate core layer has a third hardness gradient different from the first or second hardness gradients.

10 In one embodiment, the shell layer has a surface hardness greater than about 55 Shore C. Alternatively, the spherical inner core shell layer has a coefficient of restitution less than about 0.700 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s. The outer core layer may also have a coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, of the inner core shell
15 layer by 10-50%.

In one embodiment, the second hardness gradient is about 0 Shore C. In an alternative embodiment, the second hardness gradient is a negative hardness gradient of about 3 to 25 Shore C. In still another embodiment, the second hardness gradient is a positive hardness gradient of about 3 to 25 Shore C. In a preferred embodiment, the golf ball has a first volume
20 and the hollow center has a second volume that is about 2% to 30% of the first volume.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIGURE 1a is a plot of Shore C hardness versus distance from the center for one embodiment of a thermoset (TS)/thermoplastic (TP) hollow core golf ball;

25 FIGURE 1b is a plot of Shore C hardness versus distance from the center for a second embodiment of a thermoset (TS)/thermoplastic (TP) hollow core golf ball;

FIGURE 2a is a plot of Shore C hardness versus distance from the center for one embodiment of a thermoplastic (TP)/thermoset (TS) hollow core golf ball;

30 FIGURE 2b is a plot of Shore C hardness versus distance from the center for a second embodiment of a thermoplastic (TP)/thermoset (TS) hollow core golf ball;

FIGURE 3a is a plot of Shore C hardness versus distance from the center of the hollow core for one embodiment of a thermoplastic (TP)/thermoset (TP) hollow core golf ball; and

FIGURE 3b is a plot of Shore C hardness versus distance from the center of the hollow core for a second embodiment of a thermoplastic (TP)/thermoset (TP) hollow core golf ball.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The golf balls of the present invention may include multi-layer golf balls, such as one having a core and a cover surrounding the core, but are preferably formed from a core having a hollow core and at least one outer core layer, an inner cover layer, and an outer cover layer. Any of the core or cover layers may include more than one layer. The cover layer of the golf ball may be a single layer or formed of a plurality of layers, such as an inner cover layer and an outer cover layer.

The hollow core is formed of a thermoset 'shell layer' that contains a spherical hollow portion in its interior. In a preferred embodiment, the golf ball includes the thermoset hollow core and at least two outer core layers, where the shell layer is formed from a thermoset material, an outer core layer is formed from a thermoplastic material, and an intermediate core layer, disposed between the shell layer and the outer core layer, is formed from a thermoplastic material. In an alternative preferred embodiment, the golf ball includes the thermoset hollow core and at least two outer core layers, where the shell layer is formed from a thermoset material, an outer core layer is formed from a thermoplastic material, and an intermediate core layer, disposed between the shell layer and the outer core layer, is formed from a thermoset material.

The shell, outer core, or intermediate core layers may have either a conventional "hard-to-soft" hardness gradient (*i.e.*, the outermost surface/portion of the layer is harder than the innermost surface/portion), known as a "positive hardness gradient," or a "soft-to-hard" hardness gradient (*i.e.*, a "negative" hardness gradient) as measured radially-inward from the outer surface or portion of each component towards the innermost portion (*i.e.*, from the outer surface/portion towards the inner surface/portion of the shell and/or core layers). As used herein, the terms "negative" and "positive," with respect to hardness gradient, refer to the result of subtracting the hardness value at the innermost portion of the component being measured (*e.g.*, the inner surface

of a core layer) from the hardness value at the outer surface of the component being measured (e.g., the outer surface of an outer core layer). For example, if the outer surface of a core layer has a lower hardness value than at the inner surface, the hardness gradient will be deemed a “negative” gradient (a smaller number – a larger number = a negative number), although the magnitude may be disclosed in the application as the absolute value of the subtraction result in combination with the designation ‘negative’).

The thermoplastic shell, intermediate core layers, and outer core layers of the invention may have ‘positive hardness gradients’ or ‘negative hardness gradients’, as described above.

Alternatively, the TP layers may have a ‘zero hardness gradient’, defined herein to include a 0 Shore C hardness gradient ± 2 Shore C. The TP layer ‘positive hardness gradient’ or ‘negative hardness gradient’ may be from about 0 Shore C to about 10 Shore C, more preferably about 2 Shore C to about 8 Shore C, and most preferably about 3 Shore C to about 5 Shore C.

The thermoset shell, intermediate core layers, and outer core layers of the invention may have ‘positive hardness gradients’ or ‘negative hardness gradients’, as described above.

Alternatively, the TS layers may have a ‘zero hardness gradient’, defined herein to include a 0 Shore C hardness gradient ± 2 Shore C. The TS layer ‘positive hardness gradient’ or ‘negative hardness gradient’ may be from about 1 Shore C to about 30 Shore C, preferably about 2 Shore C to about 27 Shore C, more preferably about 5 Shore C to about 25 Shore C, and most preferably about 10 to 20 Shore C. Other suitable TS ‘positive hardness gradient’ or ‘negative hardness gradient’ core layers can be found in U.S. Patent Nos. 7,537,529 and 7,537,530, the disclosures of which are incorporated herein, in their entirety, by reference thereto.

A variety of the above TS and TP hardness gradient layers are envisioned and both ‘positive hardness gradients’ and/or ‘negative hardness gradients’ may be combined to form the hollow cores of the invention having various layers of this nature.

The surface hardness of the shell or core layers is obtained from the average of a number of measurements taken from opposing hemispheres of the particular layer, taking care to avoid making measurements on the parting line or any surface defects, such as holes or protrusions. Hardness measurements are made pursuant to ASTM D-2240 “Indentation Hardness of Rubber and Plastic by Means of a Durometer.” Because of the curved surface of the hollow core or core layers, care must be taken to insure that they are 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 1 second after the maximum reading is obtained. The digital durometer must be attached to, and its foot made parallel to, the base of an automatic stand, such that the weight on the durometer and attack rate conform to ASTM D-2240.

5 To prepare the hollow core for hardness and hardness gradient measurements, the core (shell layer or with one or two core layers) is gently pressed into a hemispherical holder having an internal diameter approximately slightly smaller than the diameter of the core, such that the core is held in place in the hemispherical portion of the holder while concurrently leaving the geometric central plane of the core exposed. The core is secured in the holder by friction, such
10 that it will not move during the cutting and grinding steps, but the friction is not so excessive that distortion of the natural shape of the core would result. The core is secured such that the parting line of the core is roughly parallel to the top of the holder. The diameter of the core is measured 90° to this orientation prior to securing. A measurement is also made from the bottom of the holder to the top of the core to provide a reference point for future calculations. A rough cut,
15 made slightly above the exposed geometric center of the core using a band saw or other appropriate cutting tool, making sure that the core does not move in the holder during this step. The remainder of the core, still in the holder, is secured to the base plate of a surface grinding machine. The exposed 'rough' core surface is ground to a smooth, flat surface, revealing the hollow center of the core, which can be verified by measuring the height of the bottom of the
20 holder to the exposed surface of the core, making sure that exactly half of the original height of the core, as measured above, has been removed to within ± 0.004 inches.

 Leaving the core in the holder, the center of the core is found with a center square and carefully marked and the hardness is measured at the center mark. Hardness measurements at any distance from the center of the core may be measured by drawing a line radially outward
25 from the center mark, and measuring and marking the distance from the center, typically in 1- or 2-mm increments. All hardness measurements performed on the plane passing through the hollow center are performed while the core is still in the holder and without having disturbed its orientation, such that the test surface is constantly parallel to the bottom of the holder. The hardness difference from any predetermined location on the core is calculated as the average
30 surface hardness minus the hardness at the appropriate reference point.

One or more of the shell layer and/or core layers may be formed from a composition including at least one thermoset base rubber, such as a polybutadiene rubber, cured with at least one peroxide and at least one reactive co-agent, which can be a metal salt of an unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid or methacrylic acid, a non-metallic coagent, or mixtures thereof. Preferably, a suitable antioxidant is included in the composition. An optional 'soft and fast agent' (sometimes called a *cis-to-trans* catalyst), such as an organosulfur or metal-containing organosulfur or thiol compound, can also be included in the core formulation. Other ingredients that are known to those skilled in the art may be used, and are understood to include, but not be limited to, density-adjusting fillers, process aides, plasticizers, blowing or foaming agents, sulfur accelerators, and/or non-peroxide radical sources.

The base thermoset rubber, which can be blended with other rubbers and polymers, typically includes a natural or synthetic rubber. A preferred base rubber is 1,4-polybutadiene having a *cis* structure of at least 40%, preferably greater than 80%, and more preferably greater than 90%.

Examples of desirable polybutadiene rubbers include BUNA® CB22 and BUNA® CB23, CB1221, CB1220, CB24, and CB21, commercially-available from LANXESS Corporation; UBEPOL® 360L and UBEPOL® 150L and UBEPOL-BR rubbers, commercially available from UBE Industries, Ltd. of Tokyo, Japan; KINEX® 7245, KINEX® 7265, and BUDENE 1207 and 1208, commercially available from Goodyear of Akron, OH; SE BR-1220; Europrene® NEOCIS® BR 40 and BR 60, commercially available from Polimeri Europa; and BR 01, BR 730, BR 735, BR 11, and BR 51, commercially available from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd; PETROFLEX® BRNd-40; and KARBOCHEM® ND40, ND45, and ND60, commercially available from Karbochem.

From the Lanxess Corporation, most preferred are the Nd- and Co-catalyzed grades, but all of the following may be used.: BUNA CB 21; BUNA CB 22; BUNA CB 23; BUNA CB 24; BUNA CB 25; BUNA CB 29 MES; BUNA CB Nd 40; BUNA CB Nd 40 H; BUNA CB Nd 60; BUNA CB 55 NF; BUNA CB 60; BUNA CB 45 B; BUNA CB 55 B; BUNA CB 55 H; BUNA CB 55 L; BUNA CB 70 B; BUNA CB 1220; BUNA CB 1221; BUNA CB 1203; BUNA CB 45. Additionally, numerous suitable rubbers are available from JSR (Japan Synthetic Rubber), UBEPOL sold by Ube Industries Inc, Japan, BST sold by BST Elastomers, Thailand; IPCL sold

by Indian Petrochemicals Ltd, India; NITSU sold by Karbochem or Karbochem Ltd of South Africa; PETROFLEX of Brazil; LG of Korea; and Kuhmo Petrochemical of Korea.

The base rubber may also comprise high or medium Mooney viscosity rubber, or blends thereof. A “Mooney” unit is a unit used to measure the plasticity of raw or unvulcanized rubber and is defined according to ASTM D-1646. The Mooney viscosity range is preferably greater than about 40, more preferably in the range from about 40 to 60 and most preferably in the range from about 40 to 52.

Commercial sources of suitable polybutadienes include Bayer AG CB23 (Nd-catalyzed), which has a Mooney viscosity of around 50 and is a highly linear polybutadiene, and CB1221 (Co-catalyzed). If desired, the polybutadiene can also be mixed with other elastomers known in the art, such as other polybutadiene rubbers, natural rubber, styrene butadiene rubber, and/or isoprene rubber in order to further modify the properties of the core. When a mixture of elastomers is used, the amounts of other constituents in the core composition are typically based on 100 parts by weight of the total elastomer mixture.

In one preferred embodiment, the base rubber comprises a Nd-catalyzed polybutadiene, a rare earth-catalyzed polybutadiene rubber, or blends thereof. If desired, the polybutadiene can also be mixed with other elastomers known in the art such as natural rubber, polyisoprene rubber and/or styrene-butadiene rubber in order to modify the properties of the core. Other suitable base rubbers include thermosetting materials such as, ethylene propylene diene monomer rubber, ethylene propylene rubber, butyl rubber, halobutyl rubber, hydrogenated nitrile butadiene rubber, nitrile rubber, and silicone rubber.

Suitable peroxide initiating agents include dicumyl peroxide; 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexane; 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne; 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane; 2,2'-bis(t-butylperoxy)-di-iso-propylbenzene; 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane; n-butyl 4,4-bis(t-butyl-peroxy)valerate; t-butyl perbenzoate; benzoyl peroxide; n-butyl 4,4'-bis(butylperoxy) valerate; di-t-butyl peroxide; or 2,5-di(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, lauryl peroxide, t-butyl hydroperoxide, α - α bis(t-butylperoxy) diisopropylbenzene, di(2-t-butyl-peroxyisopropyl)benzene, di-t-amyl peroxide, di-t-butyl peroxide. Preferably, the rubber composition includes from about 0.25 to about 5.0 parts by weight peroxide per 100 parts by weight rubber (phr), more preferably 0.5 phr to 3 phr, most preferably 0.5 phr to 1.5 phr. In a most preferred embodiment, the peroxide is present in an

amount of about 0.8 phr. These ranges of peroxide are given assuming the peroxide is 100% active, without accounting for any carrier that might be present. Because many commercially available peroxides are sold along with a carrier compound, the actual amount of active peroxide present must be calculated. Commercially-available peroxide initiating agents include DICUP™ family of dicumyl peroxides (including DICUP™ R, DICUP™ 40C and DICUP™ 40KE) available from Crompton (Geo Specialty Chemicals). Similar initiating agents are available from AkroChem, Lanxess, Flexsys/Harwick and R.T. Vanderbilt. Another commercially-available and preferred initiating agent is TRIGONOX™ 265-50B from Akzo Nobel, which is a mixture of 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane and di(2-t-butylperoxyisopropyl) benzene.

10 TRIGONOX™ peroxides are generally sold on a carrier compound.

Suitable reactive co-agents include, but are not limited to, metal salts of diacrylates, dimethacrylates, and monomethacrylates suitable for use in this invention include those wherein the metal is zinc, magnesium, calcium, barium, tin, aluminum, lithium, sodium, potassium, iron, zirconium, and bismuth. Zinc diacrylate (ZDA) is preferred, but the present invention is not limited thereto. ZDA provides golf balls with a high initial velocity. The ZDA can be of various grades of purity. For the purposes of this invention, the lower the quantity of zinc stearate present in the ZDA the higher the ZDA purity. ZDA containing less than about 10% zinc stearate is preferable. More preferable is ZDA containing about 4-8% zinc stearate. Suitable, commercially available zinc diacrylates include those from Sartomer Co. The preferred concentrations of ZDA that can be used are about 10 phr to about 40 phr, more preferably 20 phr to about 35 phr, most preferably 25 phr to about 35 phr. In a particularly preferred embodiment, the reactive co-agent is present in an amount of about 29 phr to about 31 phr.

Additional preferred co-agents that may be used alone or in combination with those mentioned above include, but are not limited to, trimethylolpropane trimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, and the like. It is understood by those skilled in the art, that in the case where these co-agents may be liquids at room temperature, it may be advantageous to disperse these compounds on a suitable carrier to promote ease of incorporation in the rubber mixture.

Antioxidants are compounds that inhibit or prevent the oxidative breakdown of elastomers, and/or inhibit or prevent reactions that are promoted by oxygen radicals. Some exemplary antioxidants that may be used in the present invention include, but are not limited to,

quinoline type antioxidants, amine type antioxidants, and phenolic type antioxidants. A preferred antioxidant is 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) available as VANOX® MBPC from R.T. Vanderbilt. Other polyphenolic antioxidants include VANOX® T, VANOX® L, VANOX® SKT, VANOX® SWP, VANOX® 13 and VANOX® 1290.

- 5 Suitable antioxidants include, but are not limited to, alkylene-bis-alkyl substituted cresols; substituted phenols; alkylene bisphenols; and alkylene trisphenols. The antioxidant is typically present in an amount of about 0.1 phr to 5 phr, preferably from about 0.1 phr to 2 phr, more preferably about 0.1 phr to 1 phr. In an alternative embodiment, the antioxidant should be present in an amount to ensure that the hardness gradient of the core layers is "negative."
- 10 Preferably, about 0.2 phr to 1 phr antioxidant is added to the core layer formulation, more preferably, about 0.3 to 0.8 phr, and most preferably 0.4 to 0.7 phr. Preferably, about 0.25 phr to 1.5 phr of peroxide as calculated at 100% active can be added to the core formulation, more preferably about 0.5 phr to 1.2 phr, and most preferably about 0.7 phr to 1.0 phr. The ZDA amount can be varied to suit the desired compression, spin and feel of the resulting golf ball.
- 15 The cure regime can have a temperature range from about 290°F to 350°F, more preferably about 300°F to 335°F, and the stock is held at that temperature for about 10 minutes to 30 minutes.

- The thermoset rubber compositions may also include an optional 'soft and fast agent'. As used herein, "soft and fast agent" means any compound or a blend thereof that that is capable
- 20 of making a core 1) be softer (lower compression) at constant COR or 2) have a higher COR at equal compression, or any combination thereof, when compared to a core equivalently prepared without a soft and fast agent. Preferably, the thermoset core layer compositions may contain about 0.05 phr to 10.0 phr soft and fast agent. In one embodiment, the soft and fast agent is present in an amount of about 0.05 phr to 3.0 phr, preferably about 0.05 phr to 2.0 phr, more
 - 25 preferably about 0.05 phr to 1.0 phr. In another embodiment, the soft and fast agent is present in an amount of about 2.0 phr to 5.0 phr, preferably about 2.35 phr to 4.0 phr, and more preferably about 2.35 phr to 3.0 phr. Suitable soft and fast agents include, but are not limited to, organosulfur or metal-containing organosulfur compounds, an organic sulfur compound, including mono, di, and polysulfides, a thiol, or mercapto compound, an inorganic sulfide
 - 30 compound, a Group VIA compound, or mixtures thereof. The soft and fast agent component may also be a blend of an organosulfur compound and an inorganic sulfide compound.

Fillers may be added to the thermoset rubber layer compositions typically include, but are not limited to, processing aids and/or compounds to affect rheological and mixing properties, density-modifying fillers, tear strength, or reinforcement fillers, and the like. Fillers include materials such as tungsten, zinc oxide, barium sulfate, silica, calcium carbonate, zinc carbonate, metals, metal oxides and salts, regrind (recycled core material typically ground to about 30 mesh particle size), high-Mooney-viscosity rubber regrind, *trans*-rubber regrind (recycled core material containing high *trans* isomer of polybutadiene), and the like. When *trans*-regrind is present, the amount of *trans* isomer is preferably between about 10% and 60%. The fillers are generally inorganic and suitable fillers include numerous metals or metal oxides, such as zinc oxide and tin oxide, as well as barium sulfate, zinc sulfate, calcium carbonate, barium carbonate, clay, tungsten, tungsten carbide, an array of silicas, and mixtures thereof. Fillers may also include various foaming agents or blowing agents which may be readily selected by one of ordinary skill in the art. Fillers may include polymeric, ceramic, metal, and glass microspheres may be solid or hollow, and filled or unfilled. Fillers may be added to one or more layers of the golf ball to modify the density thereof.

The thermoset rubber shell and/or core layers may optionally include at least one additive and/or filler. These materials are also suitable for inclusion in the thermoplastic layers of the present invention. Suitable additives and fillers include, but are not limited to, chemical blowing and foaming agents, optical brighteners, coloring agents, fluorescent agents, whitening agents, UV absorbers, light stabilizers, defoaming agents, processing aids, antioxidants, stabilizers, softening agents, fragrance components, plasticizers, impact modifiers, TiO₂, acid copolymer wax, surfactants, performance additives (*e.g.*, A-C performance additives, particularly A-C low molecular weight ionomers and copolymers, A-C oxidized polyethylenes, and A-C ethylene vinyl acetate waxes, commercially available from Honeywell International Inc.), fatty acid amides (*e.g.*, ethylene bis-stearamide and ethylene bis-oleamide), fatty acids and salts thereof (*e.g.*, stearic acid, oleic acid, zinc stearate, magnesium stearate, zinc oleate, and magnesium oleate), and fillers, such as zinc oxide, tin oxide, barium sulfate, zinc sulfate, calcium oxide, calcium carbonate, zinc carbonate, barium carbonate, tungsten, tungsten carbide, silica, lead silicate, regrind, clay, mica, talc, nano-fillers, carbon black, glass flake, milled glass, flock, fibers, and mixtures thereof. Suitable additives are more fully described in, U.S. Patent No. 7,041,721 which issued on May 9, 2006, the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

In a particular embodiment, the total amount of additive(s) and filler(s) present in the particle composition is 20 wt% or less, or 15 wt% or less, or 12 wt% or less, or 10 wt% or less, or 9 wt% or less, or 6 wt% or less, or 5 wt % or less, or 4 wt% or less, or 3 wt% or less, or within a range having a lower limit of 0 or 2 or 3 or 5 wt%, based on the total weight of the particle composition, and an upper limit of 9 or 10 or 12 or 15 or 20 wt%, based on the total weight of the particle composition. In a particular aspect of this embodiment, the particle composition includes fillers selected from carbon black, micro- and nano-scale clays and organoclays, including (*e.g.*, CLOISITE and NANOFIL nanoclays, commercially available from Southern Clay Products, Inc.; NANOMAX and NANOMER nanoclays, commercially available from Nanocor, Inc., and PERKALITE nanoclays, commercially available from Akzo Nobel Polymer Chemicals), micro- and nano-scale talcs (*e.g.*, LUZENAC HAR high aspect ratio talcs, commercially available from Luzenac America, Inc.), glass (*e.g.*, glass flake, milled glass, microglass, and glass fibers), micro- and nano-scale mica and mica-based pigments (*e.g.*, IRIODIN pearl luster pigments, commercially available from The Merck Group), and combinations thereof. Particularly suitable combinations of fillers include, but are not limited to, micro-scale fillers combined with nano-scale fillers, and organic fillers with inorganic fillers.

For the thermoset rubber layers of the invention, the fillers and/or additives are present in an amount of about 50 wt% or less, preferably 30 wt% or less, more preferably 20 wt% or less, and most preferably 15 wt% or less, based on the total weight of the composition. Alternatively, for the thermoplastic layers of the invention, the fillers and/or additives are present in an amount of about 10 wt% or less, more preferably 6 wt% or less, and most preferably 3 wt% or less, based on the total weight of the composition.

The particle composition optionally includes one or more melt flow modifiers. Suitable melt flow modifiers include materials which increase the melt flow of the composition, as measured using ASTM D-1238, condition E, at 190°C, using a 2160-g weight. Examples of suitable melt flow modifiers include, but are not limited to, fatty acids and fatty acid salts, including, but not limited to, those disclosed in U.S. Patent No. 5,306,760, the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference; fatty amides and salts thereof; polyhydric alcohols, including, but not limited to, those disclosed in U.S. Patent Nos. 7,365,128 and 8,163,823, the entire disclosures of which are hereby incorporated herein by reference; polylactic acids, including, but not limited to, those disclosed in U.S. Patent No. 7,642,319, the

disclosure of which is hereby incorporated herein by reference; and the modifiers disclosed in U.S. Patent No. 8,163,823 and U.S. Patent Application Publication No. 2009/0203469, the disclosures of which are hereby incorporated herein by reference. Flow enhancing additives also include, but are not limited to, montanic acids, esters of montanic acids and salts thereof, bis-

5 stearoylethylenediamine, mono- and polyalcohol esters such as pentaerythritol tetrastearate, zwitterionic compounds, and metallocene-catalyzed polyethylene and polypropylene wax, including maleic anhydride modified versions thereof, amide waxes and alkylene diamides such as bistearamides. Particularly suitable fatty amides include, but are not limited to, saturated fatty acid monoamides (*e.g.*, lauramide, palmitamide, arachidamide behenamide, stearamide, and

10 12-hydroxy stearamide); unsaturated fatty acid monoamides (*e.g.*, oleamide, erucamide, and ricinoleamide); N-substituted fatty acid amides (*e.g.*, N-stearyl stearamide, N-behenyl behenamide, N-stearyl behenamide, N-behenyl stearamide, N-oleyl oleamide, N-oleyl stearamide, N-stearyl oleamide, N- stearyl erucamide, erucyl erucamide, and erucyl stearamide, N-oleyl palmitamide, methylol amide (more preferably, methylol stearamide, methylol

15 behenamide); saturated fatty acid bis-amides (*e.g.*, methylene bis-stearamide, ethylene bis-stearamide, ethylene bis-isostearamide, ethylene bis-hydroxystearamide, ethylene bis-behenamide, hexamethylene bis-stearamide, hexamethylene bis-behenamide, hexamethylene bis-hydroxystearamide, N,N'-distearyl adipamide, and N,N'-distearyl sebacamide); unsaturated fatty acid bis-amides (*e.g.*, ethylene bis-oleamide, hexamethylene bis-oleamide, N,N'-dioleyl

20 adipamide, N,N'-dioleyl sebacamide); and saturated and unsaturated fatty acid tetra amides, stearyl erucamide, ethylene bis stearamide and ethylene bis oleamide. Suitable examples of commercially available fatty amides include, but are not limited to, KEMAMIDE fatty acids, such as KEMAMIDE B (behenamide/arachidamide), KEMAMIDE W40 (N,N'-ethylenebisstearamide), KEMAMIDE P181 (oleyl palmitamide), KEMAMIDE S (stearamide),

25 KEMAMIDE U (oleamide), KEMAMIDE E (erucamide), KEMAMIDE O (oleamide), KEMAMIDE W45 (N,N'-ethylenebisstearamide), KENAMIDE W20 (N,N'-ethylenebisoleamide), KEMAMIDE E180 (stearyl erucamide), KEMAMIDE E221 (erucyl erucamide), KEMAMIDE S180 (stearyl stearamide), KEMAMIDE S221 (erucyl stearamide), commercially available from Chemtura Corporation; and CRODAMIDE fatty amides, such as

30 CRODAMIDE OR (oleamide), CRODAMIDE ER (erucamide), CRODAMIDE SR (stearamide),

CRODAMIDE BR (behenamide), CRODAMIDE 203 (oleyl palmitamide), and CRODAMIDE 212 (stearyl erucamide), commercially available from Croda Universal Ltd.

The shell layer, and intermediate and outer core layers of the hollow golf ball may also be formed from thermoplastic materials such as ionomeric polymers, and highly- and fully-
5 neutralized ionomers (HNP). Acid moieties of the HNP's, typically ethylene-based ionomers, are preferably neutralized greater than about 80%, more preferably greater than about 90%, and most preferably about 100%. The HNP's can be also be blended with a second polymer component, which, if containing an acid group, may be neutralized in a conventional manner, by the organic fatty acids of the present invention, or both. The second polymer component, which
10 may be partially- or fully-neutralized, preferably comprises ionomeric copolymers and terpolymers, ionomer precursors, thermoplastics, polyamides, polycarbonates, polyesters, polyurethanes, polyureas, thermoplastic elastomers, polybutadiene rubber, balata, metallocene-catalyzed polymers (grafted and non-grafted), single-site polymers, high-crystalline acid polymers, cationic ionomers, and the like. HNP polymers typically have a material hardness of
15 between about 20 and about 80 Shore D, and a flexural modulus of between about 3,000 psi and about 200,000 psi.

Preferably, the HNP's are ionomers and/or their acid precursors that are preferably neutralized, either fully or partially, with organic acid copolymers or the salts thereof. The acid
20 copolymers are preferably α -olefin, such as ethylene, C_{3-8} α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, such as acrylic and methacrylic acid, copolymers. They may optionally contain a softening monomer, such as alkyl acrylate and alkyl methacrylate, wherein the alkyl groups have from 1 to 8 carbon atoms.

The acid copolymers can be described as E/X/Y copolymers where E is ethylene, X is an α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, and Y is a softening comonomer. In a preferred
25 embodiment, X is acrylic or methacrylic acid and Y is a C_{1-8} alkyl acrylate or methacrylate ester. X is preferably present in an amount from about 1 to about 35 weight percent of the polymer, more preferably from about 5 to about 30 weight percent of the polymer, and most preferably from about 10 to about 20 weight percent of the polymer. Y is preferably present in an amount from about 0 to about 50 weight percent of the polymer, more preferably from about 5 to about
30 25 weight percent of the polymer, and most preferably from about 10 to about 20 weight percent of the polymer.

Specific acid-containing ethylene copolymers include, but are not limited to, ethylene/acrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/iso-butyl acrylate, ethylene/acrylic acid/iso-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/n-butyl methacrylate, ethylene/acrylic acid/methyl methacrylate, 5 ethylene/acrylic acid/methyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl methacrylate, and ethylene/acrylic acid/n-butyl methacrylate. Preferred acid-containing ethylene copolymers include, ethylene/methacrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/acrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate, ethylene/acrylic acid/ethyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/ethyl acrylate, and 10 ethylene/acrylic acid/methyl acrylate copolymers. The most preferred acid-containing ethylene copolymers are, ethylene/(meth) acrylic acid/n-butyl, acrylate, ethylene/(meth)acrylic acid/ethyl acrylate, and ethylene/(meth) acrylic acid/methyl acrylate copolymers.

Ionomers are typically neutralized with a metal cation, such as Li, Na, Mg, K, Ca, or Zn. It has been found that by adding sufficient organic acid or salt of organic acid, along with a 15 suitable base, to the acid copolymer or ionomer, however, the ionomer can be neutralized, without losing processability, to a level much greater than for a metal cation. Preferably, the acid moieties are neutralized greater than about 80%, preferably from 90-100%, most preferably 100% without losing processability. This accomplished by melt-blending an ethylene α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer, for example, with an organic acid or a salt 20 of organic acid, and adding a sufficient amount of a cation source to increase the level of neutralization of all the acid moieties (including those in the acid copolymer and in the organic acid) to greater than 90%, (preferably greater than 100%).

The organic acids are typically aliphatic, mono- or multi-functional (saturated, unsaturated, or multi-unsaturated) organic acids. Salts of these organic acids may also be 25 employed. The salts of organic acids of the present invention include the salts of barium, lithium, sodium, zinc, bismuth, chromium, cobalt, copper, potassium, strontium, titanium, tungsten, magnesium, cesium, iron, nickel, silver, aluminum, tin, or calcium, salts of fatty acids, particularly stearic, behenic, erucic, oleic, linoelic or dimerized derivatives thereof. It is preferred that the organic acids and salts of the present invention be relatively non-migratory 30 (they do not bloom to the surface of the polymer under ambient temperatures) and non-volatile (they do not volatilize at temperatures required for melt-blending).

The ionomers of the invention may also be more conventional ionomers, *i.e.*, partially-neutralized with metal cations. The acid moiety in the acid copolymer is neutralized about 1 to about 90%, preferably at least about 20 to about 75%, and more preferably at least about 40 to about 70%, to form an ionomer, by a cation such as lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, aluminum, or a mixture thereof.

Preferred thermoplastic materials are disclosed in U.S. Patent No. 7,591,742, the disclosure of which is incorporated herein in its entirety by reference thereto.

Thermoplastic elastomers (TPE) may also be used for the thermoplastic shell or core layers and/or to modify the properties of the shell and/or core layers, or the uncured rubber core layer stock by blending with the base thermoset rubber. These TPEs include natural or synthetic balata, or high trans-polyisoprene, high trans-polybutadiene, or any styrenic block copolymer, such as styrene ethylene butadiene styrene, styrene-isoprene-styrene, *etc.*, a metallocene or other single-site catalyzed polyolefin such as ethylene-octene, or ethylene-butene, or thermoplastic polyurethanes (TPU), including copolymers, *e.g.* with silicone. Other suitable TPEs for blending with the thermoset rubbers of the present invention include PEBAX®, which is believed to comprise polyether amide copolymers, HYTREL®, which is believed to comprise polyether ester copolymers, thermoplastic urethane, and KRATON®, which is believed to comprise styrenic block copolymers elastomers. Any of the TPEs or TPUs above may also contain functionality suitable for grafting, including maleic acid or maleic anhydride.

Additional polymers may also optionally be incorporated into the base rubber for the shell and core layers. Examples include, but are not limited to, thermoset elastomers such as core regrind, thermoplastic vulcanizate, copolymeric ionomer, terpolymeric ionomer, polycarbonate, polyamide, copolymeric polyamide, polyesters, polyvinyl alcohols, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, polyarylate, polyacrylate, polyphenylene ether, impact-modified polyphenylene ether, high impact polystyrene, diallyl phthalate polymer, styrene-acrylonitrile polymer (SAN) (including olefin-modified SAN and acrylonitrile-styrene-acrylonitrile polymer), styrene-maleic anhydride copolymer, styrenic copolymer, functionalized styrenic copolymer, functionalized styrenic terpolymer, styrenic terpolymer, cellulose polymer, liquid crystal polymer, ethylene-vinyl acetate copolymers, polyurea, and polysiloxane or any metallocene-catalyzed polymers of these species.

Suitable polyamides for use as an additional polymeric material in compositions within the scope of the present invention 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, 5 tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, or decamethylenediamine, 1,4-cyclohexanediamine, or m-xylylenediamine; (2) a ring-opening polymerization of cyclic lactam, such as ϵ -caprolactam or Ω -laurolactam; (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 10 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.

The hollow interior of the shell layer has a diameter of about 0.1 inches to about 1.1 inches, preferably about 0.2 inches to about 0.9 inches, more preferably about 0.25 inches to 15 about 0.75 inches, and most preferably about 0.3 inches to about 0.5 inches. In one preferred embodiment, the hollow interior of the shell layer has a diameter of greater than 0.5 inches. The shell layer has a thickness that ranges from 0.01 inches to about 0.4 inches. When the shell layer is desired to be relatively thick, the shell layer thickness is about 0.125 inches to about 0.375 inches, preferably about 0.2 inches to about 0.3125 inches, more preferably about 0.25 inches to 20 about 0.3 inches, and most preferably about 0.26 inches to about 0.275 inches. When the shell layer is desired to be relatively thin, the shell layer thickness is about 0.01 inches to about 0.1 inches, preferably about 0.02 inches to about 0.075 inches, more preferably about 0.025 inches to about 0.04 inches, and most preferably about 0.03 inches to about 0.035 inches. When the shell layer is relatively thin and formed from a thermoplastic material, the TP material is preferably 25 selected to be somewhat heat resistant (or blended with a heat resistant TP material) to avoid melting of the layer by subsequent molding of additional core and/or cover layers.

With the dimensions of the hollow interior in mind, the hollow cores (shell layer, shell layer and outer core layer(s)) of the invention preferably have an outer diameter of about 0.75 inches to about 1.58 inches, preferably about 1.0 inches to about 1.57 inches, more preferably 30 about 1.3 inches to about 1.56 inches, and most preferably about 1.4 inches to about 1.55 inches. In preferred embodiments, the shell layer has an outer diameter of about 0.75 inches, 1.0 inches,

1.20 inches, or 1.30 inches, with a most preferred outer diameter being 0.75 inches or 1.0 inches. In an alternative embodiment, the outer core layer should have an outer diameter (the entire hollow core, shell layer plus outer core layer) of about 1.30 inches to about 1.62 inches, preferably 1.4 inches to about 1.6 inches, and more preferably about 1.5 inches to about 1.59 inches. In preferred embodiments, the outer core layer has an outer diameter of about 1.51 inches, 1.53 inches, or most preferably 1.550 inches.

The inner and outer cover layers preferably have a thickness of about 0.010 to 0.080 inches, more preferably about 0.015 to 0.060 inches, and most preferably about 0.020 to 0.040 inches. Alternatively, the inner and outer cover layers have a thickness of about 0.015 inches to about 0.055 inches, more preferably about 0.02 inches to about 0.04 inches, and most preferably about 0.025 inches to about 0.035 inches. The inner cover layer, if present, preferably has a hardness of about 60 Shore D or greater, more preferably about 65 Shore D or greater, and most preferably about 70 Shore D or greater. The inner cover layer is preferably harder than the outer cover layer although in one embodiment the outer cover layer is harder than the inner cover layer. The outer cover layer preferably has a hardness of about 60 Shore D or less, more preferably about 55 Shore D or less, and most preferably about 50 Shore D or less.

Formation of the shell and outer core layers of the invention may be accomplished in a variety of ways, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 5,480,155; 6,315,683, and 8,262,508, the disclosures of which are incorporated herein, in their entirety, by reference thereto.

In a preferred embodiment, the inventive golf ball includes the hollow core. As discussed above, the hollow core includes a spherical inner core shell layer formed from a first thermoset rubber composition. The shell layer has an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define the hollow center or interior. In this embodiment, a single thermoplastic outer core layer is disposed about the shell layer to complete the hollow core. A single cover or, preferably, an inner cover layer is formed around the outer core layer. When an inner cover layer is present, an outer cover layer is formed over the inner cover layer. Most preferably, the inner cover is formed from an ionomeric material and the outer cover layer is formed from a polyurethane material, and the outer cover layer has a hardness that is less than that of the inner cover layer. Preferably, the inner cover has a hardness of greater than about 60 Shore D and the outer cover layer has a hardness of less than about 60 Shore D.

The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, preferably about 0.25 to 1.0

inches, more preferably about 0.25 to 0.75 inches, and most preferably about 0.3 to 0.5 inches. In this embodiment, the shell layer has a surface hardness that is greater than its inner surface hardness by about 3 to 25 Shore C to define a first hardness gradient.

The thermoplastic outer core layer has a second hardness gradient. The shell layer has a surface hardness greater than about 55 Shore C. The spherical inner core shell layer has a coefficient of restitution (COR) less than about 0.750 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s. Preferably, the COR is less than about 0.700, more preferably about 0.500 to 0.700, and most preferably about 0.600 to 0.700. The overall core (the combination of the hollow core and any outer core layers) has a COR, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the COR of the inner core shell layer by greater than about 5%, more preferably about 10 to 50%, and most preferably about 15 to 30%.

In an alternative embodiment, the hardness gradient of the thermoplastic outer core layer has a 'zero hardness gradient'. The zero hardness gradient is typically about 0 Shore C (defined herein as ± 2 Shore C). The hardness gradient of the thermoplastic outer core layer may also have a 'negative hardness gradient', preferably about 1 to 10 Shore C, more preferably about 2 to 8 Shore C, and most preferably about 2 to 5 Shore C. The hardness gradient of the thermoplastic outer core layer may also have a 'positive hardness gradient', preferably about 1 to 10 Shore C, more preferably about 2 to 8 Shore C, and most preferably about 2 to 5 Shore C.

The golf ball has a first volume and the hollow center has a second volume. The volume of the hollow center is about 2% to 30% of the golf ball volume, more preferably about 5% to 25% of the golf ball volume, and most preferably about 10% to 20% of the golf ball volume.

Referring to FIGS. 1a and 1b, two different embodiments of the TS/TP hollow core golf ball are disclosed. FIG. 1a depicts a hardness profile for a golf ball having a hollow core, an ionomer inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoset shell layer has a thickness of about 0.375 inches and an outer diameter of about 1.0 inches, and the spherical hollow interior has a diameter of about 0.25 inches. The thermoset shell layer has a 'positive hardness gradient' of about 12 across its thickness. The thermoplastic HNP outer core layer has a thickness of about 0.275 inches and an outer diameter of about 1.55 inches. The thermoplastic HNP outer core layer has a 'zero hardness gradient' across its thickness. The inner cover layer has a thickness of about 0.035 inches and the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches. FIG. 1b depicts a hardness profile for another golf ball having a hollow core, an ionomer

inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoset shell layer has a thickness of about 0.3125 inches and an outer diameter of about 0.75 inches, and the spherical hollow interior has a diameter of about 0.125 inches. The thermoset shell layer has a 'positive hardness gradient' of about 12 across its thickness. The thermoplastic HNP outer core layer has a thickness of about 0.39 inches and an outer diameter of about 1.53 inches. The thermoplastic HNP outer core layer has a 'zero hardness gradient' across its thickness. The inner cover layer has a thickness of about 0.045 inches and the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches.

In another embodiment of the invention, the hollow core further includes a thermoplastic intermediate core layer disposed between the shell layer and the thermoplastic outer core layer. In still another embodiment, the hollow core further includes a thermoset intermediate core layer disposed between the shell layer and the outer core layer. The intermediate core layer is formed from a thermoset rubber composition which can be the same or different from the thermoset rubber composition used to form the shell layer. Preferably, the hollow center has a diameter of about 0.51 to 1.1 inches and the shell layer has a surface hardness greater than about 55 Shore C.

The golf ball of the present invention includes a hollow core which is formed from a shell layer that contains a spherical hollow portion in its interior. The spherical inner core shell layer is formed from a thermoplastic composition, preferably a conventional ionomer or a fully-neutralized ionomer. The shell layer has an outer surface, an inner surface, and an inner diameter that define the dimensions of the hollow center. A single thermoset outer core layer is formed over the shell layer and includes a thermoset rubber composition. The combination of the thermoplastic shell layer and the thermoset outer core layer results in a TP/TS hollow core. Typically, an inner cover layer and an outer cover layer are formed over the thermoset outer core layer. In a preferred embodiment, the inner cover includes an ionomeric material and the outer cover includes a polyurea or, more preferably, a polyurethane. The outer cover may be harder than the inner cover layer but is preferably softer than the inner cover layer.

The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, preferably about 0.25 to 1.0 inches, more preferably about 0.25 to 0.75 inches, and most preferably about 0.3 to 0.5 inches. The surface hardness of the thermoplastic shell layer is preferably greater than the hardness of the inner surface of the shell layer by about 1 to 5 Shore C to define a first hardness gradient. The thermoset outer core layer has a second hardness gradient, which is greater than the hardness

gradient of the thermoplastic shell layer. In an alternative embodiment, the hardness gradient of the thermoset outer core layer has a 'zero hardness gradient'. The zero hardness gradient is typically about 0 Shore C (defined herein as ± 2 Shore C). The hardness gradient of the thermoset outer core layer may also have a 'negative hardness gradient', preferably about 3 to 25 Shore C, more preferably about 5 to 20 Shore C, and most preferably about 8 to 15 Shore C. The hardness gradient of the thermoset outer core layer may also have a 'positive hardness gradient', preferably about 3 to 25 Shore C, more preferably about 5 to 20 Shore C, and most preferably about 8 to 15 Shore C.

Referring to FIGS. 2a and 2b, two different embodiments of the TP/TS hollow core golf ball are disclosed. FIG. 2a depicts a hardness profile for a golf ball having a hollow core, an ionomer inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoplastic shell layer has a thickness of about 0.375 inches and an outer diameter of about 1.0 inches, and the spherical hollow interior has a diameter of about 0.25 inches. The thermoplastic shell layer has a 'zero hardness gradient' across its thickness. The thermoset outer core layer has a thickness of about 0.275 inches and an outer diameter of about 1.55 inches. The thermoset outer core layer has a 'zero hardness gradient' across its thickness. The inner cover layer has a thickness of about 0.035 inches and the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches. FIG. 2b depicts a hardness profile for another golf ball having a hollow core, an ionomer inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoplastic shell layer has a thickness of about 0.3125 inches and an outer diameter of about 0.75 inches, and the spherical hollow interior has a diameter of about 0.125 inches. The thermoplastic shell layer has a 'zero hardness gradient' across its thickness. The thermoset outer core layer has a thickness of about 0.39 inches and an outer diameter of about 1.53 inches. The thermoset outer core layer has a 'positive hardness gradient' of about 27 Shore C across its thickness. The inner cover layer has a thickness of about 0.045 inches and the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches.

In another embodiment of the invention, the hollow core further includes a thermoplastic intermediate core layer disposed between the shell layer and the thermoset outer core layer. The thermoplastic intermediate core layer may be formed from a thermoplastic material that is the same or different from the thermoplastic material of the shell layer. In still another embodiment, the hollow core further includes a thermoset intermediate core layer disposed between the thermoplastic shell layer and the thermoset outer core layer. The intermediate core layer may

formed from a thermoset rubber composition which is the same or different from the thermoset rubber composition used to form the thermoset outer core layer. In these embodiments, the hollow center preferably has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, the thermoplastic shell layer has a surface hardness greater than an inner surface hardness by about 1 to 5 Shore C to define a first hardness gradient, preferably a 'positive hardness gradient', and the thermoset outer core layer or thermoset intermediate core layer has a second hardness gradient.

The golf ball of the present invention includes a hollow core which is formed from a shell layer that contains a spherical hollow portion in its interior. The spherical inner core shell layer is formed from a thermoplastic composition, preferably a conventional ionomer or a fully-neutralized ionomer. The shell layer has an outer surface, an inner surface, and an inner diameter that define the dimensions of the hollow center. A single thermoplastic outer core layer is formed over the shell layer and preferably includes an ionomeric composition. The combination of the thermoplastic shell layer and the thermoplastic outer core layer results in a TP/TP hollow core. Typically, an inner cover layer and an outer cover layer are formed over the thermoplastic outer core layer. In a preferred embodiment, the inner cover includes an ionomeric material and the outer cover includes a polyurea or, more preferably, a polyurethane. The outer cover is preferably softer than the inner cover layer.

The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, preferably about 0.25 to 1.0 inches, more preferably about 0.25 to 0.75 inches, and most preferably about 0.3 to 0.5 inches. The surface hardness of the thermoplastic shell layer is preferably greater than the hardness of the inner surface of the shell layer by about 0 to 5 Shore C to define a hardness gradient. The thermoplastic outer core layer also has a hardness gradient, which is the same as or greater than the hardness gradient of the thermoplastic shell layer. In an alternative embodiment, the hardness gradient of the thermoplastic outer core layer has a 'zero hardness gradient'. The zero hardness gradient is typically about 0 Shore C (defined herein as ± 2 Shore C). The hardness gradient of the thermoplastic outer core layer may also have a 'negative hardness gradient', preferably about 1 to 10 Shore C, more preferably about 2 to 8 Shore C, and most preferably about 3 to 5 Shore C. The hardness gradient of the thermoplastic outer core layer may also have a 'positive hardness gradient', preferably about 1 to 10 Shore C, more preferably about 2 to 8 Shore C, and most preferably about 3 to 5 Shore C.

The golf ball has a first volume and the hollow center has a second volume. The volume of the hollow center is about 2% to 30% of the golf ball volume, more preferably about 5% to 25% of the golf ball volume, and most preferably about 10% to 20% of the golf ball volume.

5 The thermoplastic inner core shell layer has a COR less than about 0.750 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s. Preferably, the COR is less than about 0.700, more preferably about 0.500 to 0.700, and most preferably about 0.600 to 0.700. The overall hollow core (the combination of the thermoplastic shell layer and the thermoplastic outer core layer has a COR, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the COR of the inner core shell layer by greater than about 5%, more preferably about 10 to 50%, and most preferably about 15
10 to 30%.

Referring to FIGS. 3a and 3b, two different embodiments of the TP/TP hollow core golf ball are disclosed. FIG. 3a depicts a hardness profile for a golf ball having a hollow core, an ionomer inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoplastic shell layer has a thickness of about 0.375 inches and an outer diameter of about 1.0 inches, and the spherical
15 hollow interior has a diameter of about 0.25 inches. The thermoplastic outer core layer has a thickness of about 0.275 inches and an outer diameter of about 1.55 inches. The inner cover layer has a thickness of about 0.035 inches and the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches. Both the thermoplastic shell layer and the thermoplastic outer core layer have a 'zero hardness gradient' across their respective thickness. FIG. 3b depicts a hardness profile for
20 another golf ball having a hollow core, an ionomer inner cover layer, and a polyurethane outer cover layer. The thermoplastic shell layer has a thickness of about 0.3125 inches and an outer diameter of about 0.75 inches, and the spherical hollow interior has a diameter of about 0.125 inches. The thermoplastic outer core layer has a thickness of about 0.39 inches and an outer diameter of about 1.53 inches. The inner cover layer has a thickness of about 0.045 inches and
25 the outer cover layer has a thickness of about 0.03 inches. Both the thermoplastic shell layer and the thermoplastic outer core layer have a 'zero hardness gradient' across their respective thickness.

In another embodiment of the invention, the hollow core further includes a thermoplastic intermediate core layer disposed between the thermoplastic shell layer and the thermoplastic
30 outer core layer. In still another embodiment, the hollow core further includes a thermoset intermediate core layer disposed between the thermoplastic shell layer and the thermoplastic

outer core layer. The intermediate core layer is preferably formed from a thermoset rubber composition. In these embodiments, the hollow center preferably has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, the thermoplastic shell layer has a surface hardness greater than an inner surface hardness by about 1 to 10 Shore C to define a hardness gradient, preferably a 'positive hardness gradient'. The thermoplastic outer core layer preferably has a hardness gradient that is different from the hardness gradient of the thermoplastic shell layer or the intermediate layer.

In a preferred embodiment, the golf ball of the present invention includes a hollow core. The hollow core is formed from spherical inner core shell layer that contains a spherical hollow portion in its interior. The shell layer is formed from a thermoset rubber composition and has an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define the dimensions of the hollow center. In this embodiment, a single outer core layer is formed around the shell layer to create a hollow golf ball core. The outer core layer is also formed from a thermoset material, which may be the same rubber composition as the shell layer but is preferably a different thermoset rubber composition. A single cover layer or multiple cover layers are formed over the TS/TS hollow core. Preferably, an inner cover layer and an outer cover layer are formed over the outer core layer. In one embodiment, the inner cover includes an ionomeric material and the outer cover layer includes a polyurea or, preferably, a polyurethane. The outer cover layer is typically softer than the inner cover layer, such as where the inner cover has a hardness of greater than about 60 Shore D and the outer cover layer has a hardness of less than about 60 Shore D.

In the above embodiment, the hollow center preferably has a diameter of about 0.51 to 1.1 inches. The surface hardness of the shell layer is preferably greater than the hardness of the inner surface of the shell layer by about 3 to 25 Shore C to define a first hardness gradient. In a preferred embodiment, the thermoset outer core layer has a hardness gradient that is different from the hardness gradient of the thermoset shell layer. Most preferably, the shell layer has a surface hardness greater than about 55 Shore C.

The thermoset inner core shell layer has a coefficient of restitution (COR) less than about 0.750 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s. Preferably, the COR is less than about 0.700, more preferably about 0.500 to 0.700, and most preferably about 0.600 to 0.700. The overall hollow core (the combination of the thermoset shell layer and the thermoset outer core layer) has a COR, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the COR of the inner

core shell layer by greater than about 5%, more preferably about 10 to 50%, and most preferably about 15 to 30%.

5 In an alternative embodiment, the hardness gradient of the thermoset outer core layer has a 'zero hardness gradient'. The zero hardness gradient is typically about 0 Shore C (defined herein as ± 2 Shore C). The hardness gradient of the thermoset outer core layer may also have a 'negative hardness gradient', preferably about 3 to 25 Shore C, more preferably about 5 to 20 Shore C, and most preferably about 8 to 15 Shore C. The hardness gradient of the thermoset outer core layer may also have a 'positive hardness gradient', preferably about 3 to 25 Shore C, more preferably about 5 to 20 Shore C, and most preferably about 8 to 15 Shore C.

10 The golf ball has a first volume and the hollow center has a second volume. The volume of the hollow center is about 2% to 30% of the golf ball volume, more preferably about 5% to 25% of the golf ball volume, and most preferably about 10% to 20% of the golf ball volume.

In another embodiment of the invention, the hollow core further includes a thermoplastic intermediate core layer disposed between the thermoset shell layer and the thermoset outer core layer. In still another embodiment, the hollow core further includes a thermoset intermediate core layer disposed between the thermoset shell layer and the thermoset outer core layer. The intermediate core layer may formed from a thermoset rubber composition which is the same or different from the thermoset rubber compositions used to form the thermoset shell layer or the thermoset outer core layer. In these embodiments, the hollow center preferably has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, the shell layer has a surface hardness greater than an inner surface hardness by about 10 to 25 Shore C to define a hardness gradient, preferably a 'positive hardness gradient'. The thermoset outer core layer preferably has a hardness gradient that is different from the hardness gradient of the shell layer or the intermediate layer.

25 The hollow core of the present invention is covered by at least one cover layer. An intermediate layer, such as an inner cover layer, may optionally be disposed about the hollow core, with the cover layer formed around the intermediate layer as an outer cover layer. While any of the thermoplastic materials disclosed herein may be suitable for the inner or outer cover layers of the invention, in a preferred embodiment the outermost cover is formed from a castable polyurea or a castable polyurethane; castable hybrid poly(urethane/urea); and castable hybrid poly(urea/urethane). Suitable polyurethanes include those disclosed in U.S. Patent Nos.

5,334,673 and 6,506,851. Suitable polyureas include those disclosed in U.S. Patent Nos. 5,484,870 and 6,835,794. These patents are incorporated herein by reference thereto.

Other suitable polyurethane compositions comprise a reaction product of at least one polyisocyanate and at least one curing agent. The curing agent can include, for example, one or more polyamines, one or more polyols, or a combination thereof. The 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, the polyols described herein are suitable for use in one or both components of the polyurethane material, *i.e.*, as part of a prepolymer and in the curing agent. More suitable polyurethanes are described in U.S. Patent No. 7,331,878, which is incorporated by reference in its entirety.

Any polyisocyanate available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary 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); m-phenylene diisocyanate (MPDI); toluene diisocyanate (TDI); 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate; isophoronediiisocyanate; 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI); naphthalene diisocyanate; xylene diisocyanate; p-tetramethylxylene diisocyanate; m-tetramethylxylene diisocyanate; ethylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; 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; tetracene diisocyanate; naphthalene diisocyanate; anthracene diisocyanate; isocyanurate of toluene diisocyanate; uretdione of hexamethylene diisocyanate; and mixtures thereof. Polyisocyanates are known to those of ordinary skill in the art as having more than one isocyanate group, e.g., di-isocyanate, tri-isocyanate, and tetra-isocyanate. Preferably, the polyisocyanate includes MDI, PPDI, TDI, or a mixture thereof, and 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, and mixtures 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, typically less than about 0.1% free monomer

isocyanate 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 about 14% unreacted NCO groups.

Preferably, the at least one polyisocyanate has no greater than about 8.0 %NCO, more preferably
5 no greater than about 7.8%, and most preferably no greater than about 7.5%NCO with a level of
NCO of about 7.2 or 7.0, or 6.5% NCO commonly used.

Any polyol available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxy-terminated polybutadiene (including partially/fully hydrogenated derivatives), polyester polyols,
10 polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols. In one preferred embodiment, the polyol includes polyether polyol. Examples include, but are not limited to, polytetramethylene ether glycol (PTMEG), polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and mixtures 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.

15 In another embodiment, polyester polyols are included in the polyurethane material. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol; polybutylene adipate glycol; polyethylene propylene adipate glycol; o-phthalate-1,6-hexanediol; poly(hexamethylene adipate) glycol; and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

20 In another embodiment, polycaprolactone polyols are included in the materials of the invention. Suitable polycaprolactone polyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene glycol initiated polycaprolactone, trimethylol propane initiated polycaprolactone, neopentyl glycol initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or
25 unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

In yet another embodiment, polycarbonate polyols are included in the polyurethane material of the invention. Suitable polycarbonates include, but are not limited to, polyphthalate carbonate and poly(hexamethylene carbonate) glycol. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. In one
30 embodiment, the molecular weight of the polyol is from about 200 to about 4000.

Polyamine curatives are also suitable for use in the polyurethane composition of the invention 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 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; m-phenylenediamine; 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(2,6-diethylaniline); 4,4'-methylene-bis-(2,3-dichloroaniline); 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane; 2,2', 3,3'-tetrachloro diamino diphenylmethane; trimethylene glycol di-p-aminobenzoate; and mixtures thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, such as ETHACURE® 300, commercially available from Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA. Suitable polyamine curatives, which include both primary and secondary amines, preferably have molecular weights ranging from about 64 to about 2000.

At least one of a diol, triol, tetraol, or hydroxy-terminated curatives may be added to the aforementioned 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; 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol; 1,6-hexanediol; resorcinol-di-(β-hydroxyethyl) ether; hydroquinone-di-(β-hydroxyethyl) ether; and mixtures thereof. Preferred hydroxy-terminated curatives include 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, and mixtures thereof. Preferably, the hydroxy-terminated curatives have molecular weights ranging from about 48 to 2000. It should be 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

with a blend or mixture of curing agents. If desired, however, the polyurethane composition may be formed with a single curing agent.

In a preferred embodiment of the present invention, saturated polyurethanes are used to form one or more of the cover layers, preferably the outer cover layer, and may be selected from both castable thermoset and thermoplastic polyurethanes. In this embodiment, the saturated polyurethanes of the present invention are substantially free of aromatic groups or moieties. Saturated polyurethanes suitable for use in the invention are a product of a reaction between at least one polyurethane prepolymer and at least one saturated curing agent. The polyurethane prepolymer is a product formed by a reaction between at least one saturated polyol and at least one saturated diisocyanate. As is well known in the art, that a catalyst may be employed to promote the reaction between the curing agent and the isocyanate and polyol, or the curing agent and the prepolymer.

Additionally, polyurethane can be replaced with or blended with a polyurea material. Polyureas are distinctly different from polyurethane compositions. The polyurea-based compositions are preferably saturated in nature. The polyurea compositions may be formed from the reaction product of an isocyanate and polyamine prepolymer crosslinked with a curing agent. For example, polyurea-based compositions of the invention may be prepared from at least one isocyanate, at least one polyether amine, and at least one diol curing agent or at least one diamine curing agent.

While any of the embodiments herein may have any known dimple number and pattern, a preferred number of dimples is 252 to 456, and more preferably is 330 to 392. The dimples may comprise any width, depth, and edge angle disclosed in the prior art and the patterns may comprises multitudes of dimples having different widths, depths and edge angles. The parting line configuration of said pattern may be either a straight line or a staggered wave parting line (SWPL). Most preferably the dimple number is 330, 332, or 392 and comprises 5 to 7 dimples sizes and the parting line is a SWPL.

In any of these embodiments the single-layer core may be replaced with a 2 or more layer core wherein at least one core layer has a negative hardness gradient. Other than in the operating examples, or unless otherwise expressly specified, all of the numerical ranges, amounts, values and percentages such as those for amounts of materials and others in the specification may be read as if prefaced by the word “about” even though the term “about” may not expressly

appear with the value, amount or range. Accordingly, unless indicated to the contrary, the numerical parameters set forth in the specification and attached claims are approximations that may vary depending upon the desired properties sought to be obtained by the present invention. At the very least, and not as an attempt to limit the application of the doctrine of equivalents to
5 the scope of the claims, each numerical parameter should at least be construed in light of the number of reported significant digits and by applying ordinary rounding techniques.

Notwithstanding that the numerical ranges and parameters setting forth the broad scope of the invention are approximations, the numerical values set forth in the specific examples are reported as precisely as possible. Any numerical value, however, inherently contain certain
10 errors necessarily resulting from the standard deviation found in their respective testing measurements. Furthermore, when numerical ranges of varying scope are set forth herein, it is contemplated that any combination of these values inclusive of the recited values may be used.

While it is apparent that the illustrative embodiments of the invention disclosed herein fulfill the objective stated above, it is appreciated that numerous modifications and other
15 embodiments may be devised by those skilled in the art. Therefore, it will be understood that the appended claims are intended to cover all such modifications and embodiments, which would come within the spirit and scope of the present invention.

1. A golf ball comprising a hollow core, the golf ball comprising:
 - a spherical inner core shell layer formed from a first material, the shell layer having an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define a hollow center;
 - an outer core layer disposed about the shell layer, the outer core layer comprising a second material;
 - an inner cover layer disposed about the outer core layer, the inner cover comprising an ionomeric material; and
 - an outer cover layer disposed about the inner cover layer, the outer cover comprising a polyurea or a polyurethane and having a hardness less than a hardness of the inner cover layer;wherein the hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches, the shell layer has a first hardness gradient and the outer core layer has a second hardness gradient different from the first.
2. The golf ball of claim 1, wherein the first and second materials are thermoplastic.
3. The golf ball of claim 2, wherein the first hardness gradient is a positive hardness gradient of up to 5 Shore C.
4. The golf ball of claim 3, wherein the second hardness gradient is a positive hardness gradient or a negative hardness gradient.
5. The golf ball of claim 1, wherein the first material is thermoset and the second material is thermoplastic.
6. The golf ball of claim 5, wherein the first hardness gradient is a positive hardness gradient of about 3 to 25 Shore C.

7. The golf ball of claim 1, wherein the first material is thermoplastic and the second material is thermoset.
8. The golf ball of claim 7, wherein the first hardness gradient is a positive hardness gradient of up to 5 Shore C.
9. The golf ball of claim 8, wherein the second hardness gradient is a positive hardness gradient of about 3 to 25 Shore C.
10. The golf ball of claim 1, wherein the first material is thermoset and the second material is thermoset.
11. The golf ball of claim 1, wherein the golf ball has a first volume and the hollow center has a second volume that is about 2% to 30% of the first volume.
12. The golf ball of claim 1, wherein the spherical inner core shell layer has a coefficient of restitution less than about 0.700 when measured at an incoming velocity of 125 ft/s.
13. The golf ball of claim 1, wherein the outer core layer has a coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, higher than the coefficient of restitution, measured at an incoming velocity of 125 ft/s, of the inner core shell layer by 10-50%.

1 . A b s t r a c t

A golf ball including a spherical inner core shell layer formed from a thermoset rubber composition, the shell layer having an outer surface, an inner surface, and an inner diameter to define a hollow center. A thermoplastic outer core layer is formed about the shell layer. An optional inner cover layer is formed about the outer core layer, the inner cover including an ionomeric material. An outer cover layer is formed over the core or option inner cover layer, the outer cover including a polyurea or a polyurethane and having a second hardness less than the optional inner cover layer. The hollow center has a diameter of about 0.15 to 1.1 inches.

2 . Representative Drawing

Fig . 1

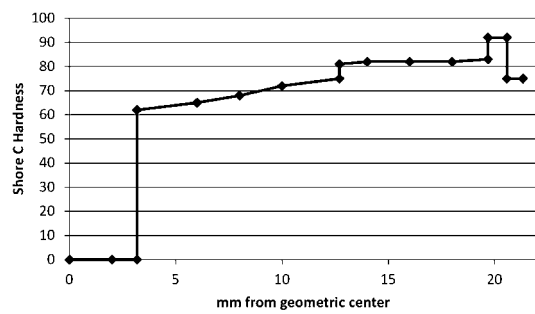


FIG 1a

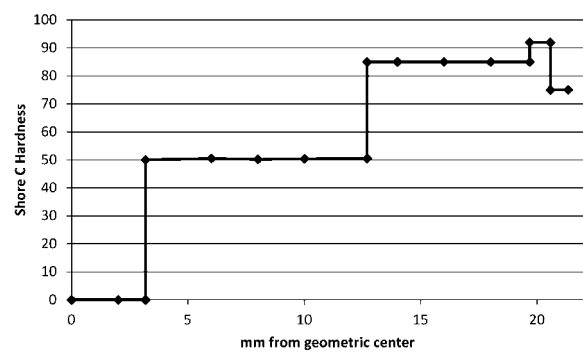


FIG 2a

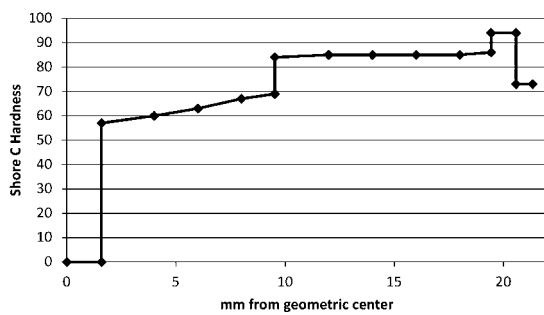


FIG 1b

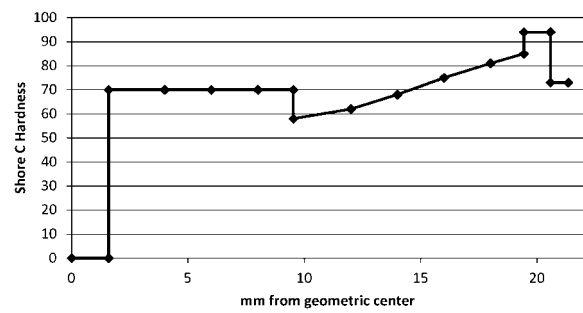


FIG 2b

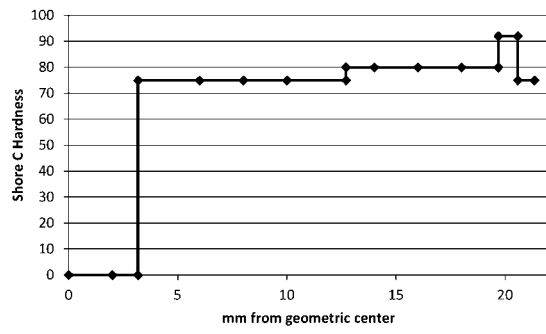


FIG 3a

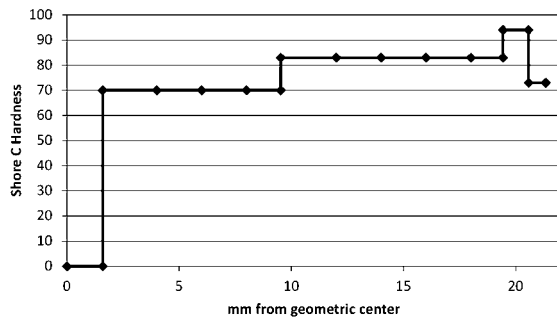


FIG 3b