

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089192号
(P6089192)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.

A63B 37/00 (2006.01)

F 1

A 6 3 B	37/00	5 1 2
A 6 3 B	37/00	4 1 2
A 6 3 B	37/00	6 2 2
A 6 3 B	37/00	6 5 4
A 6 3 B	37/00	4 2 0

請求項の数 2 外国語出願 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-239554 (P2014-239554)	(73) 特許権者 390023593
(22) 出願日	平成26年11月27日(2014.11.27)	アクシユネット カンパニー
(65) 公開番号	特開2015-112477 (P2015-112477A)	ACUSHNET COMPANY
(43) 公開日	平成27年6月22日(2015.6.22)	アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
審査請求日	平成27年3月31日(2015.3.31)	2719 フェアヘイヴン ブリッジス
(31) 優先権主張番号	14/101,431	トリート 333
(32) 優先日	平成25年12月10日(2013.12.10)	(74) 代理人 100086531
(33) 優先権主張国	米国(US)	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】選択的重量分配されたフォーム状センタを具備する多層ゴルフボール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア組立体であって：(i) フォーム状ポリウレタン組成物を有し、直径が 0.254 cm から 2.79 cm (0.100 から 1.10 インチ) であり、比重 (S G_{center}) および中心硬度 (H_{inner core center}) を伴う内側コア層と；(ii) 非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有し、上記内側コア層のまわりに配され、厚さが 0.254 cm から 1.91 cm (0.100 から 0.750 インチ) であり、比重 (S G_{outer core}) および外側表面硬度 (H_{outer surface of oc}) を伴う外側コア層とを有する上記コア組立体と、

多層カバーであって：(i) 非フォーム状熱可塑性材料を有し、(S G_{inner cover}) を伴う内側カバー層と；(ii) 非フォーム上の熱硬化性または熱可塑性組成物を有する外側カバー層とを有する、上記多層カバーをと有し、

S G_{inner cover} > S G_{outer core} > S G_{center} であり、H_{inner core center} は 10 から 60 ショアC の範囲内であり、H_{outer surface of oc} は 65 から 96 ショアC の範囲内であり、上記コア組立体にわたって正の硬度勾配を形成することを特徴とする多層ゴルフボール。

【請求項 2】

コア組立体であって：(i) フォーム状ポリウレタン組成物を有し、直径が 0.254 cm から 2.79 cm (0.100 から 1.10 インチ) であり、比重 (S G_{center}) および中心硬度 (H_{inner core center}) を伴う内側コア層と；(ii)

10

20

i i) 非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有し、上記内側コア層のまわりに配され、厚さが 0 . 2 5 4 c m から 1 . 9 1 c m (0 . 1 0 0 から 0 . 7 5 0 インチ) であり、比重 ($S G_{outer\ core}$) および外側表面硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ core}$) を伴う外側コア層とを有する上記コア組立体と、

多層カバーであって：(i) 非フォーム状熱可塑性材料を有し、($S G_{inner\ cover}$) を伴う内側カバー層と；(i i) 非フォーム上の熱硬化性または熱可塑性組成物を有する外側カバー層とを有する、上記多層カバーをと有し、

$S G_{inner\ cover} > S G_{outer\ core} > S G_{center}$ であり、
 $H_{inner\ core\ center}$ は 20 から 80 ショア A の範囲内であり、 $H_{outer\ surface\ of\ core}$ は 25 から 63 ショア D の範囲内であり、上記コア組立体にわたって正の硬度勾配を形成することを特徴とする多層ゴルフボール。
10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、全般的には、フォーム状組成物から製造されたコアを具備する多層ゴルフボールに関する。具体的には、このボールは、フォーム状内側コア（センタ）および、好ましくは熱硬化性ゴムから製造される、包囲する外側コア層を具備する二層コアを含む。このボールは、さらに、好ましくは熱可塑性アイオノマー組成物から製造される内側カバー、および、外側ポリウレタンカバーを含む。コアおよび内側カバー層は、各層が異なる密度を有するような選択的な重量分配を伴う。完成ボールは良好な距離および低スピント性を有する。
20

【関連技術の簡単な検討】

【0002】

プロおよびアマチュアの双方のゴルファーは、今日では、マルチピースのソリッドゴルフボールを使用する。基本的には、ツーピースのソリッドゴルフボールは外側カバーにより防護されたソリッドの内側コアを含む。内側コアは、天然ゴム、または、ポリブタジエン、スチレンブタジエン、またはポリイソブレンのような合成ゴムから製造される。カバーは内側コアを包囲し、エチレン酸コポリマーのアイオノマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリ尿素を含む種々の材料から製造されて良い。
30

【0003】

近年、スリーピース、フォーピース、さらにはファイブピースのボールが人気を得ている。新たな製造技術、低い材料コスト、所望のボール競技特性により、これらマルチピースボールがより人気を得るようになってきている。今日使用されている多くのボールはマルチ層コアを具備し、これは内側コアおよび少なくとも 1 つの包囲外側コア層を有する。例えば、内側コアは比較的柔らかく弾力性のある材料から製造されてよく、他方、外側コアはより固くより堅固な材料から製造されてよい。「二重コア」部分組立体は、少なくとも 1 つの層からなるカバーによりカプセル化され、最終ボール組立体を実現する。種々の材料をコアおよびカバーを製造するために使用して最終ボールに所望の特性を付与できる。
40

【0004】

ゴルフボールの内部に位置づけられたコア部分構造はボールのエンジンまたはバネとして働く。そのため、コアの組成物および構造はボールの弾力性および反発性能を決定づけるキー要素である。一般的に、ボールの反発性能は、ゴルフクラブにより打撃された後の初期速度と、硬い表面との衝突の後の出発速度とにより決定される。より具体的には、「反発係数」または「COR」は、ボールが空気砲から堅固な垂直板に向けて発射されるときの、ボールのリバウンド速度の初期入力速度に対する比を指す。COR はゼロから 1 の小数値として記述される。ゴルフボールは異なる初期速度で異なる値をとって良い。合衆国ゴルフ協会 (USGA) はボールの初速度について制限を設け、このため、ゴルフボール製造業者の目的の 1 つは、そのような条件下で COR を最大化することである。ボールのリバウンド速度が大きくなると COR の値が大きくなる。そのようなゴルフボールは、
50

クラブで打撃したときにリバウンドが速くなりトータルのエネルギーが大きくなり、飛行距離がより長くなり、C O Rが小さいボールはその逆である。これらの特性は長距離ショットにおいて特に重要である。例えば、大きな弾力性および大きなC O R値を伴うボールは、ティーからドライバークラブで打撃したときに、遠距離まで移動する特性を有する。

【0005】

ゴルフボールの耐久性、スピントレート、およびフィーリングも重要な特性である。一般的に、ボールの耐久性は、ゴルフボールの衝撃耐久性を指す。耐久性の小さなボールは、短い期間だけ使用するだけでも、すり減って、損傷を受ける。いくつかの場合には、カバーが割れて裂けてしまう。スピントレートはクラブで打撃された後のボールの回転速度を指す。比較的スピントレートが大きいボールはアイアンおよびウェッジでの短距離のショットにおいて有利である。プロやかなり熟練したアマチュアのゴルファーはそのようなボールに容易にバックスピンを付与できる。これによって、プレーヤはより良くボールを制御でき、ショットの精度や正確な停止の度合いを改善できる。ボールに適切な量のスピントレートを付加することにより、プレーヤはボールをグリーン上に正確に停止させ、またアプローチショットにおいてフェードを付与することができる。他方、アマチュアのプレーヤはボールをクラブで打撃するときにボールのスピントレートを意図的に制御できず、スピントレートが大きなボールを使用しがちではない。そのようなプレーヤにとって、ボールがかなり容易にサイドウェイにそれてしまい、コースから遠く離れてドリフトしてしまい、とくにフックやスライスがある場合には顕著である。他方、ボールの「フィーリング」は一般的にはプレーヤがボールをゴルフクラブで打撃したときに経験する感覚を指し、定量化するのが困難な特性である。多くのプレーヤはソフトなフィーリングのボールを好み、これは、クラブフェースがこれらのボールと接触するときにより自然で満足のいく感覚を経験するからである。よりソフトなフィーリングのボールは、グリーンの回りの短いショットを行うときにとくに望ましく、これはプレーヤがそのようなボールの感覚を多く感じるからである。ボールのフィーリングはボールの硬度および圧縮に多く左右される。

【0006】

ゴルフボールの製造者は、ボールの競技性能や他の特性を改善するために、種々の材料やボール構造に常に着目している。例えば、ゴルフボール製造者は、ゴルフボールの複数層の間の密度すなわち比重を調整してそのスピントレートを制御するボール構造に着目してきた。ゴルフボールの総合重量は合衆国ゴルフ協会（「U S G A」）の重量制限に適合することが好ましい。ゴルフボールの総合重量は制御できるけれども、ボール内の重量の分布は変更できる。ゴルフボールの重量すなわち質量をボールの中心に再分配したり、またはボールの外側表面に再分配することにより、その飛行およびスピントレートが変更される。

【0007】

例えば、米国特許第4,625,964号（Yamada）に説明されるように、重量をボールの中心に移動させてスピントレートを増加させることができ、ここでは、ゴルフボールはコア、中間層、およびカバーを含み、カバーの比重は少なくとも1.50であり、その直径は32mmより小さく、中間層はコアより低比重である。米国特許第5,048,838号（Chikaraiishi等）は、ツーピースのコアおよびカバーを含む他のスリーピースゴルフボールを開示している。高密度の内側コアの直径は15～25mmの範囲であり、その比重は1.2～4.0であり、外側層の比重は内側コアの比重より0.1～3.0だけ小さ。米国特許第5,104,126号（Gentiluomo）はスチール、鉛、黄銅、亜鉛、銅、および充填されたエラストマーから製造された高密度のコアを具備するボールを開示し、ここでは、コアの比重は少なくとも1.25である。この内側コアは低密度の合成フォーム状組成物によりカプセル化され、この構造がアイオノマーカバーによってカプセル化される。米国特許第5,482,285号（Yabuki等）はアイオノマーカバーによってカプセル化された内側コアおよび外側コアを具備するスリーピースのゴルフボールを開示している。外側コアの比重はそれが0.2～1.0の範囲内になるように減少させられる。内側コアの比重は、内側／外側コアの総合重量が32.0～39.0gになるように調整される。他の例では、重量がボールの外側部分へ移動さ

10

20

30

40

50

せられ中央から遠ざかることができる。例えば、米国特許第6,120,393号(SullivanおよびNesbitt)は、低スピントートのゴルフボールを開示する。これらゴルフボールは比較的柔らかいマルチピースのコアと硬いカバーとを有する。内側コアは空洞であり、気体が充填されてよく、他方、外側コア層は柔らかい弾力性のある材料から製造される。米国特許第6,142,887号(SullivanおよびNesbitt)は、1ばく、薄い球状層、およびポリマーの外側カバーを含むゴルフボールを開示している。薄い球状層は金属、セラミック、または複合材料、例えばシリコンカーバイト、ガラス、カーボン、炭化ホウ素、およびアラミド材料を有する。

【0008】

ゴルフボールの製造者は、また、内側コアを製造するために軽量材料、例えば、フォームに着目してきた。例えば、米国特許第4,836,552号および同第4,839,116号(PuckettおよびCadorniga)は、熱可塑性ポリマー(エチレン酸コポリマー・アイオノマー、例えばSurlyn(商標))およびフィラーマテリアル(マイクロスコピックグラスファイバ)を有するフォーム組成物から製造されるワンピースの短距離のゴルフボールを開示している。この組成物の密度はボールの中心から表面へと増大する。そのため、このボールは比較的高密度な外側スキンと細胞質の内側コアとを具備する。'552および'116特許によれば、短距離ゴルフボールは慣用的なゴルフボールの距離の約50%のプレイを行え、この短距離ゴルフボールを実現することにより、ゴルフコースの土地面積を67%から50%だけ減少させることができる。

【0009】

米国特許第5,104,126号(Gentiluomo)はスチールから製造される高密度のセンタと、これを包囲する低密度の弾力性のある合成フォーム組成物と、これをカプセル化するエチレン酸コポリマー・アイオノマー(Surlyn(商標))のカバーとを含むスリーピースのゴルフボール(図2)を開示する。'126特許は、合成フォームを、弾力性のあるエラストマー中に分散された粒状のコルク、または、フェノール、エポキシ、セラミック、またはガラスの空洞球から成る低密度組成物であるものとして定義している。

【0010】

米国特許第5,688,192号、および同第5,823,889号(Aoyama)は、コアと、バラタゴムまたはエチレン酸コポリマー・アイオノマーのような材料から製造されるカバーとを含み、コアが内側および外側部分を有するゴルフボールを開示している。コアは、圧縮可能な材料、気体、発泡剤、または気体含有のマイクロ球をポリブタジエンまたは他のコア材料中にフォーミングされ、または注入させてコアを製造する。'889特許によれば、ポリウレタン組成物を用いて良い。圧縮可能な材料、例えば、気体含有のセルがコアの限定的な部分に分散されて良く、これによって、圧縮可能材料を含有する部分の比重が1.00より大きくなる。

【0011】

ゴルフボール製造者は、長らく、フォーム状内側コアを検討してきたけれども、そのようなフォーム状材料を利用する欠点を経験してきた。例えば、フォーム状コアを有するゴルフボールにともなう不利益は、ゴルフボールの弾力性が低くなりがちであるということである。すなわち、クラブで打撃した後のボールの速度が小さくなりがちであり、ボールは一般的には小さな距離しか移動しない。弾力性が改善されてプレーヤが初期ボール速度をより大きくすることができるフォーム状コアを具備することが望まれている。ボール速度がより大きくなると、プレーヤはより長い距離のショットを打てる。具体的には、適切に重量分布が行われてボールに良好な距離特性を付与する多層のフォーム状コア構造を開発することが望まれるであろう。この発明は、改善された、重量分布、弾力性、および他の有益な特性、特徴、便益を伴う、新しい、フォーム状コアおよびボールを提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】米国特許第 4,625,964 号明細書
 【特許文献 2】米国特許第 5,048,838 号明細書
 【特許文献 3】米国特許第 5,104,126 号明細書
 【特許文献 4】米国特許第 5,482,285 号明細書
 【特許文献 5】米国特許第 6,120,393 号明細書
 【特許文献 6】米国特許第 6,142,887 号明細書
 【特許文献 7】米国特許第 4,836,552 号明細書
 【特許文献 8】米国特許第 4,839,116 号明細書
 【特許文献 9】米国特許第 5,104,126 号明細書
 【特許文献 10】米国特許第 5,688,192 号明細書
 【特許文献 11】米国特許第 5,823,889 号明細書

【発明の開示】

【0013】

この発明は、少なくとも 2 つの層を具備するコア；内側カバー層；および外側カバー層を有する多層ゴルフボールを提供する。1 つのバージョンでは、ボールは、i) フォーム状ポリウレタン組成物を有して、直径が約 0.100 から 1.100 インチ、好ましくは約 0.200 から約 0.900 インチで、比重 (SG_{center}) が好ましくは約 0.30 から約 0.95 g / cc で、中心硬度 (H_{inner core center}) を伴う内側コア層 (センタ) と、ii) 第 1 の非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有して、内側コアの回りに配され、その厚さが約 0.100 から約 0.750 インチ、好ましくは約 0.200 から約 0.800 インチで、比重 (SG_{outer core}) が約 0.60 から約 1.20 g / cc で、外側表面硬度 (H_{outer surface of oc}) を伴う外側コア層とを有するコア組立体を含む。内側カバーは、第 1 または第 2 の非フォーム状熱可塑性組成物を有し、比重 (SG_{inner cover}) を伴う。外側カバーは第 2 または第 3 の非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有する。

【0014】

1 つの好ましい実施例において、SG_{inner cover} は約 1.45 g / cc であり、SG_{inner cover} は SG_{outer core} より大きく、SG_{outer core} は SG_{center} より大きい。他方、(H_{inner core center}) は、好ましくは、約 10 から約 60 ショア C の範囲であり、H_{outer surface of oc} は、好ましくは、約 65 から約 96 ショア C の範囲であり正の硬度勾配をコア組立体に渡って形成する。他の実施例において、H_{inner core center} は、約 20 から約 80 ショア A の範囲であり、H_{outer surface of oc} は、約 25 から約 63 ショア D の範囲であり正の硬度勾配をコア組立体に渡って形成する。

【0015】

1 つのバージョンにおいて、内側コアは、ポリイソシアネート、ポリオール、および硬化剤化合物、ならびに発泡剤を有する混合物から準備されたフォーム状ポリウレタン組成物を有する。芳香族および脂肪族ポリイソシアネートを使用して良い。フォーム状ポリウレタン組成物は水を発泡剤として使用して準備されて良い。水は、混合物を発泡させるのに充分な量だけ混合物に添加される。表面活性剤、触媒、鉱物フィラー、および他の添加物が混合物に含まれていて良い。

【0016】

この発明では、熱硬化性または熱可塑性材料を用いて外側コア層を形成する。好ましくは、熱硬化性および熱可塑性材料は非フォーム状である。このため、1 つの実施例において、二重コアはフォーム状内側コア (センタ) と、好ましくはポリブタジエンゴムから製造される、包囲する非フォーム状熱硬化性コア層とを含む。他の実施例において、二重コアは、フォーム状内側コア (センタ) と、包囲する熱可塑性コア層とを含む。例えば、部分的または充分に中和されたオレフィン酸コポリマーまたは非アイオノマー性ポリマーが使用されて良い。

10

20

30

40

50

【0017】

内側カバーは、好みしくは、O / X / Yタイプのコポリマーを有するアイオノマー組成物であり、ここで、Oは-オレフィン、XはC₃ - C₈、エチレン系不飽和カルボン酸、Yはアルキルアクリレートおよびアリールアクリレートから選択されたアクリレートであり、ここで、酸基の70%よりも多くの部分が金属イオンで中和されている。内側カバー層の厚さは、約0.250から約0.750インチで、その比重は、約0.60から約2.90g/ccの範囲である。外側カバーは好みしくは非フォーム状の熱硬化性または熱可塑性ポリウレタン組成物を有する。

【0018】

コア層は異なる硬度勾配を有して良い。例えば、各コア層が、正、ゼロ、または付の硬度勾配を伴って良い。第1の実施例において、内側コアが正の硬度勾配を伴い、外側コア層が正の硬度勾配を伴う。第2の実施例において、内側コアが正の硬度勾配を伴い、外側コア層がゼロまたは負の硬度勾配を伴う。さらに他のバージョンにおいて、内側コアがゼロまたは負の硬度勾配を伴い、外側コア層が正の硬度勾配を伴う。他の代替的なバージョンでは、内側および外側コア層の双方がゼロまたは負の硬度勾配を伴う。1実施例において、フォーム状内側コア層の中央硬度(H_{inner core center})は約15から約80ショアAの範囲であり、フォーム状内側コア層の外側表面硬度(H_{inner core surface})は約20から約95ショアAの範囲である。他の実施例において、H_{inner core center}は約15から約80ショアAの範囲であり、H_{inner core surface}は約10から約75ショアAの範囲である。外側コア層は、中間点硬度(H_{mid point of oc})および外側表面硬度(H_{outer surface of oc})を伴って良い。1例において、H_{mid point of oc}は約40から約87ショアCの範囲であり、(H_{outer surface of oc})は約72から約95ショアCの範囲である。

【0019】

この発明を特徴付ける新規な特徴は添付の特許請求の範囲に示される。ただし、この発明の好みしい実施例は、他の目的および付随的な効果とともに、添付の図面と関連する以下の詳細な説明を参照して最も良く理解される。図面は以下のとおりである。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】この発明に従う、フォーム状組成物から製造された球状内側コアの斜視図である。

【図2】この発明の二重層コアを製造するのに使用される上側および下側金型キャビティの1実施例の斜視図である。

【図3】この発明に従って製造された、二重層コアおよび内側カバーを具備するフォーピースゴルフボールの断面図である。

【図4】この発明に従って製造された二重層コアおよび内側カバー層のゴルフボール組立體の断面図である。

【図5】この発明に従って製造されたディンプル付きカバーを具備する完成ゴルフボールの斜視図である。

【発明の詳細な説明】

【0021】

[ゴルフボール構造]

種々の構造を具備するゴルフボールをこの発明に従って製造して良い。例えば、フォーピースおよびファイブピースの構造のゴルフボールが製造されて良い。そのようなゴルフボール構造の代表的な説明が以下に提供され、さらに以下に検討される。ここで使用される用語「層」は、一般的にはゴルフボールの任意の球状部分を意味する。より具体的には、1つのバージョンにおいて、二重コアおよび単一層カバーを伴うスリーピースのゴルフボールが製造される。二重コアは内側コア(センタ)とこれを包囲する外側コア層とを含む。他のバージョンでは、二重コアおよび二重カバー(内側カバーおよび外側カバー層)

10

20

30

40

50

を有するフォーピースゴルフボールが製造される。さらに他の構造では、二重コア、ケーシング層、およびカバー層を具備するフォーピースまたはファイブピースのゴルフボールが製造されて良い。ここで使用されるように、用語「ケーシング層」は多層コア部分組立体とカバーとの間に配されるボールの層を意味する。ケーシング層はマントル層または中間層とも呼ばれて良い。種々の層の直径および厚さは、硬度および圧縮のような特性とともに、ゴルフボールの構造および所望の競技性能特性に依存して変化して良い。

【0022】

[内側コア状組成物]

一般的に、フォーム状組成物は、気体の泡をフォーミング（発泡）剤を用いてポリマー混合物中に形成することにより製造される。泡が形成されるときに、混合物が膨らんで、フォーム状組成物が形成され、これが開放状、または閉止状のセル構造を具備するエンドユースの製品へとモールドできる。柔軟性のあるフォーム体は、一般的には開放上のセル構造を具備し、このセル構造においてセル壁は不完全であり、小さな穴を含み、これら穴を介して液体および空気が通り抜ける。そのような柔軟性のあるフォーム体は自動車シート、クッション、マットレス、その他に使用される。堅固なフォーム体は一般的には閉止状のセル構造を伴い、このセル構造においてセル壁は連続的で完璧であり、自動車パネルおよび部品、建築断熱材、その他に使用される。多くのフォームは開放セルおよび閉止セルの双方を含む。閉止セル構造を伴う柔軟なフォームを調合したり、そうでない場合には開放セル構造を伴う堅固なフォームを調合することができる。

【0023】

この発明においては、内側コア（センタ）は、軽量フォーム状熱可塑性または熱硬化性ポリマー組成物を有する。フォームは開放または閉止セル構造またはこれらの組み合わせであって良く、フォーム構造は、比較的堅固なフォームから顕著に柔軟性があるフォームまであって良い。図1を参照すると、幾何中心（6）および外側スキン（8）を具備するフォーム状内側コア（4）がこの発明に従って準備されて良い。

【0024】

広範囲の素樹の熱可塑性および熱硬化性材料をこの発明のフォーム状組成物を形成するために使用されて良く、これは、例えば、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマー、ブレンド、およびハイブリッド；オレフィンをベースにしたコポリマー・アイオノマー樹脂（例えば、DuPontから商業的に入手可能な、Surlyn（商標）アイオノマー樹脂およびDuPont HPF（商標）1000およびHPF（商標）2000；ExxonMobile Chemical Companyから商業的に入手可能な、Iotek（商標）アイオノマー；Dow Chemical Companyから商業的に入手可能な、エチレンアクリ酸コポリマーのAmply（商標）IOアイオノマー；および、A.Schulman Incから商業的に入手可能な、Clarix（商標）アイオノマー樹脂）；例えば、低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、および高密度ポリエチレンを含むポリエチレン；ポリプロピレン；ゴム強化オレフィンポリマー；例えばポリ（メタ）アクリル酸で、アイオノマーコポリマーの一部とならない酸コポリマー；プラスチマー；フレクソマー；スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー；スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロックコポリマー；動的加硫エラストマー；エチレンおよびビニルアセテートのコポリマー；エチレンおよびメチルアクリレートのコポリマー；ポリビニルクロライド樹脂；ポリアミド、ポリ（アミド-エステル）エラストマー、およびアイオノマーおよびポリアミドのグラフトコポリマー（例えば、Arkema Incから商業的に入手可能な、Pebax熱可塑性ポリエーテルブロックアミド）；架橋トランス-ポリイソブレンおよびこれらのブレンド；DuPontから商業的に入手可能なHytex（商標）、Ticona Engineeringから商業的に入手可能なRiteflexのようなポリエステルをベースにした熱可塑性エラストマー；BASFから商業的に入手可能なElastollanのようなポリウレタンをベースにした熱可塑性エラストマー；合成または天然の加硫ゴム；およびこれらの組み合わせを含む。キャスト可能なポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン

10

20

30

40

50

- ポリ尿素のハイブリッドが特に好ましく、なぜならば、これらの材料は以下にさらに検討するように競技性能特性が良好なゴルフボールを製造するのに使用できるからである。用語「ポリウレタンおよびポリ尿素のハイブリッド」は、これらのコポリマーおよびブレンドを含むことを意味する。

【0025】

基本的には、ポリウレタンは、ウレタン結合を含み、これらウレタン結合は、2またはそれ以上のNCO記を含む多官能性イソシアネートを、2またはそれ以上のヒドロキシル基(OH-----OH)と、しばしば、触媒および他の添加物の存在化で反応させることにより形成される。一般的には、ポリウレタンは单一ステップ(ワンショット)または2ステップでプレポリマーまたは準プレポリマーを通じて製造できる。ワンショット法では、すべての要素が一度に組み合わされ、すなわち、すべての生の成分が反応ベッセル中に付加されて反応が起こる。プレポリマー法は過剰なポリイソシアネートが最初に所定の量のポリオールと反応させられてプレポリマーを形成し、このプレポリマーが反応性のNCOを含む。このプレポリマーはつぎに鎖延長剤または硬化剤ポリオールと反応させられて最終的なポリウレタンを形成する。ポリ尿素組成物は先に説明したポリウレタンとは区別され、これらも製造できる。一般的には、ポリ尿素組成物は尿素結合を含み、この尿素結合はイソシアネート基(-N=C=O)をアミン基(NHまたはNH₂)と反応させて形成される。ポリ尿素はポリウレタンと類似な態様で1ショットまたはプレポリマー法のいずれかで製造できる。ポリ尿素ポリマーを形成するには、ポリオールが適切なポリアミンに置換される。ウレタンおよび尿素結合を含むハイブリッド組成物も製造できる。例えば、鎖延長ステップにおいて、ポリウレタンプレポリマーをアミン末端硬化剤と反応させるときに、プレポリマー中の任意の過剰なイソシアネートは硬化剤中のアミン基と反応する。この結果生成されたポリウレタン-尿素組成物はウレタンおよび尿素結合を含み、ハイブリッドと呼ばれて良い。他の例において、ハイブリッド組成物は、ポリ尿素プレポリマーをヒドロキシル末端硬化剤と反応させるときに、製造されて良い。広範囲の種々のイソシアネート、ポリオール、および硬化剤を使用してポリウレタン、およびポリ尿素組成物を製造して良く、これはさらに以下に検討される。

【0026】

フォーム状のポリウレタン、ポリ尿素、または他のポリマー組成物を準備するために、フォーミング剤がポリマー調合に導入される。一般的には2つのタイプのフォーミング剤、すなわち、物理的フォーミング剤および化学的フォーミング剤がある。

【0027】

物理的フォーミング剤

これらフォーミング剤は典型的には高圧力化でポリマー組成物中に直接に導入される気体である。クロロフルオロカーボン(CFC)および部分的にハロゲン化されたクロロフルオロカーボンは効率がよいけれども、多くの国で、環境上の悪影響の点から使用が禁止されている。代替的に、脂肪族または環状の炭化水素の気体、例えばイソブテンおよびベンタンが使用されて良い。負活性気体、例えば、二酸化炭素および窒素も適切である。物理的フォーミング剤とともに、イソシアネートおよびポリオール化合物が反応してポリウレタン結合が形成され反応は熱を生じさせる。フォーム状セルが形成され、フォーミング剤が蒸発するときに気体がフォームのセル中に補足される。

【0028】

化学的フォーミング剤

これらフォーミング剤は典型的には粉末、ペレット、または液体の形態であり、組成物に添加され、加熱時に分解または反応して気体状態の副産物(例えば、窒素または二酸化炭素)を生成する。気体は組成物中に分散して補足され、フォーム状とされる。例えば、水をフォーミング剤として使用して良い。泡が、イソシアネートおよびポリオール化合物および水の混合物中に、高速混合装置によって案内される。以下により詳細に検討されるように、イソシアネートは水と反応して二酸化炭素を生成し、これが混合プロセスにおいて競る中に満たされこれを拡大させる。

10

20

30

40

50

【0029】

好ましくは、化学的フォーミング剤を使用してこの発明のフォーム状組成物を準備する。化学発泡剤は、無機のもの、例えば、炭酸アンモニウム、およびアルカリ金属の炭酸塩であって良く、または、有機のもの、例えば、アゾまたはジアゾ化合物、具体的には窒素をベースにしたアゾ化合物であって良い。適切なアゾ化合物は、これに限定されないが、2, 2'-アゾビス(2-シアノブタン)、2, 2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、アゾジカルボナミド、p, p'-オキシビス(ベンセンフルホニルヒドラジド)、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、p-トルエンスルホニルヒドラジドを含む。他のフォーミング剤は、Crompton Chemical Corporationから販売されるCelogens(商標)の任意のもの、および、ニトロソ化合物、スルホニルヒドラジン、有機酸のアジドおよびそのアナログ、トリアジン、トリ-およびテトラゾール誘導体、スルホニルセミカルバジド、尿素誘導体、グアニジン誘導体、およびアクロキシボロキシンのようなエステルを含む。また、酸および金属の混合物、有機酸および無機炭酸塩の混合物、ニトリルおよびアンモニア塩の混合物のような成分間の化学反応や、尿素の加水分解の結果として気体を放出するフォーミング剤を使用して良い。水は好ましいフォーミング剤である。水は、ポリウレタン調合に添加されるときに、イソシアネート基と反応してカルバミン酸の中間体を形成する。カルバミン酸は容易にカルボキシル基を分解してアミンおよび二酸化炭素を生成する。新たに生成されたアミンは、つぎに、他のイソシアネート基と反応して尿素結合を形成でき、二酸化炭素は泡を形成してフォーム体を製造する。

10

20

【0030】

所定の化学的フォーミング剤の分解反応中には、その反応に必要とされるより多くの熱およびエネルギーが放出される。分解が開始されると、これは比較的長期間続く。これらフォーミング剤が使用されると、長期の冷却期間が一般に必要となる。イリドラジドおよびアゾをベースにした化合物はしばしば発熱性フォーミング剤として使用される。他方、吸熱性フォーミング剤は分解にエネルギーを必要とする。このため、気体の放出は、熱を組成物への供給が停止すると直ちに終了する。これらフォーミング剤を使用して組成物を生成する場合には、必要な冷却期間は短くなる。重炭酸塩およびクエン酸をベースにしたフォーミング剤は発熱性フォーミング剤として使用できる。

30

【0031】

他の適切なフォーミング剤は膨張可能な気体含有マイクロ球を含む。事例的なマイクロ球は、イソペンタン気体のような揮発性気体をカプセル化するアクリロニトリルポリマーシェルを有する。この気体は宮中に発泡剤として含まれる。非膨張の状態で、これは空洞の球の径は10から17μmの範囲であり、真の密度は1000から1300kg/m³である。加熱されたとき、シェルの内部の気体がその圧力を増大させ、熱可塑性シェルは柔らかくなり、この結果マイクロ球の体積が劇的に増大する。充分に膨張すると、マイクロ球の体積は40倍(典型的には径の値は10から40μmに増大する)を越えて増大し、この結果、真の密度は30kg/m³(0.25ポンド/ガロン)になる。典型的な膨張温度は80~190°C(176~374°F)である。そのような膨張可能なマイクロ球はスウェーデンのExpance1またはAkzo Nobelから商業的に入手可能である。

40

【0032】

上述したような化学的または物理的フォーミング剤の代わりに、またはこれに加えて、組成物の比重を低減させる他のタイプのフィラーをこの発明に従って使用して良い。例えば、密度が0.1から1.0g/ccで、平均粒子寸法が10から250ミクロンで、ポリマー、セラミック、およびガラスの未充填マイクロ球が組成物の比重を低下させるのを支援するのに使用され所望の密度および物理特定を達成する。

【0033】

さらに、Cellastol(商標)およびElastocell(商標)の商標名で販売されているBASFポリウレタン材料、閉止セルポリウレタン堅 固性フォームであるマ

50

イクロセルポリウレタン、Elastopor (商標) H、Elastoflex (商標) W柔軟性フォーミングシステム、Elastoflex (商標) E準柔軟性フォーミングシステム、Elastofoam (商標) 柔軟性一体スキンシステム、Elastolit (商標) D/K/R一体堅 固性フォーム、Elastopan (商標) S、Elastollan (商標) 熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) 、その他をこの発明に従って使用して良い。さらに、商標、Infinergy (商標) の下で入手可能な、BASF閉止セル、事前拡張熱可塑性 (TPU) ポリウレタンフォームもこの発明に従うゴルフボールのフォーム状センタを製造するのに使用して良い。これらフォーム材料は、種々のゴルフボール構造において非センタのフォーム状層を形成するのに有益であるとも考えられる。そのような閉止セル、事前拡張TPUフォームはUS特許出願第2012/0329892号、同第2012/0297513号、および、同第2013/0227861号、並びにUS特許第8,282,851号 (Prissok等) に記述され、その内容は参照してここに組み入れる。Bayerは、また、種々の材料を製造しており、これらは、Texin (商標) TPU、Baytec (商標) およびVulkollan (商標) 商標エラストマー、Baymer (商標) 堅 固性フォーム、Baydur (商標) 一体スキンフォーム、Bayfitt (商標) 柔軟性フォームであり、キャスト可能なものの、RIMグレード、噴霧可能なものの、その他として利用可能であり、これらを利用できる。ここで利用することができる、付加的なフォーム状材料は、ポリイソシアヌレートフォームおよび種々の「熱可塑性」フォームを含み、これらは、フリーラジカル (例えばペルオキシド) または照射架橋 (例えばUV、IR、ガンマー、EB照射) により種々の程度に架橋されて良い。また、フォームは、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリオレフィン (メタローセンおよび他のシングルサイト触媒ポリマーを含む) 、エチレンビニルアセテート (EVA) 、アクリレートコポリマー、例えばEMA、EBA、Nucrel (商標) タイプの酸コポリマーまたはターポリマー、エチレンプロピレンゴム (例えばEPR、EPDM、および任意のエチレンコポリマー) 、スチレン-ブタジエン、およびSEBS (任意のKraton-タイプ) 、PVC、PVDC、CPE (塩素化ポリエチレン) から準備されて良い。エポキシフォーム、尿素-ホルムアルデヒドのフォーム、ラテックスフォーム、およびスponジ、シリコーンフォーム、フルオロポリマー フォーム、およびシンタクチックフォーム (充填された空洞球) も利用できる。具体的にはシリコーンフォームが利用されて良い。例えば、内側コア (センタ) がシリコーンフォームゴムから製造され、これを取り巻く外側コア層が非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物から製造されて良い。シリコーンフォームゴム組成物は熱安定性が良好である。したがって、熱硬化性または熱可塑性組成物を内側コアの上により効率よく注型でき、内側コアの化学的および物理的特性が実質的に劣化することがない。

【0034】

ポリマーおよびフォーミング剤に加えて、フォーム状組成物は、例えば、架橋剤、鎖延長剤、表面活性剤、色素および顔料、着色剤、蛍光剤、吸着剤、安定化剤、柔軟化剤、衝撃改良剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等の、他の成分も含んで良い。この発明のポリウレタンフォーム状組成物を準備するために使用される調合は、好ましくは、ポリオール、ポリイソシアネート、水、アミンまたはヒドロキシ硬化剤、表面活性剤、および触媒を含み、これは以下にさらに説明する。

【0035】

フィラー

ポリウレタンフォーム組成物は、例えば鉱物フィラー粒子のようなフィラーを含んで良い。適切なフィラー粒子は、酸化亜鉛、ライムストーン、シリカ、マイカ、バライト、リトポン、硫化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレイ、ビスマス、真鍮、青銅、コバルト、銅、鉄、ニッケル、タングステン、アルミニウム、錫のような粉末金属および合金、沈降珪酸塩水和物、フュームドシリカ、マイカ、カルシウムメタシリケート、硫酸バリウム、硫化亜鉛、リトポン、シリケート、炭化シリコン、珪藻土、炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムまたは炭酸バリウムのような炭酸塩、硫酸カルシウムま

10

20

30

40

50

たは硫酸マグネシウムまたは硫酸バリウムのような硫酸塩を含む。フィラーをフォーム状組成物に付加すると、多くの便益があり、これには組成物の剛性および強度を増強支援することが含まれる。鉱物フィラーは、フォーム状セルの寸法を小さくしてその密度を大きくする傾向がある。鉱物フィラーは、また、硬度、圧縮セット、および引っ張り強度のような物理特性の改善を支援する傾向がある。しかしながら、この実施例においては、フォーム状組成物のフィラーの濃度が、組成物の比重（密度）を実質的に増大させるほど大きくないことが重要である。具体的には、内側コアの比重は、外側コア層の比重より小さくなるように維持され、これについては以下にさらに検討する。フォーム状組成物は、フォーム状組成物（内側コア）の比重が、これを包囲する外側コア層の組成物より小さくなるように維持され、これについては以下にさらに検討する。フォーム状組成物は、10 フォーム状組成物（内側コア）の比重が、これを包囲する外側コア層の組成物より小さくなるように維持され、いくつかのフィラーを含んで良い。1実施例において、フォーム状組成物は実質的にフィラーは含まない。他の実施例において、フォーム状組成物はフィラーを含まず、ポリイソシアネート、ポリオール、並びに、硬化剤、表面活性剤、触媒、および水の混合物からなり、水は混合物を上述のとおり発泡させるのに充分な料だけ添加される。

【0036】

フィラーがフォーム状組成物に添加されるならば、クレイ粒子フィラーがとくに最適である。クレイ粒子フィラーは、Gramite（商標）混合鉱物チクロソロープを含み、Southern Clay Product社から商業的に入手可能なCloisite（商標）およびNanofill（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）ナノクレイを利用して良い。ナノチューブおよびナノフレークのような他の名のスケール材料も用いて良い。またタルク粒子（例えばLuzenac America社から商業的に入手可能なLuzenac HAIR（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、粉碎ガラス、およびマイクロガラス）、およびこれらの組み合わせを利用して良い。金属酸化物フィラーは良好な熱安定性を有し、添加されて良く、これは、例えば、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、タンゲステン、担架タンゲステン、鉛シリケートフィラーを含む。例えば、銅、スチール、真鍮、タンゲステン、チタン、アルミニウム、マンガン、モリブデン、コバルト、ニッケル、鉄、鉛、錫、亜鉛、バリウム、ビスマス、青銅、銀、金、およびプラチナ、ならびにこれらの合金および組み合わせのような、粒子；粉末；および遷移のような金属フィラーもフォーム状組成物に添加して良い。30

【0037】

表面活性剤

フォーム組成物は、また、フォームを安泰化させ、また、フォーム状セルの寸法及び構造を制御するのを支援するために、表面活性剤を含んで良い。1つの好ましいバージョンでは、フォーム状組成物はシリコーン表面活性剤を含む。一般的には、シリコーン表面活性剤は、フォーム状セルの寸法を制御するのを支援し、また、セル壁を安定化させてセルの崩壊を阻止する。先に検討したように、液体反応物はフォームを迅速に形成するように反応する。「液体」フォームは、比較的短時間間隔において固体のシリコーンフォーム中へと展開する。シリコーン構造が付加されないならば、液体反応物と拡張する気体の泡との間の気体-液体界面が応力を支持しないであろう。この結果、セル窓がひび割れ、避け、セル壁排水が可能である。この結果、フォームはそれ自体で崩壊してしまう。シリコーン表面活性剤を添加すると、気体-液体の界面に沿って表面張力の勾配が形成されやすくなり、セル液の流れだしの減少を支援する。シリコーン界面活性剤は比較的小さな表面張力を伴い、このため、フォームの表面張力の減少を支援できる。シリコーン表面活性剤は、それ自体でフォーム状セル壁を配向させ、表面長祿を減少させて表面張力の勾配を形成すると考えられている。シリコーン表面活性剤を添加することにより、ブローアイシング効率および核生成が支援され、このため、より多くの泡が系の中に形成される。シリコーン表面活性剤は、また、非常に多くの数のより小さなフォーム状セルを形成するのを支援し、表面活性剤の小さな表面張力ゆえにフォームの閉止セル含量を増大させる。このため、フォーム中のセル構造が維持されて、気体がセル壁から核発するのを阻止するようになる。セ 40

10

20

30

40

50

ル寸法が小さくなるのに従って、熱伝導率が減少する。製造されたフォーム状材料は、また、より大きな圧縮強度および係数を有する傾向がある。これら改良された物理特性は、閉止セル含量の増大、および、より小さなセル寸法に起因するであろう。

【0038】

後に検討するように、1つの好ましい実施例において、フォーム状内側コアの比重（密度）は外側コアの比重より小さい。鉱物フィラーまたは他の添加物がフォーム状組成物流に含まれるならば、フォーム上の内側コアの比重（密度）が、外側コア層の比重より大きいようなレベルまで増加させるような量、添加させるべきではない。ボールの質量が外側表面（例えば、外側コア層）に集中させられ、外側コア層が内側コア層より大きな比重を有すると、ボールの慣性モーメント（M O I）が比較的大きくなる。そのようなボールでは、質量の多くがボールの回転軸から離れて位置づけられ、そのため、スピンドルを生成するために、より大きな力が必要となる。これらのボールは、一般的には、ボールとクラブとの間の接触の後にボールがクラブのフェースから離れるときに、小さなスピンドルしか発生させない。そのようなコア構造（外側コアの比重が内側コアの比重より大きなもの）はこの発明では好ましいものである。そのため、1つの好ましい実施例において、フォーム状組成物中の鉱物フィラーの濃度は約0.1から約9.0重量%の範囲である。

10

【0039】

[ポリウレタンフォームの特性]

この発明のポリウレタンフォーム組成物は、多くの化学的および物理的な特性を有し、これら特性により、これら組成物が、ゴルフボールのコア組立体に使用して適切なものとなっている。例えば、イソシアネートおよびポリオール成分および発泡剤の反応に関連する特性があり、具体的には、「クリーム時間」、「ゲル時間」、「ライズ時間」、「タックフリー時間」、および「フリーライズ密度」である。一般的には、クリーム時間は、原料の成分を一緒に混合した時点から混合物が外見上濁り始め、または色を変化させ、所期状態から上昇する点までの時間間隔を指す。通常、この発明のフォーム状組成物のクリーム時間は、約20から約240秒の範囲内である。一般的に、ゲル時間は、原料成分と一緒に混合した時点から、膨張したフォームが重合化またはゲル化を開始する時点までの時間間隔を指す。ライズ時間は、一般的には、原料成分と一緒に混合した時点から、反応されたフォームが最も大きな体積または最も大きな高さに達した時点までの時間間隔を指す。この発明のフォーム状組成物のライズ時間は典型的には約60から約360秒の範囲内である。タックフリー時間は、反応済みフォームが粘着性を喪失するのに要する時間を指し、この発明のフォーム状組成物のタックフリー時間は通常では約60から約3600秒である。フリーライズ密度はカバーやトップを金型に配置すること無しに何の制約なく増大することが許容されたときの、生成されたフォームの

20

【0040】

フォームの密度は重要な特性であり、重量単位当たりの体積として定義され（典型的にはg / cm³）、ASTM D-1622に従って測定できる。フォームの硬度、剛性、および負荷負担能力はフォームの密度と独立であるけれども、大きな密度のフォームは典型的には大きな硬度および剛性を有する。通常、大きな密度のフォームは大きな圧縮強度を有する。驚くべきことに、この発明に従ってゴルフボールの内側コアを製造するために使用されるフォーム状組成物は、比較的小さな密度を持つけれども、フォーム自体は硬い。引っ張り応力、引き裂き抵抗、および伸長は、一般的にはフォームの破壊または引き裂けに対する抵抗能力を指し、これら特性はASTM D-1623に従って測定できる。フォームの耐久性は重要であり、これは、フィラーは他の添加物をフォーム状組成物中に導入するとフォームが破棄され避ける傾向が大きくなるからである。一般的には、この発明のフォーム状組成物の引っ張り強度は約20から約1000psi（フォームのライズ方向に平行）、および、約50から約1000psi（フォームのライズ方向に垂直）の範囲であり、これはASTM D-1623に従って23°C、50%の相対湿度（RH）で測定した。他方、この発明のフォームの曲げ弾性率は一般的には約5から約45kPaの範囲内であり、これはASTM D-790で測定され、フォームは一般的には20

30

40

50

0から50000psiの圧縮弾性率を有する。

【0041】

他の試験において、圧縮強さがASTM D-1621に従うInstron機器により測定される。フォームがブロックに切断され、ブロックを10%だけ圧縮するのに必要な力として圧縮強さが測定される。一般的には、この発明のフォーム状組成物の圧縮強さは、23°Cで、50%の相対湿度(RH)で、ASTM D-1621に従い測定して、約100から約1800psi(フォームのライズに対して平行および垂直)である。試験は、フォームのライズに対して垂直に、または平行に行われる。圧縮セットのパーセンテージ(%)も使用できる。これは、フォームサンプルを2つの金属板の間で、制御された時間および温度の条件下で(標準は、70°C(158°F)で22時間)、圧縮した後のフォームサンプルの永久的な変形を測定したものである。フォームは「セット」に残された元の厚さの所定のパーセンテージとして設定される厚さまで圧縮される。好ましくは、フォームの圧縮セットは10パーセント(%)より小さく、すなわち、フォームは元の厚さの90%またはそれ以上の点まで回復する。

【0042】

[フォーム組成物の準備方法]

この発明のフォーム状組成物は種々の方法を用いて準備して良い。1つの好ましい実施例では、この方法は、ポリイソシアネート、ポリオール、水、硬化剤、表面活性剤、および触媒の反応性混合物を有するキャスティング可能な組成物を準備することを含む。モータ付き混合機を用いて出発成分を一緒に混合して反応性液体混合物を形成して良い。代替的には成分を手作業で混合して良い。成分と一緒に混合するときに発熱反応が起こり、これは反応性混合物を金型キャビティ(金型半体または金型カップとも呼ばれる)中に注入するときに継続して起こる。金型半体は第1および第2、または上側または下側、金型キャビティとも呼ばれて良い。金型キャビティは、好ましくは、例えば真鍮または珪素青銅のような金属から製造する。

【0043】

図2を参照すると、金型キャビティは全般的には(9)および(10)で示される。下側および上側キャビティ(9、10)は下側および上側金型枠板(11、12)に配置される。枠板(11、12)は案内ピンおよび相補的な整合孔(図示しない)を含む。案内ピンを整合孔に挿入して下側板(11)を上側板(12)に固定する。下側および上側キャビティ(9、10)は、枠板(11、12)を締めつけるときに一体に係合させられる。下側および上側金型キャビティ(9、10)が結合されて一体になるとき、これらが、球状のコアを収容する内側の球状キャビティを形成する。上側キャビティは排出部または孔(14)を含み、フォームを拡張させてキャビティを一様に満たすことを可能にする。第2のオーバーフロー室部(16)が排出部(14)の上に配置され、フォームのオーバーフロー量を調整し、もって、キャビティ内で成型されるコア構造の密度を調整するのに使用できる。下側および上側金型キャビティ(9、10)が一緒に係合させられ、充分な熱および圧力が印加されるとき、フォーミングされた組成物が硬化し、凝固して比較的堅固で軽量な球状コアを形成する。できたコアは冷却され金型から取り外される。

【0044】

[内側コアの硬度]

図1に示すように、幾何中心(6)および外側スキン(8)を具備するフォーミングされた内側コア(4)は先に検討したモールド法に従って準備して良い。外側スキン(8)は、全般的には、コア構造の外側表面を形成する非フォーム状の領域である。できた内側コアの径は好ましくは約0.100から約1.110インチの範囲内である。例えば、内側コアの径は約0.250から約1.000インチの範囲内であって良い。他の例では、内側コアの径は約0.300から約0.800インチの範囲内であって良い。より具体的には、内側コアの径の寸法は、好ましくは、下限が約0.10、または0.12、または0.15、または0.17、または0.25、または0.30、または0.35、または0.38、または0.45、または0.50、または0.52、または0.55インチで

10

20

30

40

50

あり、上限が約 0.60、または 0.63、または 0.65、または 0.70、または 0.74、または 0.80、または 0.86、または 0.90、または 0.95、または 1.00、または 1.02、または 1.10 インチである。内側コアの外側スキン (8) は比較的薄く、その厚さは、好ましくは、約 0.020 インチ未満であり、より好ましくは、約 0.010 インチ未満である。1 つの好ましい実施例において、フォーム状のコアは「正」の硬度勾配（すなわち、内側コアの外側スキンがその幾何中心より硬い）を有する。

【0045】

例えば、内側コアの幾何中心の硬度 (Hinner core center) は、ショア C 単位で測定したときに、約 10 ショア C またはそれ以上であり、好ましくは、その下限が約 10、または 13、または 16、または 20、または 25、または 30、または 32、または 34、または 36、または 40 ショア C であり、上限が約 42、または 44、または 48、または 50、または 52、または 56、または 60、または 62、または 65、または 68、または 70、または 74、または 78、または 80、または 84、または 90 ショア C である。1 つの好ましいバージョンにおいて、幾何中心の硬度 (Hinner core center) は、約 40 ショア C である。

【0046】

柔軟性があり、比較的柔らかなフォームを使用するとき、フォームの (Hinner core center) のショア A 硬度は、約 10 またはそれ以上であって良く、好ましくは、その下限が、15、18、20、25m28、30、35、38、または 40 ショア A 硬度であり、その下限が約 45 または 48、または 50、54、58、60、65、70、80、85、または 90 ショア A 硬度である。1 つの好ましい実施例において、フォームの (Hinner core center) は約 55 ショア A である。

【0047】

Hinner core center は、ショア D 単位で測定したときに、約 15 ショア D またはそれ以上であり、より好ましくは、その下限が約 15、または 18、または 20、または 22、または 25、または 28、または 30、または 32、または 36、または 40、または 44 ショア D であり、上限が約 45、または 48、または 50、または 52、または 55、または 58、または 60、または 62、または 64、または 66、または 70、または 72、または 74、または 78、または 80、または 82、または 84、または 88、または 90 ショア D の範囲内である。

【0048】

他方、内側コアの外側表面の硬度 (Hinner core surface) は、ショア C 単位で測定したときに、約 20 ショア C またはそれ以上であり、例えば、その下限が約 10、または 14、または 17、または 20、または 22、または 24、または 28、または 30、または 32、または 35、または 36、または 40、または 42、または 44、または 48、または 50 ショア C であり、上限が約 52、または 55、または 58、または 60、または 62、または 64、または 66、または 70、または 74、または 78、または 80、または 86、または 88、または 90、または 92、または 95 ショア C である。柔軟性があり、比較的柔らかなフォームを使用するとき、フォームの (Hinner core surface) のショア A 硬度は約 12 またはそれ以上であり、好ましくは、その下限が 12、16、20、24、26、28、30、34、40、42、46、または 50 ショア A 硬度であり、その上限が約 52、55、58、60、62、66、70、74、78、80、84、88、90、または 92 ショア A 硬度である。1 つの好ましい実施例において、(Hinner core surface) は約 60 ショア A である。(Hinner core surface) は、ショア D 単位で測定したときに、好ましくは、その下限が約 25、または 28、または 30、または 32、または 36、または 40、または 44 ショア D であり、上限が約 45、または 48、または 50、または 52、または 55、または 58、または 60、または 62、または 64、または 66、または 70、または 74、または 78、または 80、または 82、または 84、

10

20

30

40

50

または 88、または 90、または 94、または 96 ショア D である。

【0049】

[内側コアの密度]

フォーム状内側コアの比重は好ましくは約 0.20 から約 1.00 g / cc である。すなわち、内側コアの密度（内側コア構造に任意の点で測定して）は、好ましくは約 0.20 から約 1.00 g / cc の範囲内である。用語「内側コアの比重」（「SG_{inner}」が、全般的には、内側コア構造の任意の点で測定して内側コアの比重を意味する。ここでは「SG_{center}」と呼ぶことがある。しかしながら、内側コア構造の異なる点で測定した比重が異なっても良いことに留意されたい。例えば、フォーム状内側コアは「正」の密度勾配を有して良い（すなわち、内側コアの外側表面（スキン）が内側コアの幾何中心より大きな密度を有して良い）。1つの好ましいバージョンでは、内側コアの幾何中心の比重（SG_{center of inner core}）は、0.80 g / cc 未満であり、より好ましくは、0.70 g / cc 未満である。より具体的には、1つのバージョンにおいて、（SG_{center of inner core}）は約 1.0 から約 0.06 g / cc の範囲内である。例えば、（SG_{center of inner core}）は、下限が約 0.10、または 0.15、または 0.20、または 0.24、または 0.30、または 0.35、または 0.37、または 0.40、または 0.42、または 0.45、または 0.47、または 0.50 であり、上限が約 0.60、または 0.65、または 0.70、または 0.74、または 0.78、または 0.80、または 0.82、または 0.84、または 0.85、または 0.88、または 0.90 g / cc の範囲内であって良い。他方、内側コアの外側表面（スキン）の比重（SG_{skin of inner core}）は、1つの好ましいバージョンでは、約 0.90 g / cc より大きく、より好ましくは、1.00 g / cc より大きい。例えば、（SG_{skin of inner core}）は、約 0.90 から約 2.00 の範囲内に納まって良い。より具体的には、1つのバージョンにおいて、（SG_{skin of inner core}）は、下限が約 0.90、または 0.92、または 0.95、または 0.98、または 1.00、または 1.02、または 1.06、または 1.10、または 1.12、または 1.15、または 1.18 で、上限が約 1.20、または 1.24、または 1.30、または 1.32、または 1.35 g / cc であって良い。他の例では、外側スキンの比重は 0.90 g / cc であって良い。例えば、外側スキンの比重（SG_{skin of inner core}）は、約 0.75、または 0.80、または 0.82、または 0.85、または 0.88 g / cc であって良い。そのような例において、（SG_{center of inner core}）および（SG_{skin of inner core}）の双方が 0.90 g / cc より小さい場合、それでも、（SG_{center of inner core}）が（SG_{skin of inner core}）より小さいことが好ましい。

【0050】

[ポリウレタンフォームを製造するためのポリイソシアネートおよびポリオール]

先に検討したように、1つの好ましい実施例において、フォーム状ポリウレタン組成物を利用して内側コアを形成する。全般的には、ポリウレタン組成物は、イソシアネート基（-N=C=O）をヒドロキシル基（OH）と反応させて形成されたウレタン結合を含む。ポリウレタンは、2つ、またはそれ以上のイソシアネート基を含む他官能性イソシアネートを2またはそれ以上のヒドロキシル基を含むポリオールと反応させて製造される。調合は、触媒、表面活性剤、および他の添加物を含んでも良い。

【0051】

具体的には、この発明のフォーム状内側コアは、芳香族ポリウレタンを有する組成物から準備されて良く、これは、好ましくは、芳香族ジイソシアネートをポリオールと反応させて形成される。この発明に従って使用されて良い適切な芳香族ジイソシアネートは、例えば、トルエン 2,4-ジイソシアネート（TDI）、トルエン 2,6-ジイソシアネート（TDI）、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）、2,4'-メ

チレンジフェニルジイソシアネート (MDI) 、ポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネート (PMDI) 、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 (PDI) 、ナフタレン、1,5-ジイソシアネート (NDI) 、ナフタレン2,4-ジイソシアネート (NDI) 、p-キシレンジイソシアネート (XDI) 、および、これらのホモポリマーおよびコポリマーおよびブレンドを含む。芳香族イソシアネートはヒドロキシルまたはアミン化合物を反応して、融点が高く、耐久性があり、丈夫なポリマーを製造できる。できたポリウレタンは一般的には機械強度および引き裂き抵抗が良好である。

【0052】

代替的には、内側コアのフォーム状組成物は脂肪族ポリウレタンを有する組成物から準備されて良く、これは、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートをポリオールと反応させて製造される。この発明に従って使用されて良い適切な脂肪族ジイソシアネートは、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (H_{1,2}MDI) 、メタテトラメチレンキシレンジイソシアネート (TMXDI) 、トランス-シクロヘキサンジイソシアネート (CHDI) 、1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン；1,4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン；および、これらのホモポリマーおよびコポリマーおよびブレンドを含む。できたポリウレタンは全般的には良好な光および熱安定性を有する。好ましい多官能性イソシアネートは、2.0から3.5、より好ましくは2.2から2.5の範囲の官能性を有する、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) 、2,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) 、および、ポリメリックMDIである。

10

【0053】

任意の適切なポリオールを用いて、この発明に従ってポリイソシアネートと反応させて良い。事例的なポリオールは、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/充分にハロゲン化された誘導体を含む）、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、およびポリカーボネートポリオールを含む。1つの好ましい実施例において、ポリオールはポリエーテルポリオールを含む。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、およびこれらの混合物を含む。炭化水素鎖は、飽和または不飽和結合、および置換または非置換芳香族および環状基を具備して良い。好ましくはこの発明のポリオールはPTMEGを含む。

20

【0054】

以下にさらに検討するように、鎖延長剤（硬化剤）を混合物に添加してポリウレタンポリマーの分子量を大きくできる。全般的には、ヒドロキシ末端硬化剤、アミン末端硬化剤、およびこれらの混合物を利用する。

30

【0055】

触媒を用いてイソシアネートおよびポリオール化合物の間の反応を促進して良い。適切な触媒は、これに限定されないが、ビスマス触媒；亜鉛オクトエート；錫触媒、例えば、ビス-ブチル錫ジラウレート、ビス-ブチル錫ジアセテート、スタンナンオクトエート；錫 (II) クロライド、錫 (IV) クロライド、ビス-ブチル錫ジメトキシド、ジメチル-ビス [1-オキソジシルオキシ] スタンナン、ジ-n-オクチル錫ビス-イソオクチルメルカプトアセテート；アミン触媒、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,4-ジアザ (2,2,2) ビシクロオクタン、テトラメチルブタンジアミン、ビス [2-ジメチルアミノエチル] エーテル、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、ジエタノールアミン、ジメチエタノールアミン、N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]-N-メチルエタノールアミノ、N-エチルモルホリン、3-ジメチルアミノ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、およびN,N',N''-ジメチルアミノプロピルヘキサヒドロトリアジン；有機酸、例えばオレイン酸およびアセ

40

50

チル酸；遅延触媒；およびこれらの混合物を含む。ジルコニウムをベースにした触媒、例えば、具体的には、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル；亜鉛錯体およびアミン化合物の混合物、例えば、King Industriesから入手可能なKKAT(商標)XK614；およびアミン触媒、例えば、Momentive Specialty Chemicals Incから入手可能なNiax(商標)A-2およびA-33が、とくに好ましい。sy九倍は好ましくは反応性混合物中の化合物の反応を触発するのに充分な量だけ添加される。1つの実施例において、触媒は、組成物の重量に対して、約0.001パーセントから約1パーセント、好ましくは、0.1から0.5パーセントの量だけ存在する。

【0056】

10

1つの好ましい実施例において、上述したように、水がフォーミング剤として使用される。水はポリイソシアネート化合物を反応して二酸化炭素ガスを生成し、これが混合物のフォーミングを誘発する。水とポリイソシアネート化合物との反応の速度はフォームがどれだけ速く形成されるかに影響を与え、これは、フォームのクリーム時間、ゲル時間、およびライズ時間のような反応ポリフィール特性によって把握される。

【0057】

ヒドロキシ鎖延長剤(硬化剤)は好ましくはつぎのグループから選択される。そのグループは、エチレングリコール；ジエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；2-メチル-1,3-プロパンジオール；2-メチル-1,4-ブタンジオール；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；モノイソプロパノールアミン；ジイソプロパノールアミン；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；1,2-ブタンジオール；1,3-ブタンジオール；1,4-ブタンジオール；2,3-ブタンジオール；2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール；トリメチロールプロパン；シクロヘキシルジメチルオール；トリイソプロパノール；N,N,N',N'-テトラ-(2-ヒドロキシルプロピル)-エチレンジアミン；ジエチレングリコールビス-(アミノプロピル)エーテル；1,5-ペンタンジオール；1,6-ヘキサンジオール；1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサン；1,4-シクロヘキシルジメチルオール；1,3-ビス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]シクロヘキサン；1,3-ビス-[2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]シクロヘキサン；トリメチロールプロパン；ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG、好ましくは約250～約3900の分子量を持つもの)；およびこれらの混合物からなる。ジ-、トリ-、およびテトラ-官能性ポリカプロラクトンジオール、例えば、1,4-ブタンジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、または2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-ブタンジオールを伴って開始された2-オキセパノンポリマーを利用して良い。

20

【0058】

30

ポリウレタンプレポリマーを鎖延長するのに採用できる、適切なアミン鎖延長剤(硬化剤)は、これに限定されないが：不飽和ジアミン、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチレン-ジアニリンまたは"MDA")、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,2-または1,4-ビス(sec-ブチルアミノ)ベンゼン、3,5-ジエチル-(2,4-または2,6-)トルエンジアミンまたは"DETDA"、3,5-ジメチルチオ-(2,4-または2,6-)トルエンジアミン、3,5-ジエチルチオ-(2,4-または2,6-)トルエンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチレン-ビス(2-エチル-6-メチル-ベンゼンアミノ))、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)または"MOCA")、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジエチルアニリン))、2,2'-ジクロロ-3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチ

40

50

レン - ビス (3 - クロロ - 2 , 6 - ジエチレンアニリン) または "M C D E A") 、 3 , 3 ' - ジエチル - 5 , 5 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタンまたは "M D E A" 、 3 , 3 ' - ジクロロ - 2 , 2 ' , 6 , 6 ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジフェニルメタン、 3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジフェニルメタン、 4 , 4 ' - メチレン - ビス (2 , 3 - ジックロロアニリン) (すなわち 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタンまたは "M D C A" 、 4 , 4 ' - ビス (s e c - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン、 N , N ' - ジアルキルアミノ - 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) 、ポリエチレングリコール - ジ (p - アミノベンゾエート) 、ポリテトラメチレングリコール - ジ (p - アミノベンゾエート) ; 飽和アミン、例えば、エチレンジアミン、 1 , 3 - プロピレンジアミン、 2 - メチル - ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 2 , 2 , 4 - および 2 , 4 , 4 - トリメチル - 1 , 6 - エキサンジアミン、イミノ - ビス (プロピルアミン) 、イミド - ビス (プロピルアミン) 、メチルイミノ - ビス (プロピルアミン) (すなわち N - (3 - アミノプロピル) - N - メチル - 1 , 3 - プロパンジアミン) 、 1 , 4 - ビス (3 - アミノプロキシ) ブタン (すなわち 3 , 3 ' - [1 , 4 - ブタンジイルビス - (オキシ) ビス] - 1 - プロパンアミン) 、ジエチレングリコール - ビス (プロピルアミン) (すなわち ジエチレングリコール - ジ (アミノプロピル) エーテル) 、 4 , 7 , 10 - トリオキサトリデカン - 1 , 13 - ジアミン、 1 - メチル - 2 , 6 - ジアミノ - シクロヘキサン、 1 , 4 - ジアミノ - シクロヘキサン、ポリ (オキシエチレン - オキシプロピレン) ジアミン、 1 , 3 - または 1 , 4 - ビス (メチルアミノ) - シクロヘキサン、イソホロンジアミン、 1 , 2 - または 1 , 4 - ビス (s e c - ブチルアミノ) - シクロヘキサン、 N , N ' - ジイソプロピル - イソホロンジアミン、 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 3 , 3 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 N , N ' - ジアルキルアミノ - ジシクロヘキシルメタン、ポリオキシエチレンジアミン、 3 , 3 ' - ジエチル - 5 , 5 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、ポリオキシプロピルジアミン、 3 , 3 ' - ジエチル - 5 , 5 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン (すなわち、 4 , 4 ' - メチレン - ビス (2 , 6 - ジエチルアミノシクロヘキサン)) 、 3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 2 , 2 ' - ジクロロ - 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 (エチレンオキシド) - キャップドポリオキシプロブレンエーテルジアミン、 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、 4 , 4 ' - ビス (s e c - ブチルアミノ) ジシクロヘキシルメタン ; トリアミン、例えば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、 (プロピレンオキシド) ベースのトリアミン (すなわち、ポリオキシプロブレントリアミン) 、 N - (2 - アミノエチル - 1 , 3 - プロピレンジアミン (すなわち N ₃ - アミン) 、 N - (アミノプロピル) エチレンジアミン、 N - (アミノプロピルブチレンジアミン、 N - (アミノエチル) ヘキサメチレンジアミン、 N - (アミノプロピル) ヘキサメチレンジアミン、トリメチロールプロパンベースのトリアミン、グリセリンベースのトリアミン、 (すべて飽和) ; テトラアミン、例えば、 N , N ' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン (すなわち、 N ₄ アミン) (双方飽和) 、トリメチレンテトラアミン ; および他のポリアミン、例えば、テトラエチレンペニタミン (飽和) を含む。 1 つの適切なアミン末端鎖延長剤は E t h e c u r e (商標、ジメチルチオトルエンジアミンまたは 2 , 6 - ジアミノ - 3 , 5 - ジメチルチオトルエンおよび 2 , 4 - ジアミノ - 3 , 5 - ジメチルチオトルエンの混合物) である。鎖延長剤として使用されるアミン硬化剤は環状構造を有し、その分子量は小さい (250 以下) 。

【 0059 】

ヒドロキシ末端硬化剤を使用するとき、できたポリウレタン組成物はウレタン結合を含む。他方、アミン末端硬化剤を使用するとき、任意の過剰なイソシアネート基が硬化剤中

10

20

30

40

50

のアミン基と反応する。できたウレタン組成物はウレタン結合および尿素結合を含み、ポリウレタン／尿素ハイブリッドと呼ばれて良い。

【0060】

【コア組成物】

先に検討したように、2層または二重コアが好ましくは製造され、ここで、内側コア（センタ）が外側コア層に包囲され、センタはフォーム状組成物から製造される。1つの好ましい実施例において、外側コア層は非フォーム状熱硬化性組成物から製造され、より好ましくは、非フォーム状熱硬化性ゴム組成物から製造される。

【0061】

外側コア層を製造するために使用して良い、適切な熱硬化性ゴムは、これに限定されないが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレンプロピレンゴム（「EPR」）、エチレン-プロピレン-ジエン（「EPDM」）ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム（例えば、「SI」、「SIS」、「SB」、「SBS」、「SIBS」、その他、ただし「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、「B」はブタジエンである）、ポリアルケナマ、例えば、ポリオクテナマー、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ポリスチレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリ尿素エラストマー、メタローセン触媒エラストマーおよびプラスチマー、イソブチレンおよびp-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびp-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、ブタジエンのアクリロニトリルとのコポリマー、ポリクロロブレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソブレンゴム、アクリロニトリル塩化イソブレンゴム、およびこれらの2以上の組み合わせを含む。好ましくは、外側コア層はポリブタジエンゴム組成物から形成される。

【0062】

熱硬化性ゴム組成物は、慣用的な硬化プロセスを用いて硬化して良い。適切な硬化プロセスは、例えば、過酸化物硬化剤、硫黄硬化剤、高エネルギー照射、およびこれらの組み合わせを含む。好ましくは、ゴム組成物は、有機過酸化物、遊離基を生成できる高エネルギー照射ソース、およびこれらの組み合わせから選択された遊離基開始剤を含む。1つの好ましいバージョンでは、ゴム組成物は過酸化物硬化処理される。適切な有機過酸化物は、これに限定されないが、ジクミルペルオキシド；n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート；1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン；ジ-t-ブチルペルオキシド；ジ-t-アミルペルオキシド；t-ブチルペルオキシド；t-ブチルクミルペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3；ジ(2-t-ブチル-ペルオキシイソプロピル)ベンゼン；ジラウリルペルオキシド；ジベンゾイルペルオキシド；t-ブチルヒドロペルオキシド；およびこれらの組み合わせを含む。好ましい実施例においては、遊離基開始剤はジクミルペルオキシドであり、これは、非限定的には、Akzo Nobel社から商業的に入手可能なPerkadox(商標)BCである。過酸化物遊離基開始剤は、一般的には、ゴム組成物注に、ゴム全体の重量で100部に対して少なくとも0.05部の量だけ存在し、または、下限がゴム全体の重量で100部に対して0.05部、または0.1部、または1部、または1.25部、または1.5部、または2.5部、または5部で、上限がゴム全体の重量で100部に対して2.5部、または3部、または5部、または6部、または10部、または15部の範囲の量だけ存在する。濃度は、とくに断らない限り、パーセントペーハンドレッド（100部に対する部、phr）である。ここで使用されるように、用語「パーセントペーハンドレッド」は、ポリマー成分の重量100部に対する、混合物中に存在する特定の成分の重量部の数として定義される。数学的には、ポリマーの総重量で成分の重量を割って、100のファクタを掛けたものとして表される。

【0063】

ゴム組成物はさらに反応性架橋コエージェントを含んで良い。適切な反応性コエージェントは、これに限定されないが、3~8この炭素原子を具備する不飽和カルボン酸の金属

10

20

30

40

50

塩；不飽和ビニル化合物および多価モノマー（例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート）；フェニレンビスマレイミド；およびこれらの組み合わせを含む。適切な金属塩の具体的な例は、これに限定されないが、アクリレート、ジアクリレート、メタクリレート、およびジメタクリレートの1または複数の金属塩であり、ここで、金属がマンガン、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、リチウム、およびニッケルである。具体的な実施例では、コエージェントはアクリレート、ジアクリレート、メタクリレート、およびジメタクリレートの亜鉛塩から選択される。他の具体的な実施例では、エージェントは亜鉛ジアクリレート（ZDA）である。コエージェントが亜鉛ジアクリレートおよび/または亜鉛ジメタクリレートであるときには、コエージェントは典型的にはゴム組成物中に、下限がゴムの総重量100部に対して1または5、または10、または15、または19、または20部で、上限がゴムの総重量100部に対して24、または25、または30、または35、または40、または45、または50、または60部の範囲で存在する。
10

【0064】

ハロゲン化有機硫黄、有機ジスルフィド、または無機ジスルフィド化合物のような遊離基捕捉剤がゴム組成物中に添加されて良い。これら化合物は「柔軟化および高速化剤」として機能しても良い。ここで用いられるように「柔軟化および高速化剤」はコアを（1）一定の「反発係数」（COR）においてより柔軟にできる、および/または（2）柔軟化および高速化剤なしで透過に準備されたコアと較べたときにより高速にできる（等しい圧縮でより大きなCORを得る）任意のエージェントまたはそれらのブレンドを意味する。好ましいハロゲン化硫黄化合物は、これに限定されないが、ペンタクロロチオフェノール（PCTP）およびPCTPの塩、例えばZn PCTPである。ゴルフボールの内部コアにPCTPおよびZn PCTPを採用することにより柔らかくて速い内部コアを実現する。PCTPおよびZn PCTP化合物はコアの弾力性および反発係数を増大させるのに役立つ。具体的な実施例では、柔軟化および高速化剤は、Zn PCTP、PCTP、ジトリルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジキシリルジスルフィド、2-ニトロリソルシノールおよびこれらの組み合わせである。
20

【0065】

さらに、ゴム組成物はエラストマーの破壊を阻止するために酸化防止剤を含んで良い。また、プロセス助剤、例えば、高分子量の有機酸またはその塩を組成物に添加してよい。促進剤、色素および顔料、湿潤剤、表面活性剤、可塑剤、発色剤、蛍光剤、安定化剤、柔軟化剤、衝撃修正剤、オゾン劣化防止剤のような他の成分を、この業界で知られている他の添加物と同様に、ゴム組成物に添加して良い。ゴム組成物は、フィラー、例えば、カーボンブラック、クレイ、および先に検討したナノクレイ粒子、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、粉碎ガラス、およびマイクロガラス）、雲母および雲母ベースの顔料（例えばThe Merck Groupから商業的に入手可能なIridin 蛍光発色顔料）およびこれらの組み合わせから選択されるフィラーも含んで良い。例えば、銅、スチール、真鍮、タンゲステン、チタン、アルミニウム、マンガン、モリブデン、コバルト、ニッケル、鉄、鉛、錫、亜鉛、バリウム、ビスマス、青銅、銀、金、およびプラチナ、ならびにこれらの合金および組み合わせmp粒子；粉末；フレーク；およびファイバのような金属フィラーもゴム組成物に添加されて組成物の比重を適宜に調整しても良い。以下にさらに検討するように、1つの好ましい実施例において、内側コア層の比重（密度）は外側コア層の比重より小さく、内側カバー層の比重は外側コア層の比重より大きい。したがって、外側コア層を形成するために使用されるポリブタジエンゴム組成物（または他の熱硬化性材料）にフィラーが添加されるならば、フィラーの濃度は、外側コアの比重が内側コアの比重より依然として大きくなるようなものである。しかしながら、同時に、フィラーの濃度は、実質的に組成物の比重を増大させて、外側コア層の比重が内側カバー層の比重より大きくなるようにするほど過剰なものではない。換言すると、外側コア層の比重は内側コア層の比重より大きくなるように維持され、他方、同時に、これは内側カバー層の比重より小さい。ポリブタジエンゴム組成物は、ゴ
30
40
50

ム組成物（外側コア）の比重が内側カバー層の組成物より小さく維持される限り、いくつかのフィラーを含んで良い。1実施例において、ポリブタジエンゴム組成物は実質的に不活性フィラーを含まない。他の実施例において、ポリブタジエン組成物は不活性フィラーを含まず、ポリブタジエンゴム、フリーラジカル開始剤、架橋コエージェント、およびソフトおよびファースト剤の混合物からなり、これらはさきに検討したとおりである。

【0066】

この発明に従って利用することができる商業的に入手可能なポリブタジエンゴムの例は、これに限定されないが、タイ王国、バンコクのB S T エラストマーズから入手可能なB R 0 1 およびB R 1 2 2 0 、ミシガン州ミッドランドのD O Wケミカル社から入手可能なS E B R 1 2 2 0 L A 、およびS E B R 1 2 0 3 、オハイオ州、アクロンのG o o d y e a r 社から入手可能なB U D E N E 1 2 0 7 、1 2 0 7 s 、1 2 0 8 、および1 2 8 0 、日本国、東京の日本合成ゴム社（J S R ）から入手可能なB R 0 1 、5 1 、および7 3 0 、ペンシルバニア州、ピッツバーグのL a n x e s s 社から入手可能なB u n a C B 2 1 、C B 2 2 、C B 2 3 、C B 2 4 、C B 2 5 、C B 2 9 M E S 、C B 6 0 、C B N d 6 0 、C B 5 5 N F 、C B 7 0 B 、C B K A 8 9 6 7 、およびC B 1 2 2 1 、韓国、ソウルのL Gケミカル社から入手可能なB R 1 2 0 8 、日本国、東京のU B E I n d u s t r y 社から入手可能なU B E P O L B R 1 3 0 B 、B R 1 5 0 、B R 1 5 0 B 、B R 1 5 0 L 、B R 2 3 0 、B R 3 6 0 L 、B R 7 1 0 、およびB C R 6 1 7 、イタリア、ローマのP o l i m e r i E u r o p a から入手可能なE U R O P R E N E N E O C I S B R 6 0 、I N T E N E 6 0 A F 、およびP 3 0 A F 、南アフリカ、B r u m a のK a r b o c h e m (P T Y) 社から入手可能なA F D E N E 5 0 およびN E O D E N E B R 4 0 、B R 4 5 、B R 5 0 、およびB R 6 0 、韓国、ソウルのK u m h o P e t r o c h e m i c a l 社から入手可能なK B R 0 1 、N d B r 4 0 、N d B r - 4 5 、N d B r 6 0 、N d B r 7 1 0 S 、K B R 7 1 0 H 、およびK B R 7 5 0 、オハイオ州、アクロンのF i r e s t o n e 社から入手可能なD I E N E 5 5 N F 、7 0 A C 、および3 2 0 A C 、およびタールスタン共和国のニゼネカムスキのN i z h n e c a m s k n e f t e k h i m 社から入手可能なP B R - N d グループI I 、およびグループI I I を含む。

【0067】

ポリブタジエンゴムは、組成物の総重量を基にして、重量で、少なくとも約5%の量だけ使用され、一般的には、約5%から約100%の量だけ、または、下限が5%、または10%、または20%、または30%、または40%、または50%で、上限が55%、または60%、または70%、または80%、または90%、または95%、または100%の範囲の量だけ存在する。好ましくは、ポリブタジエンゴムの濃度は約40から約95重量%である。必要な場合には、より少ない量の他の熱硬化性材料をベースゴムに組み入れても良い。そのような材料は、先に検討したゴム、例えば、シス-ポリイソプレン、トランス-ポリイソプレン、バラタ、ポリクロロブレン、ポリノルボルネン、ポリオクタナマ、ポリベンテナマ、ブチルゴム、E P R 、E P D M 、スチレン-ブタジエン、その他を含む。

【0068】

先に検討したように、好ましい実施例において、熱硬化性ゴム組成物は、外側コアを製造するために使用される。代替的な実施例では、外側コア層は熱可塑性材料、例えばアイオノマー組成物から形成される。

【0069】

適切なアイオノマー組成物は、部分的に中和されたアイオノマーおよび高度に中和されたアイオノマー（H N P ）を含み、これらは、2またはそれ以上の部分的に中和されたアイオノマーのブレンド、2またはそれ以上の高度に中和されたアイオノマーのブレンド、および1または複数の部分的に中和されたアイオノマーおよび1または複数の高度の中和されたアイオノマーのブレンドを含む。この開示の目的において、「H N P 」は、組成物

中のすべての酸基の少なくとも 70 % が中和された後の酸コポリマーを指す。

【0070】

好みしいアイオノマーは、O / X - およびO / X / Y - タイプの酸コポリマーの塩であり、ここで、Oは - オレフィン、XはC₃ - C₈，エチレン系不飽和カルボン酸、Yは軟化モノマーである。Oは好みしくはエチレンおよびプロピレンから選択される。Xは好みしくはメタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、およびイタコン酸から選択される。メタクリル酸およびアクリル酸がとくに好みしい。Yは好みしくは(メタ)アクリレートおよびアクリル(メタ)アクリレートであり、アクリル基は1 ~ 8の炭素原子を含み、これに限定されないが、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートを含む。 10

【0071】

好みしいO / X およびO / X / Y タイプのコポリマーは、これに限定されないが、エチレン酸コポリマー、例えば、エチレン / (メタ)アクリル酸、エチレン / (メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物、エチレン / (メタ)アクリル酸 / マレイン酸モノ - エステル、エチレン / マレイン酸、エチレン / マレイン酸モノ - エステル、エチレン / n - ブチル(メタ)アクリレート、エチレン / (メタ)アクリル酸 / イソブチル(メタ)アクリレート、エチレン / (メタ)アクリル酸 / メチル(メタ)アクリレート、エチレン / (メタ)アクリル酸 / エチル(メタ)アクリレートターポリマー、その他を含む。用語「コポリマー」は、ここで使用されるように、二種類のモノマーを具備するポリマー、3種類のモノマーを具備するポリマー、4以上の種類のモノマーを具備するポリマーを含む。好みしい， - エチレン系不飽和モノ - またはジ - カルボン酸は(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸である。(メタ)アクリル酸が最も好みしい。ここで使用されるように、「(メタ)アクリル酸」はメタクリル酸および/またはアクリル酸を意味する。同様に、「(メタ)アクリレート」はメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。 20

【0072】

具体的に好みしいバージョンにおいて、高度に中和されたE / X - およびE / X / Y - タイプ酸コポリマーが使用され、ここで、Eはエチレン、XはC₃からC₈の， - 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。Xは、好みしくはメタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、およびイタコン酸から選択される。メタクリル酸およびエタクリル酸がとくに好みしい。Yは、好みしくは、アルキルアクリレートおよびアリールアクリレートから選択されたアクリレートであり、好みしくは、(メタ)アクリレートおよびアルキル(メタ)アクリレートから選択され、ここで、アルキル基は1から8個の炭素原子を含み、これに限定されないが、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートを含む。好みしいE / X / Y - タイプコポリマーは、Xが(メタ)アクリル酸であり、および/または、Yが(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートから選択された場合のE / X / Y - タイプコポリマーである。より好みしい、E / X / Y - タイプコポリマーは、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 / メチルアクリレート、およびエチレン / (メタ)アクリル酸 / エチルアクリレートである。 30

【0073】

酸コポリマー中のエチレンの量は、典型的には、コポリマーの総重量を基礎にして、少なくとも15wt%、好みしくは少なくとも25wt%、さらに好みしくは少なくとも40wt%、より好みしくは少なくとも60wt%である。酸コポリマー中のC₃ - C₈の， - エチレン系不飽和モノ - またはジ - カルボン酸の量は、典型的には、コポリマーの総重量を基礎にして、1wt%から35wt%、好みしくは、5wt%から30wt%、より好みしくは、5wt%から25wt%、さらに好みしくは10wt%から20wt% 40

%である。酸コポリマー中のオプションの柔軟化コモノマーの量は、典型的には、コポリマーの総重量を基礎にして、0 wt %から50 wt %、好ましくは、5 wt %から40 wt %、より好ましくは、10 wt %から35 wt %、さらに好ましくは20 wt %から30 wt %である。先に検討したように、「低酸」および「高酸」アイオノマー系ポリマーは、それらアイオノマーのブレンドと同様に、採用できる。一般的には、低酸アイオノマーは16 wt %以下の酸部分を含むものであり、他方、高酸アイオノマーは16 wt %より多くの酸部分を含むものである。

【0074】

種々のO / X、E / X、O / X / Y、およびE / X / Yタイプのコポリマーは、カチオン源によって少なくとも部分的に中和され、オプションとして大きな分子量の有機酸、例えば、米国特許第6,756,436号に開示されたものの存在下で中和され、その内容は参照してここに組み入れる。酸コポリマーは、オプションの高分子量有機酸、およびカチオン源と同時に反応してよく、またはカチオン源の添加に先立って反応して良い。適切なカチオン源は、これに限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、および希土類元素の化合物のような金属イオン源；アンモニウム塩およびモノアミン塩；およびこれらの組み合わせを含む。好ましいカチオン源は、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、亜鉛、錫、リチウム、および希土類金属の化合物である。組成物中に使用されるカチオンの量は、所望の中和程度に基づいて容易に決定できる。先に検討したように、酸基は70%またはそれ以上、好ましくは70から100%、より好ましくは90から100%中和される。1実施例において、過剰な量の中和剤、すなわち、酸基を中和するのに必要とされる化学量論的量より多くの量が用いられて良い。すなわち、酸基は、100%以上、例えば110%または120%以上まで中和されてよい。他の実施例において、部分的に中和された組成物が準備され、ここでは10%またはそれ以上、通常では30%またはそれ以上の酸基が中和される。アルミニウムがカチオン源として使用される場合には、好ましくは、亜鉛、ナトリウム、またはリチウムのような他のカチオンとともに低レベルで使用される。なぜならば、アルミニウムはメルトフロー減少に劇的な効果を有し、高レベルで単一では使用できないからである。例えば、アルミニウムを酸基の約10%を中和するのに用い、ナトリウムを添加した酸基の追加の90%を中和する。

【0075】

「イオン性可塑剤」、例えば、有機酸または有機酸の塩、具体的には脂肪酸が、必要に応じて、アイオノマー樹脂に添加されて良い。そのようなイオン性可塑剤は慣用的なアイオノマー組成物をより処理可能なようにするために使用され、これは米国特許第6,756,436号(Rajagopal an、その他)に説明され、その内容は参照してここに組み入れる。1つの好ましい実施例において、熱可塑性アイオノマー組成物は、70%以下だけ中和された酸基を含み、これは、脂肪酸、またはその塩、またはどのような他のイオン性可塑剤も含まない。他方、いくつかの例において、イオン性可塑剤が組成物の熱耐性特性に悪影響を与えないことを条件に、少量のイオン性可塑剤を添加することが好ましい。例えば、イオン性可塑剤は、組成物の約10から約50重量パーセント(wt)の量だけ添加してよく、寄り好ましくは30から55 wt %の量だけ添加して良い。

【0076】

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、又はマルチ不飽和の)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。適切な脂肪酸塩は、例えば、金属ステアリン酸エステル、ラウリン酸エステル、オレイン酸エステル、パルチミン酸エステル、ペラルゴン酸エステル、および、その他を含む。例えば、脂肪酸塩、具体的には、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、その他が利用できる。脂肪酸の塩は一般的には金属イオンで中和された脂肪酸である。金属カチオン塩は、脂肪酸のカルボン酸基を中和する(種々のレベルで)ことが可能なカチオンを供給する。例は、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、タンゲステン

10

20

30

40

50

、マグネシウム、セシウム、鉄、ニッケル、銀、アルミニウム、スズ、又はカルシウムのような金属の硫酸塩、炭酸塩、アセテート、および水酸化塩、およびこれらのブレンドを含む。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。

【0077】

内側カバー層を形成するために使用して良い、他の適切な熱可塑性ポリマーは、これに限定されないが、以下のポリマー（ホモポリマー、コポリマー、およびその誘導体を含む）を含む。

(a) ポリエステル、具体的には相溶化基、例えば、スルホン酸塩で改質したポリエステル。これは、改質ポリ（エチレンテレフタレート）、改質ポリ（ブチレンテレフタレート）、改質ポリ（プロピレンレフタレート）、改質ポリ（トリメチレンテレフタレート）、改質ポリ（エチレンナフテネート）、および、米国特許第6,353,050号および同第6,001,930号に開示されたもの、それらの2つ以上のブレンド。当該特許の内容は参照してここに組み入れる。 10

(b) ポリアミド、ポリアミド-エーテル、およびポリアミド-エステル、および、米国特許第6,187,864号、同第6,001,930号、および同第5,981,654号に開示されたもの、それらの2つ以上のブレンド。当該特許の内容は参照してここに組み入れる。

(c) ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン-ポリ尿素ハイブリッド、およびそれらの2つ以上のブレンド。 20

(d) フルオロポリマー例えば米国特許第5,691,066号、同第6,747,110号、および、同第7,009,002号に開示されたもの。当該特許の内容は参照してここに組み入れる。

(e) ポリスチレン、例えば、ポリ（スチレン-コ-無水マレイン酸）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリ（スチレンスルホネート）、ポリエチレンスチレン、およびこれらの2つ以上のブレンド。

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

(g) ポリカーボネート、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンのブレンド、ポリカーボネート/ポリウレタンのブレンド、ポリカーボネート/ポリエステルのブレンド、およびこれらの2つ以上のブレンド。 30

(h) ポリエーテル、例えば、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンオキシド、ビニル芳香族化合物およびポリアミセスターを伴うアルケニル芳香化合物、およびこれらの2つ以上のブレンド。

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

(j) ポリカーボネート/ポリエステルコポリマーおよびブレンド。

【0078】

また、熱可塑性材料は、ポリマー鎖を架橋してネットワーク構造を形成することによって、熱硬化性材料に「変換」されることが認識され、そのような架橋熱可塑性材料がこの発明に従って内側カバー層を製造するのに採用できる。例えば、リニア低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、および高密度ポリエチレン（HDPE）のような熱可塑性ポリオレフィンを架橋してポリマー鎖間で結合を形成させて良い。架橋熱可塑性材料は典型的には非架橋熱可塑性材料に対して物理特性および強度が改善され、とくに結晶溶融点より上の温度でそうである。好ましくは、上述した、部分的、または充分に中和されたアイオノマーが共有結合で架橋されて熱硬化性組成物となる（すなわち、これは少なくともいくらかのレベルの共有、非反転性の架橋を含む）。熱可塑性ポリウレタン、およびポリ尿素もこの発明に従って熱硬化性材料に変換できる。 40

【0079】

熱可塑性材料の熱可塑性ポリマー構造における改質は、多くの方法により誘導でき、これには、熱可塑性材料を高エネルギー照射に露呈すること、またはペルオキシドを用いた化学プロセスを利用することが含まれる。照射ソースは、これに限定されないが、ガンマ一線、電子、中性子、陽子、 \times -線、ヘリウム核、その他を含む。ガンマ照射は、典型的には放射性コバルトを用い、必要であれば顕著な深度処理を可能にする。浅い浸透深度が必要なコア層に対しては電子ビーム加速器またはUVおよびIR線源が利用できる。有益なUVおよびIR照射方法は米国特許第6,855,070号および同第7,198,576号に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。熱可塑性コア層は0.05Mrdを越える被爆量で照射され、これは好ましくは1Mrdから20Mrdであり、より好ましくは2Mrdから15Mrdであり、最も好ましくは4Mrdから10Mrdである。1つの好ましい実施例において、コアは5Mrdから8Mrdの被爆量で照射され、他の好ましい実施例において、コアは0.05Mrdから3Mrdの被爆量で照射され、より好ましくは0.05Mrdから1.5Mrdの被爆量で照射される。

【0080】

架橋熱可塑性材料は、熱可塑性材料に対して、1)高エネルギー放射処理、たとえば、電子ビームまたはガンマ線照射（例えば米国特許第5,891,973号に記載され、その内容は参照してここに組み入れる）；2)低エネルギー放射処理、例えば紫外線（UV）または赤外線（IR）照射；3)溶液処理、例えばイソシアネートまたはシラン；4)モールディングに先立って付加的なフィリーラジカルイニシエータ基を熱可塑性材料に導入すること；および/または、5)化学改質、例えば、いくつか例を挙げると、エステル化、または?化を施すことにより製造できる。

【0081】

[コア構造]

先に検討したように、この発明のゴルフボールのコアは、好ましくは、内側コア（センタ）および外側コア層を有する二重コア構造を具備する。図3を参照すると、この発明に従って製造できるゴルフボールの1バージョンは全般的には符号（20）で示される。ボール（20）は、センタ（22）、および、内側カバー（26）により包囲される外側コア層（24）を具備する二重コア（22）を含む。外側カバー（28）が内側カバー（26）の回りに配される。1実施例において、内側コア（22a）の体積は比較的小さく、全般的には、その径は約0.10から約1.10インチの範囲内である。より具体的には、内側コア（22a）の径寸法は、好ましくは、下限が約0.15または0.25または0.35または0.45または0.50または0.55インチで、上限が約0.60または0.70または0.80または0.90インチである。1つの好ましいバージョンにおいて、内側コア（22a）の径は約0.15から約0.80インチ、より好ましくは約0.30から約0.75インチである。具体的な好ましいバージョンでは、内側コア（22a）の径は約0.5インチである。他方、外側コア層（22b）の厚さは全般的には約0.10から約0.85インチの範囲内であり、好ましくはその下限は0.10または0.15または0.20または0.25または0.30インチまたは0.32または0.35または0.40または0.45インチで、上限は0.50または0.52または0.60または0.65または0.68または0.70または0.78または0.80または0.85インチである。1つの好ましいバージョンにおいて、外側コア層の厚さは約0.40から約0.70インチの範囲内であり、より好ましくは約0.50から約0.65インチの範囲内である。具体的な好ましいバージョンでは、外側コア（22b）の厚さは約0.51インチであり、内側コア/外側コアのサブアッセンブリの総合の径は約1.53インチである。

【0082】

コア層の比重（密度）

コア層のそれぞれの比重（密度）は、これらがボールの慣性モーメント（MOI）に影響するので、重要な特性である。1つの好ましい実施例において、内側コア層は比較的小さな比重（「SGioneer」）を有する。例えば、内側コア層の比重は、下限が約0.50

20または0.34または0.28または0.30または0.34または0.35または0.40または0.42または0.44または0.50または0.53または0.57または0.60または0.62または0.65または0.70または0.75または0.77または0.80 g / ccで、上限が約0.82または0.85または0.88または0.90または0.95または1.00または1.10または1.15または1.18または1.25 g / ccの範囲内であって良い。具体的な好ましいバージョンにおいては内側コアの比重は約0.50 g / ccである。また、先に検討したように、内側コアの比重は内側コア構造の異なる個々の点で異なって良い。すなわち、内側コア内において比重勾配があつて良い。例えば、1つの好ましいバージョンにおいて、内側コアの幾何中心の密度は、約0.25から約0.75 g / ccの範囲であり、他方内側コアのスキンの密度は約0.75から約1.35 g / ccの範囲である。「内側コア層の比重」(「SG_{inner}」)は、全般的には、外側コア層内の任意の点で測定した外側コア層の比重を意味する。
10

【0083】

他方、外側コア層の比重(SG_{outer})は比較的大きい。このため、内側コア層の比重(SG_{inner})は、好ましくは外側コア層の比重(SG_{outer})より小さい。「内側コア層の比重」(「SG_{outer}」)は、全般的には、外側コア層内の任意の点で測定した外側コア層の比重を意味する。比重は外側コア内の異なる個々の点で異なつて良い。すなわち、内側コア内に見いだされる勾配と同様に外側コア層内において比重勾配があつて良い。例えば、外側コア層の比重は、下限が約0.60または0.64または0.66または0.70または0.72または0.75または0.78または0.80または0.82または0.85または0.88または0.90 g / ccであり、上限が約0.95または1.00または1.05または1.10または1.14または1.20または1.25または1.30または1.36または1.40または1.42または1.48または1.50または1.60または1.66または1.70または1.75または2.00 g / ccの範囲であつて良い。具体的に好ましいバージョンでは内側コアの比重は約1.05 g / ccである。
20

【0084】

一般的には、物体のそれぞれの部分の比重が物体の慣性モーメント(MOI)に影響を与える。所与の軸の周りのボール(または他の物体)の慣性モーメントは、その軸の周りのボールの角運動量を変化させるのがどれほど困難かを一般的に指す。ボールの質量がセンタに集約されていると(センタピース(例えば内側コア)が外側ピース(例えば外側コア層)に較べて大きな比重を有していると)、その角速度を変化させるのに必要な力は少なくなり、ボールの慣性モーメントは比較的小さくなる。そのようなボールでは、質量のほとんどがボールの回転軸の近くに位置して、スピンを生成させるのに小さな力しか必要ない。そのため、ボールが衝突後にクラブのフェースから離れるときに、ボールのスピンが一般的には大きい。スピンレートが大きいために、アマチュアのゴルファーは、ボールを制御し、またボールを比較的まっすぐなラインで打つのに、困難な時間を過ごさであろう。そのような高スピンのボールは再度スピンを伴いがちであり、そのため、ゴルファーがボールをフックしたりスライスしたりするときに、ボールが近隣のフェアウェイにコース外れでドリフトしがちである。
30

【0085】

逆に、ボールの質量が外側表面に集中していると(外側ピース(例えば外側コア層)の比重がセンタピース(例えば内側コア)の比重より大きいと)、回転速度を変化させるのにより大きな力が必要となる、ボールの慣性モーメントは比較的大きい。すなわち、そのようなボールでは、ほとんどの質量がボールの回転軸から離れて位置して、スピンを生成するのにより多くの力が必要となる。ボールが衝突後にクラブのフェースから離れるときに、そのようなボールのスピンは比較的小さい。スピンレートが小さいので、アマチュアのゴルファーは、ボールを制御し比較的まっすぐなラインでボールを打つのが容易である。ボールはより長い距離だけ飛びがちであり、これはとくにティーからのドライブショット
40

トのために重要である。

【0086】

米国特許第6,494,795号(Sullivan)および米国特許第7,651,415号(Ladd等)に記述されるように、任意の径の球の慣性モーメントの式がCRC標準数学テーブル、第24版、1976、20(以下、CRC参考文献)に与えられている。この発明においては、完成したゴルフボールの慣性モーメントは好ましくは約55.0g/cm²から約95.0g/cm²であり、好ましくは約62.0g/cm²から約92.0g/cm²である。このような慣性モーメントを具備する完成したボールのサンプルは以下の例に提示される。

【0087】

用語「比重」はここで使用されるように、その通常的かつ慣用的な意義を有し、すなわち、4°Cの水の密度に対する物体の密度の比であり、水のその温度での密度は1g/cm³である。

【0088】

この発明のゴルフボールは、好ましくは、完成モーメントが大きく、比較的低スピンド、距離が長い。クラブフェースがボールにたるときにボールは長い距離飛び、サイドスピンドがより少なくなる傾向がある。先に説明したコア構造(ここでは、内側コアはフォーム状組成物から製造され、包囲する外側コアは好ましくは熱硬化性ゴムから製造され、外側コアの比重が内側コアの比重より大きい、SG_{outer core} > SG_{center})が比較的スピンドが小さく遠距離特性を有するボールをもたらす。さらには、以下にさらに検討するように、内側カバーの比重が好ましくは外側コアの比重より大きい(SG_{inner cover} > SG_{outer core})。このため、ボール質量の多くはボールの中心(回転中心)から離れて位置づけられ、より小さなスピンドレートおよびより長い距離の特性を生成するのを支援する。フォーム状コア、および得られるボールは、また、比較的大きな弾力性を有し、ゴルフクラブで打撃したとき比較的高速度に至り、長い距離を移行する。

【0089】

具体的には、この発明の内側フォーム状コアの反発係数(COR)は、好ましくは、約0.300またはそれ以上、より好ましくは約0.400またはそれ以上、さらにより好ましくは約0.450またはそれ以上である。この発明の二重コア構造と、少なくとも1層のカバーとを含んで得られるボールのCORは、好ましくは、約0.700またはそれ以上、より好ましくは約0.730またはそれ以上、されにより好ましくは約0.750から約0.810またはそれ以上である。

【0090】

USGAはゴルフボールに対して45.93g(1.62オンス)の最大重量を設定した。USGA規則から外れた競技では、ゴルフボールはより重くて良い。1つの好ましい実施例において、多層コアの重量は約28から約42グラムの範囲内である。また、この発明に従って製造されたゴルフボールは、任意の寸法であって良く、ただし、USGAは競技用に使用されるゴルフボールの径は少なくとも1.68インチであることを要請している。合衆国ゴルフ協会(USGA)規則から外れた競技については、ゴルフボールの寸法はより小さくて良い。通常、ゴルフボールはUSGA規則に従って製造されており、その径は約1.68から約1.80インチの範囲である。以下に検討するように、ゴルフボールは、多層でも良いカバーを含み、さらに、中間(ケーシング)層を含んで良く、これらの層の厚さも考慮されるべきである。そのため、一般的には、多層コア構造の総合的な径は、通常では、下限が約1.00または1.20または1.30または1.40インチで上限が約1.58または1.60または1.62または1.66インチの範囲内であり、より好ましくは、約1.3から1.65インチの範囲内である。1実施例において、コア部分組立体の径は約1.45から約1.62インチの範囲内である。したがって、ケーシング層(オプション)およびカバー層は少なくとも1.68インチの直径を伴うボールを実現し、これはUSGA規則に適合する。

10

20

30

40

50

【0091】

コア層の硬度

コア部分組立体（内側コアおよび外側コア層）の硬度も重要な特性である。一般的に、比較的大きな硬度の値を伴うコアはその分大きな圧縮を有し、良好な耐久性および弾力性を有する傾向がある。しかしながら、いくつかの高圧縮ボールは堅固であり、これはショットの制御および停止に有害な影響を与える。したがって、コア部分組立体における硬度の最適なバランスを実現する必要がある。

【0092】

1つの好ましい実施例において、内側コア（センタ）は「正」の硬度勾配（すなわち、内側コアの外側表面は幾何中心より硬い）を伴い、外側コア層は「正」の硬度勾配（すなわち、外側コア層の外側表面は外側コア層の内側表面より硬い）を伴う。内側コアおよび外側コア層のそれぞれが「正」の硬度勾配を伴う場合、外側コア層の外側表面は好ましくは内側コアの幾何中心の硬度より大きい。1つの好ましいバージョンにおいて、内側コアの正の硬度勾配は約2から約40ショアC単位の範囲であり、より好ましくは約10から約25ショアC単位の範囲であり、他方、外側コアの正の硬度勾配は約2から約20ショアCの範囲であり、より好ましくは約3から約10ショアCの範囲である。

10

【0093】

代替的なバージョンでは、内側コアが正の硬度勾配を伴い、外側コア層が「ゼロ」の硬度勾配（すなわち、外側コア層の外側表面の硬度値と外側コア層の内側表面の硬度値とが実質的に同一である）、または「負」の硬度勾配（すなわち外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より柔らかい）を伴う。例えば、1のバージョンにおいて、内側コアは正の硬度勾配を有し、外側コア層が約2から約25ショアCの範囲の負の硬度勾配を有する。第2の代替的なバージョンでは、内側コアがゼロまたは負の硬度勾配を有し、外側コア層が正の硬度勾配を有して良い。さらに、他の実施例において、内側コアおよび外側コアの双方の層がゼロまたは負の硬度勾配を有する。

20

【0094】

全般的には、硬度勾配は、米国特許第7,537,529号、および同第7,410,429号（ともにBulpett、その他）に、さらに説明され、その内容は参照してここに組み入れる。内側コア、および外側コア層、並びにゴルフボールの他の層の硬度を測定し、また種々の層の硬度勾配を決定する方法は以下に詳細に説明される。コア層は、内側コアの外側表面（または外側コア層の外側表面）、および、内側コアの中心（または内側コア層の内側表面）へと内側に径方向に向かうところでなされた硬度測定値により定義される、正、負、またはゼロの硬度勾配を伴う。これらの測定は典型的には以下のテスト方法で説明されるように2-mmの増分でなされる。一般的には測定対象の部品の最も内側の部分（例えば、内側コアの中心、または外側コア層の内側表面）の硬度値を、測定対象部品の外側表面（例えば、内側コアの外側表面または外側コア層の外側表面）の硬度値から差し引いて決定される。

30

【0095】

正の硬度勾配

例えば、内側コアの外側表面の硬度値が内側コアの幾何中心の硬度値より大きい（すなわち内側コアはその中心より大きな表面硬度を伴う）場合には、硬度勾配は「正」とみなされる（大きな数から小さな数を引くと正の数と等しくなる）。例えば、内側コアの外側表面が67ショアCの硬度を伴い、内側コアの中心が60ショアCの硬度を伴うと、内側コアは7の正の硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より大きな硬度値を有する場合には、所与の外側コア層は正の硬度勾配を有すると考えられる。

40

【0096】

負の硬度勾配

他方、内側コアの外側表面の硬度値が内側コアの幾何中心の硬度値より小さい（すなわち内側コアはその中心より柔らかい表面を伴う）場合には、硬度勾配は「負」とみなされ

50

る。例えば、内側コアの外側表面が 68 ショア C の硬度を伴い、内側コアの中心が 70 ショア C の硬度を伴うと、内側コアは 2 の負の硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より小さい硬度値を有する場合には、所与の外側コア層は負の硬度勾配を有すると考えられる。

【0097】

ゼロの硬度勾配

他の例において、内側コアの外側表面の硬度が内側コアの幾何中心の硬度値と実質的に同一である（すなわち内側コアの表面硬度がその中心とほぼ同じである）場合には、硬度勾配は「ゼロ」とみなされる。例えば、内側コアの外側表面および内側コアの中心が各々 65 ショア C の硬度を伴うと、内側コアはゼロの硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面がコア層の内側表面とほぼ同じ硬度値を有する場合には、外側コア層はゼロの硬度勾配を有すると考えられる。

【0098】

より具体的には、ここで用いられる用語「正の硬度勾配」は正の 3 ショア C 以上の硬度勾配を意味し、好ましくは 7 ショア C 以上、より好ましくは 10 ショア C 以上、さらに好ましくは 20 ショア C 以上を意味する。ここで用いられる用語「ゼロの硬度勾配」は 3 ショア C 未満の硬度勾配を意味し、好ましくは 1 ショア C 未満を意味し、ゼロの値、または負の 1 から負の 10 ショア C の値をとって良い。ここで用いられる用語「負の硬度勾配」は、ゼロ未満の硬度勾配、例えば、負の 3、負の 5、負の 7、負の 10、負の 15、負の 20、または負の 25 を意味する。用語「ゼロの硬度勾配」および「負の硬度勾配」はここでは負の 1 から負の 10 の硬度勾配を指すために交換可能に用いられる。

【0099】

内側コアの幾何中心の硬度 (Hinner core center) は、好ましくは、約 5 ショア D 以上である。たとえば、Hinner core center は、約 5 から約 88 ショア D の範囲であって良く、より好ましくは、下限が約 5、または 10、または 18、または 20、または 26、または 30、または 34、または 36、または 38、または 42、または 48、または 50、または 52 ショア D で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 64、または 68、または 70、または 74、または 76、または 80、または 82、または 84、または 88 ショア D の範囲である。他の例において、内側コアの中心硬度 (Hinner core center) は、ショア C 単位で測定すると、好ましくは、約 10 ショア C 以上であり、例えば、Hinner core center は、下限が、約 10、または 16、または 22、または 24、または 28、または 31、または 34、37、または 40、または 44 ショア C であり、上限が、約 46、または 48、または 50、または 51、または 53、または 55、または 58、または 61、または 62、または 65、または 68、または 71、または 74、または 76、または 78、または 79、または 80、または 84、または 90 ショア C であって良い。内側コアの外側表面硬度 (Hinner core surface) に関しては、その硬度は、好ましくは、約 12 ショア D 以上であり、例えば、Hinner core surface は、下限が約 12、または 15、または 18、または 20、または 22、または 26、または 30、または 34、または 36、または 38、または 42、または 48、または 50、または 52 ショア D で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 70、または 72、または 75、または 78、または 80、または 82、または 84、または 86、または 90 ショア D の範囲内に入って良い。1 つのバージョンにおいて、内側コアの外側表面硬度 (Hinner core surface) は、ショア C 単位で測定すると、下限が、約 13、または 15、または 18、または 20、または 24、または 27、または 28、または 30、または 32、または 34、または 38、または 44、または 47、または 48 ショア C であり、上限が、約 50。または 54、または 56、または 61、または 65、または 66、または 68、または 70、または 73、または 76、または 78、または 80、または 84、または 86、または 88、または 90、または 92 ショア C である。他のバージョ

10

20

30

40

50

ンにおいて、幾何中心の硬度 ($H_{inner\ core\ center}$) は、約 10 ショア C から約 50 ショア C の範囲であり、また、内側コアの外側表面硬度 ($H_{inner\ core\ surface}$) は、約 5 ショア C から約 50 ショア C の範囲である。

【0100】

他方、外側コア層の外側表面の硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) は、好ましくは、約 40 ショア D 以上であり、より好ましくは、下限が約 40、または 42、または 44、または 46、または 48、または 50、または 52 で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 64、または 70、または 74、または 78、または 80、または 82、または 85、または 87、または 88、または 90 ショア D の範囲である。外側コア層の外側表面の硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) は、ショア C 単位で測定すると、好ましくは、下限が、約 40、または 42、または 44、または 45、または 48、または 50、または 54、または 58、または 60、または 63、または 65、または 67、または 720、または 72、または 73、または 76 ショア C であり、上限が、約 78、または 80、または 84、または 85、または 87、または 88、または 89、または 90、または 92、または 95 ショア C である。また、外側コア層の中間点硬度 ($H_{midpoint\ of\ oc}$) は、好ましくは、約 40 ショア D 以上であり、より好ましくは、下限が約 40、または 42、または 44、または 46、または 48、または 50、または 52 で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 64、または 70、または 74、または 78、または 80、または 82、または 85、または 87、または 88、または 90 ショア D の範囲である。外側コア層の中間点硬度 ($H_{midpoint\ of\ oc}$) は、ショア C 単位で測定すると、好ましくは、下限が、約 40、または 42、または 44、または 45、または 47、または 50、または 52、または 54、または 55、または 58、または 60、または 63、または 65、または 67、または 70、または 73、または 75 ショア C であり、上限が、約 78、または 80、または 85、または 88、または 89、または 90、または 92、または 95 ショア C である。

【0101】

1 つの好ましい実施例において、外側コア層の外側表面の硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) は、内側コアの外側表面硬度 ($H_{center\ surface}$) または中間点硬度 ($H_{midpoint\ of\ oc}$) より少なくとも 3 ショア C 単位だけ小さく、より好ましくは少なくとも 5 ショア C 単位だけ小さい。

【0102】

第 2 の好ましい実施例において、外側コア層の外側表面の硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) は、内側コアの外側表面硬度 ($H_{center\ surface}$) または中間点硬度 ($H_{midpoint\ of\ oc}$) より少なくとも 3 ショア C 単位だけ大きく、またはより好ましくは少なくとも 5 ショア C 単位だけ大きい。

【0103】

先に検討したように、内側コアは好ましくはフォーム状熱可塑性または熱硬化性組成物から、より好ましくはフォーム状ポリウレタンから製造される。また、外側コア層は、好ましくは、ポリブタジエンゴムのような非フォーム状熱硬化性組成物から製造される。

【0104】

コア構造は、コア組立体全体に渡る硬度勾配も有する。1 つの実施例において、($H_{inner\ core\ center}$) は、約 10 ショア C から約 60 ショア C の範囲内であり、好ましくは約 13 ショア C から約 55 ショア C の範囲内であり、より好ましくは約 15 から約 50 ショア C の範囲内であり、($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) は、約 65 ショア C から約 96 ショア C の範囲内であり、好ましくは、約 68 ショア C から約 94 ショア C の範囲内であり、より好ましくは、約 75 ショア C から約 92 ショア C の範囲内であり、コア組立体を通じて正の硬度勾配を実現する。

10

20

20

30

40

50

【0105】

他の実施例において、*H inner core center* は、約 20 から約 70 ショア A の範囲内であり、*H outer surface of oc* は、約 25 から約 58 ショア D の範囲内であり、コア組立体を通じて正の硬度勾配を実現する。勾配はいくつかのファクタに応じて変化し、ファクタは、これに限定されないが、内側コアおよび外側コア層の寸法を含む。

【0106】

内側コアの径は好ましくは約 0.100 から約 1.100 インチの範囲内である。例えば、内側コアの径は約 0.100 から約 0.500 インチの範囲内であって良い。他の例において、内側コアの径は約 0.300 から約 0.800 インチの範囲内であって良い。より具体的には、内側コアの径は、下限が約 0.10 または 0.12 または 0.15 または 0.25 または 0.30 または 0.35 または 0.45 または 0.55 インチで上限が約 0.60 または 0.65 または 0.70 または 0.80 または 0.90 または 1.00 または 1.10 インチの寸法である。外側コア層に関する限り、好ましくは、その厚さは約 0.100 から約 0.750 インチである。例えば、厚さの下限は約 0.050 または 0.100 または 0.150 または 0.200 または 0.250 または 0.300 または 0.340 または 0.400 であって良く、上限は約 0.500 または 0.550 または 0.600 または 0.650 または 0.700 または 0.750 インチであって良い。

10

【0107】

層の厚さおよび体積を種々のレベルとする二層コア構造はこの発明に従って製造されて良い。例えば、1つのバージョンでは、コア構造の総合的な径が 0.20 インチで、コア構造の総合的な体積が 0.23cc である。より具体的には、この例では、内側コアの径が 0.10 インチで内側コアの体積が 0.10cc であり；他方、外側コアの厚さは 0.100 インチで外側コアの体積が 0.13cc である。他のバージョンでは、総合的なコアの径は約 1.55 インチであり、その総合的な体積は 31.96cc である。このバージョンでは、外側コア層の厚さは約 0.400 インチでその体積は 28.34cc である。他方、内側コアの径は約 0.75 インチでありその体積は約 3.62cm である。1 実施例において、外側コア層の体積は内側コアの体積より大きい。他の実施例において、外側コア層の体積は内側コアの体積と等価である。さらに他の実施例において、外側コア層の体積は内側コアの体積より小さい。種々の厚さおよび体積を有する複数の層を含むコア構造の他の例は以下に表 A において説明される。

20

【0108】

30

【表1】

表A：サンプルコア寸法

例	コア全体の直径	コア全体の体積	熱硬化性外側コアの厚さ	外側コアの体積	フォーム状内側コアの直径	内側コアの体積
A-C	0.30"	0.23 cc	0.100"	0.13 cc	0.10"	0.10 cc
B-C	1.60"	33.15 cc	0.750"	33.05 cc	0.10"	0.10 cc
C-C	1.55"	31.96 cc	0.225"	11.42 cc	1.10"	11.42 cc
D-C	1.55"	31.96 cc	0.400"	28.34 cc	0.75"	3.62 cc
E-C	1.55"	31.96 cc	0.525"	28.34 cc	0.50"	3.62 cc

10

20

【0109】

[カバー構造]

この発明のゴルフボール部分組立体は1または複数のカバー層で包囲されて良い。ゴルフボール部分組立体は先に検討した多層コア構造を有してよい。1バージョンにおいて、ゴルフボール部分組立体は、コア構造、およびコアの周りに配された1または複数のケーシング(マントル)層を含む。1つのとくに好ましいバージョンにおいて、ゴルフボールは、内側および外側カバー層を有する多層カバーを含む。

【0110】

1つの好ましい実施例のいて、熱可塑性アイオノマー組成物が内側カバーを形成するのに使用される。そのような熱可塑性アイオノマーは上述したような外側コア層を形成するのに使用した材料と同一であって良い。好ましいアイオノマーは、O/X-およびO/X/Y-タイプの酸コポリマーの塩であり、ここで、Oは-オレフィン、XはC₃-C₈，

エチレン系不飽和カルボン酸、Yは軟化モノマーである。Oは好ましくはエチレンおよびプロピレンから選択される。Xは好ましくはメタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、およびイタコン酸から選択される。メタクリル酸およびアクリル酸がとくに好ましい。Yは好ましくは(メタ)アクリレートおよびアクリル(メタ)アクリレートであり、アクリル基は1~8の炭素原子を含み、これに限定されないが、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートを含む。これらO/X-およびO/X/Y-タイプの酸コポリマーは、E/XおよびE/X/Y-タイプの酸コポリマーとともに先に詳細に説明されている。

【0111】

内側カバー層は好ましくは1つのアイオノマー、または2以上のアイオノマーのブレンドを有する組成物から形成され、これはボールの堅さを付与するのに役立つ。1つの具体的な実施例において、内側カバー層は高酸アイオノマーを有する組成物から形成される。とくに適切な高酸アイオノマーはSurlyn 8150(商標、DuPont)である。Surlyn 8150(商標)は、エチレンおよびメタクリル酸のコポリマーであり、19重量%の酸成分を伴い、その45%がナトリウムで中和されているものである。他の実施例において、内側カバー層は、高酸アイオノマーおよびマレイン酸無水物グラフト化非アイオノマー性ポリマーを有する組成物から形成される。とくに適切なマレイン酸無水物

30

40

50

グラフト化ポリマーは、Fusabond 525D (DuPont) であり、これは約0.9重量%のマレイン酸無水物をコポリマーにグラフト化させたマレイン酸無水物グラフト化、メタローセン触媒のエチレン-ブテンコポリマーである。高酸アイオノマーおよびマレイン酸無水物グラフト化ポリマーのとくに好ましいブレンドは、Surlyn 8150 (商標) およびFusabond 525D の84重量% / 16重量%のブレンドである。高酸アイオノマーのマレイン酸無水物グラフト化ポリマーとのブレンドはさらには例えば米国特許第6,992,135号および同第6,677,401号に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。

【0112】

内側カバー層は、また、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650 / Nucrel (商標) 960の50 / 45 / 5のブレンドを有する組成物から形成されてよく、とくに好ましい実施例では、その材料硬度は80から85ショアCである。さらに他の具体的な実施例では、内側カバー層は、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650 / Surlyn (商標) 9910の50 / 25 / 25のブレンドを有する組成物から形成され、好ましくは、その材料硬度は約90ショアCである。内側カバー層は、好ましくは、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650の50 / 50のブレンドを有する組成物から形成され、好ましくは、その材料硬度は約86ショアCである。Surlyn (商標) 8940 およびSurlyn (商標) 7940の50 / 50のブレンドを有する組成物も使用できる。Surlyn (商標) 8940は、MAA酸基がナトリウムイオンで部分的に中和されている、E / MMA酸コポリマーである。Surlyn (商標) 9650 およびSurlyn (商標) 9910は、MAA酸基が亜鉛イオンで部分的に中和されている、2つの異なるグレードのE / MAA酸コポリマーである。Nucrel (商標) 960は、名目上、15重量%のメタクリル酸とともに製造されたE / MAA酸コポリマー樹脂であり、DuPont社から入手できる。

【0113】

上述したように、内側カバー層の比重(密度)は、これらがボールの慣性モーメント(MOI)に影響するので、重要な特性である。この発明の内側カバー層を形成するために使用される組成物は比較的大きな比重レベルを有するように調合される。内側カバー層の比重は、好ましくは、外側コアの比重より大きい($SG_{inner\ cover} > SG_{outer\ core}$)。上述のとおり、外側コア層の比重は好ましくは内側コアの比重より大きい($SG_{outer\ core} > SG_{center}$)。内側カバー層は比較的大きな比重を有し、これは、ボールの全体の質量のより多くがボールの回転軸から離れて位置づけられることを意味する。このため、ボールは比較的大きな完成モーメントを有し、より小さなスピントレートおよびより長い距離の特性をともないがちである。1つの好ましい実施例において、 $SG_{inner\ cover}$ は、 $SG_{outer\ core}$ より少なくとも約105%大きく、好ましくは約120%大きい。例えば、1つのバージョンでは、 $SG_{inner\ cover}$ が約1.45 g / ccであり、 $SG_{outer\ core}$ が約1.05 g / ccである。他方、1つの好ましい実施例において、 $SG_{outer\ core}$ は、 SG_{center} より少なくとも約125%大きく、好ましくは約160%大きい。例えば、1つのバージョンでは、 $SG_{outer\ core}$ が約1.05 g / ccであり、 SG_{center} が約0.5 g / ccである。

【0114】

用語、「内側カバー層の比重」(「 $SG_{inner\ cover}$ 」)は、全般的には、内側カバー層内の任意の点で測定した内側カバー層の比重を意味する。例えば、内側カバー層の比重は、下限が約1.00または1.10または1.25または1.30または1.36または1.40または1.42または1.45または1.48または1.50または1.60または1.66または1.75または2.00 g / ccで、上限が約2.50または2.60または2.80または2.90または3.00または3.10または3.25または3.50または3.60または3.80または4.00または4.25または4.75または5.00または5.10 g / ccの範囲内であってよい。

10

20

30

40

50

【0115】

内側カバーを製造するために使用される組成物はフィラーを含んで組成物の比重を必要に応じて調整して良い。これら比重フィラーは高密度および低密度のフィラーを含む。適切なフィラーは、例えば、金属（または金属合金）粉末、金属酸化物、金属ステアリン酸塩、粒子、炭質材料、その他、またはこれらのブレンドを含む。有益な金属（または金属合金）粉末は、これに限定されないが、ビスマス粉末、ホウ素粉末、真鍮粉末、青銅粉末、コバルト粉末、銅粉末、Inconel（商標）金属粉末、鉄金属粉末、モリブデン粉末、ニッケル粉末、ステンレス鋼粉末、チタン金属粉末、ジルコニウム酸化物粉末、アルミニウムフレーク、タングステン金属粉末、ベリリウム金属粉末、亜鉛金属粉末、または錫金属粉末を含む。金属酸化物の例は、これに限定されないが、亜鉛酸化物、鉄酸化物、アルミニウム酸化物、二酸化チタン、マンガン酸化物、ジルコニウム酸化物、およびタングステン酸化物を含む。粒子状炭質材料は、これに限定されないが、グラファイトおよびカーボンブラックを含む。他の有益なフィラーの例は、これに限定されないが、グラファイト繊維、沈降水和シリカ、クレイ、タルク、ガラス繊維、アラミド繊維、雲母、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛硫化物、シリケート、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リグリンド、マンガン粉末、およびマグネシウム粉末、コットンフロック、天然ビチューメン、セルロースフロック、レザー繊維を含む。マイクロバルーン、例えば、ガラス、セラミック、および、フライアッシュも使用できる。10

【0116】

外側カバー層に関しては、これは内側カバーの回りに配され、広範囲の種類の材料を用いてこれを形成して良く、これは、例えば、非フォーム状熱硬化性または熱可塑性材料を含む。より具体的には、これは、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマー、ブレンドおよびハイブリッド；オレフィンをベースにしたコポリマーイオノマー樹脂（例えば、DuPont社から商業的に入手可能なSurlyn（商標）アイオノマー樹脂、およびHPF（商標）1000およびHPF（商標）2000、 ExxonMobil Chemical社から商業的に入手可能なIotek（商標）アイオノマー；The Dow Chemical Company社から商業的に入手可能なAmplify（商標）IOエチレンアクリル酸コポリマーのアイオノマー；および、A. Schulman Incから商業的に入手可能なClarix（商標）アイオノマー樹脂）；例えば低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、および高密度ポリエチレンを含むポリエチレン；ポリプロピレン；ゴム強化オレフィンポリマー；アイオノマー性コポリマーの部分を構成しない、酸コポリマー、例えばポリアクリル（メタクリル）酸；プラスチマー；フレクソマー；スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー；スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロックコポリマー；動的に加硫したエラストマー；エチレンおよびビニルアセテートのコポリマー；エチレンおよびメチルアクリレートのコポリマー；ポリビニルクロライド樹脂；ポリアミド、ポリ（アミド-エステル）エラストマー、および、例えば、Akema社から商業的に入手可能なPebax（商標）熱可塑性ポリエーテルブロックアミドを含むアイオノマーとポリアミドのグラフトコポリマー；架橋トランスポリイソブレンおよびそのブレンド；ポリエステルベースの熱可塑性エラストマー、例えば、DuPont社から商業的に入手可能なHytex（商標）またはTicona Engineering Polymers者から商業的に入手可能なRiteFlex；ポリウレタンベースの熱可塑性エラストマー、例えば、BASF社から商業的に入手可能なElastollan（商標）；合成または天然の加硫ゴム；およびこれらの組み合わせを含む。キャスタブルポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン-ポリ尿素のハイブリッドは、弾力性および柔らかなフィーリングを伴うゴルフボールを製造する上で役立つように使用できるので、とくに好ましい。用語「ポリウレタンおよびポリ尿素のハイブリッド」はそれらのコポリマーおよびブレンドを含むような意味を有する。203040

【0117】

ポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン/ポリ尿素のブレンド、コポリマー、お50

およびハイブリッドもとくにカバー層を形成するのに適している。カバー層材料として用いられるときには、ポリウレタンおよびポリ尿素は熱可塑性でも熱硬化性でもよい。熱硬化性材料は、慣用的なキャスティング、または反応性射出成型技術によりゴルフボール層へと形成できる。熱可塑性材料は慣用的な圧縮または射出成型技術でゴルフボール層へと形成できる。

【0118】

内側または外側カバー層を製造するために使用する組成物は、幅広い種類の比重フィラーを含んで必要に応じて組成物の比重を調整して良い。例えば、比較的大重量または軽重量のフィラーを添加して上述のとおり内側および外側カバー層の比重を調整して良い。他の添加物およびフィラーは、これに限定されないが、光学的光沢剤、発色剤、蛍光剤、白色化剤、UV吸収剤、光安定化剤、表面活性剤、プロセス助剤、酸化防止剤、安定化剤、柔軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃改質剤、二酸化チタン、クレイ、雲母、タルク、ガラスフレーク、粉碎ガラス、およびこれらの混合物を含む。

【0119】

内側カバー層の材料硬度は、好ましくは、下限が70または72または75または80または82ショアCで、上限が85または86または88または90または92ショアCの範囲内である。内側カバー層の厚さは、好ましくは、下限が0.010または0.015または0.020または0.030インチで上限が0.035または0.045または0.080または0.120インチの範囲内である。外側カバー層の材料硬度は、好ましくは、85ショアC以下である。外側カバー層の厚さは、好ましくは、下限が0.010または0.015または0.025インチで上限が0.035または0.040または0.055または0.080インチの範囲内である。ゴルフボール中の層の硬度を測る方法は以下にさらに説明される。1実施例において、内側カバー層の外側表面硬度(H_{outer surface of Ic})は、下限が約45または47または50または52または54または58または60または62または65ショアCで、上限が約68または70または72または75または78または80または81または85または86または90または92または94または98ショアCの範囲内である。ショアDスケールで測定すると、1実施例において、内側カバー層の(H_{outer surface of Ic})は、下限が約40または44または48または51または52または56または58ショアDで、上限が約60または64または68または70または74または75または78または80または84または86ショアDの範囲内である。他方、外側カバー層の表面硬度は、下限が約20または26または30または34または38または42または44または48または50または52または56ショアDで、上限が約60または64または66または67または70または72または75または78または80または84ショアDの範囲内であって良い。1実施例において、外側コア層の表面硬度は内側コアの中心硬度および内側カバー層の表面硬度より大きい。代替的な実施例において、外側コア層の表面硬度は内側コアの中心硬度および内側カバー層の表面硬度より小さい。

【0120】

コア構造および内側カバーは、また、コア/内側カバー組立体にわたって硬度勾配を有する。先に検討したとおり、1実施例において、(H_{inner core center})は約10から約60ショアC、好ましくは約13から約55ショアC、さらに好ましくは約15から約50ショアCの範囲内であり、そして、(H_{outer surface of oc})は約65から約96ショアC、好ましくは約68から約94ショアC、さらに好ましくは約75から約92ショアCの範囲内である。そのため、コア部分組立体にわたって正の硬度勾配が実現される。

【0121】

他方、1つのそのような実施例において、内側カバーの外側表面の硬度(H_{outer surface of Ic})は、約60から約98ショアC、好ましくは約64から約94ショアC、さらに好ましくは約72から約88ショアCの範囲内である。したがって、コア/内側カバー組立体にわたって、正の硬度勾配が実現される。コア/内側カバー

10

20

30

40

50

組立体にわたる硬度勾配はいくつかの要素に応じて変化し、これら要素はこれに限定されないが内側コア、外側コアおよび内側カバーの寸法を含む。

【0122】

図4において、ゴルフボール用のコア／内側カバー部分組立体(30)の1バージョンが示される。二重層コアはセンタ(32)および外側コア層(34)を具備し、外側コア層(34)は内側カバー(36)によって包囲されている。内側コアの幾何中心(ここでInner core centerが測定される)；外側コア層の中間点(ここでH mid point of coreが測定される)；および内側カバーの外側表面(ここでH outer surface of I.Cが測定される)が図4において示される。

【0123】

好ましくは、内側カバーが先に検討してように熱可塑性アイオノマー材料から形成され、外側カバー層がポリウレタン材料から形成され、また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。代替的な実施例において、内側カバー層は、部分的にまたは十分に中和されたアイオノマー、DuPontから商業的に入手可能なHytel(商標)のような熱可塑性ポリエステルエラストマー、Arkema Incから商業的に入手可能なPebax(商標)のような熱可塑性ポリエーテルブロックアミド、または、熱可塑性または熱硬化性のポリウレタンまたはポリ尿素から成り、外側カバー層はアイオノマー材料から成る。この代替的な実施例において、内側カバー層の硬度は約60ショアD未満であり、外側カバー層の硬度は約55ショアDより大きく、内側カバー層の硬度は外側カバー層の硬度より小さい。

【0124】

さらに他の実施例において、内側および外側カバー層を有する多層カバーが形成され、内側カバー層の厚さは約0.01インチから約0.06インチであり、より好ましくは、約0.015から約0.040インチであり、最も好ましくは、約0.020インチから約0.035インチである。このバージョンにおいて、内側カバー層は部分的にまたは十分に中和されたアイオノマーから形成され、そのショアD硬度は約55より大きく、より好ましくは約60より大きく、最も好ましくは約65より大きい。この実施例において、外側カバー層の厚さは約0.015インチから約0.055インチであり、より好ましくは約0.02インチから約0.04インチであり、最も好ましくは約0.025インチから約0.035インチであり、その硬度は約80ショアD以下であり、より好ましくは70以下であり、最も好ましくは60以下である。このバージョンでは、内側カバー層は外側カバー層より硬い。好ましい外側カバー層はキャスト可能な、または反応性射出成型可能なポリウレタン、ポリ尿素またはこれらのコポリマー、ブレンド、またはハイブリッドであり、そのショアD硬度は約40から約50である。他の多層カバー、二重コアの実施例において、外側カバーおよび内側カバー層の材料および厚さは同一であり、ただし、硬度範囲が逆転している。すなわち、外側カバー層が内側カバー層より硬い。この硬い外側カバー／ソフトな内側カバーの実施例に対しては、先に記述したアイオノマー樹脂を好ましくは外側カバー材料として使用するであろう。

【0125】

【ゴルフボールの製造】

先に検討したように、内側コアは好ましくはキャスティング法により形成される。外側コア層は内側コアを包囲し、組成物を内側コアの上にモールドして形成される。コア部分組立体の他の層を形成するために圧縮または射出成型手法が用いられて良い。そして、ケーシングおよび／またはカバー層が塗布される。このステップに先立って、コア構造を表面処理してその外側表面と、コアの上に塗布される次の層との間の接着性を改善させて良い。そのような表面処理はコアの外側表面を機械的にまたは科学的に摩耗させる処理を含む。例えば、コアはコロナ放電、プラズマ処理、シラン浸漬、または当業者に知られている他の処理方法で処理されて良い。

【0126】

10

20

30

40

50

カバー層は、例えば、圧縮成型、フリップ成型、射出成型、後退可能ピン射出成型、反応性射出成型（RIM）、液体射出成型、キャスティング、スプレイ、粉末コーティング、真空フォーミング、フローコーティング、ディッピング、スピンドルコーティング、その他のような適切な手法を用いて、コアまたはボール部分組立体（コア構造およびこのコアの回りに配される任意のケーシング層）の上に形成される。好ましくは各カバー層がボール部分組立体の上に別々に形成される。例えば、上述した、内側カバー層を形成するために使用されるエチレン酸コポリマーイオノマー組成物が、射出成型されてハーフシェルが形成されて良い。代替的には、アイオノマー組成物が圧縮金型中へ配置されて充分な圧力、温度、時間の下で成型されて半球シェルが形成される。平滑表面処理された半球シェルがつぎに圧縮金型中で、ボール部分組立体の回りに配される。充分な加熱および圧力の下で、シェルが一緒に融合して、部分組立体を囲む内側カバー層を形成する。他の方法では、アイオノマー組成物が、後退可能ピン射出成型を用いて、コア上に直接に射出成型される。ポリウレタンまたはポリ尿素組成物を有する外側カバー層がキャスティングプロセスを用いて形成される。

【0127】

1つのそのようなキャスティングプロセスにおいて、ポリウレタンプレポリマーおよび硬化剤が、混合ヘッドの内部のモータ付き混合器において、供給ラインを通じて硬化剤およびプレポリマーの量を測定することによって、混合される。半球形状の上側および下側の金型キャビティを具備し、内部ディンプルパターンを伴う金型が使用される。（72a）および（72b）である。金型キャビティの各々は、アーチ上の内側表面を伴い、これが反転したディンプルパターンを形成する。上側および下側金型キャビティは予め加熱でき、反応性ポリウレタンおよび硬化剤の混合物を充填可能である。反応性混合物が、充分な時間、典型的には約40から約100秒の間、下側金型キャビティ内に配置された後、ゴルフボールコア／内側カバー組立体を制御された速度で反応性混合物内へと下降させることができる。ボールカップが、減少圧力（または部分真空）を印加して組立体を保持できる。充分にゲル化したのち（典型的には約4から約12秒）、真空が除かれて、組立体を開放させることができる。その後、上側半体の金型を下側反対面金型に係合刷ることができる。ポリウレタンプレポリマーおよび硬化剤が混合されるときに発熱反応が起こり、材料が部分組立体の回りに固化するまでこれを継続させる。成型されたボールがこののち金型内で冷却され、成型されたカバー層が変形を伴うことなく操作可能な程度に充分に硬くなつた後、これが取り出される。この成型技術は米国特許第6,132,324号（Hebert等）、米国特許第5,334,673号（Wu）、および米国特許第5,006,297号（Brown等）を含む特許公報に説明されており、これらの内容は参照してここに組み入れる。

【0128】

策に検討したように、下側および上側の金型キャビティは、内部ディンプルキャビティ装飾を伴う。金型キャビティが一緒に係合されるときに、これらは、ボール用のカバーを形成する内部球状キャビティを形成する。カバー材料は内側ボール部分組立体をカプセル化して、一体のワンピースのカバー構造を形成する。さらに、カバー材料は金型キャビティの内部幾何形状と突き合わされてボール表面にディンプルパターンを形成する。金型キャビティは、例えば、正二十面体、正八面体、立方八面体、両錐体、その他のような任意の適切なディンプル配列を伴つて良い、さらに、ディンプルは、円形、卵形、三角形、比較径、五角形、六角形、七角形、八角形、その他であつて良い。

【0129】

ゴルフボールが金型から外された後、ゴルフボールは、当業界で知られた手法を用いて、フラッシュトリミング、表面処理、マーキング、コーティング、その他のような仕上げステップを施されてよい。例えば、伝統的な白色ゴルフボールでは、白色顔料カバーが、例えば、コロナ、プラズマ、または紫外線（UV）処理のような適切な方法を用いて表面処理されて良い。この後、商標、進歩ル、ロゴ、文字、その他のような印が、パッド印刷、インクジェット印刷、色素昇華、または他の適切なイオン化方法を用いてボールカバー

10

20

30

40

50

上に印刷されてよい。クリアーフィルム表面コーティング(例えば、プライマーまたはトプコート)がカバーに塗布され、これは蛍光白色化剤を含有して良い。得られたゴルフボールは光沢のある耐久性表面仕上げを伴う。

【0130】

他の仕上げプロセスにおいて、ゴルフボールは1または複数のペイントコーティングで塗布される。例えば、白色プライマーペイントがはじめにゴルフボールの表面に塗布され、つぎに、プライマーの上に白色トップコートのペイントが塗布される。もちろん、ゴルフボールは他の色、例えば、赤、青、オレンジ、および黄色でペイントされて良い。先に触れたように、商標およびロゴのようなマーキングをゴルフボールのペイント済みカバーに塗布して良い。最後に、クリアーフィルム表面コーティングがカバーの上に塗布されてぴかぴかした外観を付与し、ボールの上にペイントされたロゴやその他のマーキングを防護して良い。図5において、この発明に従って製造されたディンプル付きカバーを具備する完成ゴルフボール(37)が示される。先に検討したように、ディンプル(40)の授受のパターンおよび幾何形状が使用してゴルフボールの空気力学的特性を修正することができる。

10

【0131】

図1～図5に示されるような、この発明のコアおよびカバー構造を利用して種々のボール構造を製造できる。そのようなゴルフボール構造は、例えば、5ピース、および6ピース構造を含む。図1～図5に示されるゴルフボール部品およびゴルフボールは説明の目的のみのものであり、制約的なものを意味しないことに留意されたい。他のゴルフボール構造がこの発明に従って製造できる。

20

【0132】

[試験方法]

硬度

コアの中心硬度は以下の手順に従って得られる。コアは、コアの直径より近似的に若干小さな内部直径の半球ホルダーに静かに押し込まれる、この際、コアは半球ホルダー中に配置され、同時にコアの幾何中心面が露出されるようにする。コアは摩擦でホルダー内に固着され、切断および削り取りステップにおいて移動しないようにし、それでいて、摩擦は、コアの自然な形状が乱されないよう過剰なものでない。コアは、コアの分離線がホルダーの頂部とおおよそ平行になるように取り付けられる。コアの直径は、取り付けに先立つて、この方位と80度の角度で測定される。さらに、ホルダーの底からコアの頂部までの測定もなされ、これは将来の計算の基準点を実現する。また、ホルダー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ー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。ホルダー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ー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。コアをホルダー内に保持して、コアの中心を芯出し定規で見いだし、注意して印付けし、この中心印で硬度をASTM-D2240に従って測定する。コアの中心から任意の距離での硬度測定を、中心マークから径方向外側に伸びる線を引き、中心から典型的には2mmの増分の距離位置で硬度を測定することにより行う。中心からの具体的な距離における硬度は、180°または90°。それぞれ離れる、少なくとも2つ、好ましくは4つ半径の線分に知って測定すべきであり、その後平均がとられる。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ーの中にあり、その配位が乱されないようにし、測定面がホルダーの底に常に平行になるようにし、また、それゆえに、デュロメータの足に正確に整合するようにする。

30

【0133】

ゴルフボール層の外側表面の硬度は、当該層の実際の外側表面上で測定され、対面する

40

50

半球から取った多数の測定の平均から取得され、コアの分離線または表面欠陥、例えば穴または突起の上の測定を行わないように配慮する。硬度の測定は A S T M D - 2 2 4 0 「デュロメータによるゴムおよびプラスチックの凹み硬度」に従ってなされる。曲面ゆえに、表面硬度が読み取られる前にゴルフボールまたはゴルフボールアッセンブリをデュロメータインデンタの真下に中心づけられるように配慮する必要がある。0 . 1 単位まで読みとることが可能な較正済みの 1 つのデジタルデュロメータを硬度測定に用いる。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なければならない。デュロメータ上の重量およびアタック速度が A S T M D - 2 2 4 0 に適合するようにならなければならない。

【 0 1 3 4 】

10

ある実施例では、「正」または「負」の勾配に沿って測定される 1 点または複数の点はその勾配に適合する線の上または下にあってよく、その最も外側および最も内側の値であつてよい。他の好ましい実施例において、具体的なスティープな「正」または「負」の勾配に沿う最も硬い点は、内側コアの最も内側の部分（すなわち幾何中心）または外側コア層（内側表面）の値より大きくて良いけれども、最も外側の点（すなわち内側コアの外側表面）が最も内側の点（すなわち内側コアの幾何中心または外側コア層の内側表面）より大きく（「正」のとき）、または小さく（「負」のとき）、「正」および「負」の勾配を損なわずに維持できるようになっていなければならない。

【 0 1 3 5 】

20

先に検討したように、ゴルフボール層の硬度勾配の方向は、具体的な層の外側および内側表面において取られた硬度測定値に相違によって定義される。内側コアの中心硬度、および、單一コアボールの内側コアすなわち外側コア層の外側表面の硬度は、先に説明されたテスト手順に従って容易に決定される。二重コアボールの内側コア層（または他のオプションの中間コア層）の外側表面も、当該層を付加的な層を包囲する前に測定を行えば、ゴルフボール層の外側表面を測定するためにここで説明した手順に従って容易に測定される。対象の層を付加的なコア層で一旦包囲すると、いずれの内側または中間層の内側または外側表面の硬度を決定することは困難となるであろう。したがって、この発明の目的の範囲では、コア層の内側または外側表面の硬度が、内側層が他のコア層により包囲された後に、必要なときには、インターフェースから 1 m m の位置で測定するために先に説明したテスト手順が採用される。同様に、コア層の中間点が、測定対象の層の、最も典型的には、外側コア層の内側表面および外側表面と等距離の点で採用される。ここで再び、対象の層を 1 または複数のコア層が包囲すると、正確な中間点の決定が困難になるかもしれません、このため、この発明の目的の範囲では、層の「中間点」の硬度の測定は、層の測定された中間点から 1 m m 加え、または 1 m m 差し引いた内部で行われる。

【 0 1 3 6 】

30

また、「材料硬度」および「ゴルフボール上で直接測定される硬度」の間には基本的な相違があることに留意されたい。この発明の説明の範囲では、材料硬度は A S T M D 2 2 4 0 に従って測定され、材料から製造された平らな「スラブ」または「ボタン」の硬度を測定することに一般的に関連する。「材料硬度」と「ゴルフボールの表面で直接に測定した硬度」とは、基本的に異なることを理解されたい。ゴルフボール（または他の球面）の表面で直接に測定されるような硬度は、典型的には材料硬度と異なる硬度値をもたらす。硬度値におけるこの相違は、限定するものではないが、ボール構造（即ち、コアのタイプ、コアおよび／またはカバー層の数等）、ボール（または球体）直径、および隣接各層の素材組成のようないくつかの要因に由来する。また、2 つの測定方法は直線的には相関せず、従って、一方の硬度値が他方の硬度値と容易に相関し得ないことも理解すべきである。ショア C 硬度（例えばショア C またはショア D 硬度）はテスト方法 D - 2 2 4 0 で測定された。

【 0 1 3 7 】

40

圧縮

Name, Science and Golf IV, Proceeding of World Science Congress of Golf (Eric Thain ed., Routledge, 2002) (「J. Dalton」) に開示されるように、いくつかの異なる手法が圧縮を測定するのに用いられ、その中に、Atti圧縮、Riehle圧縮、種々の固定荷重およびオフセットでの荷重／偏向測定、種々の固定荷重およびオフセットでの荷重／偏向の測定、および実効弾性係数が含まれる。この発明の目的に關しては、「圧縮」はソフトセンタ偏向指数 (Soft Center Deflection Index、「SCDI」) を指す。SCDIは、コアの直径の10%を偏向させるのに必要なポンドを決定することを可能にする動的圧縮機械 (Dynamic Compression Machine、「DCM」) に対するプログラム変更である。DCMは、コアまたはボールに荷重を印加して測定荷重においてコアまたはボールが変更したインチ数を測定する装置である。Atti圧縮を表示する数値をもたらすAtti圧縮スケールに合致する、未処理の荷重／変更の曲線が生成される。DCMは、これを荷重セルにより実行し、この荷重セルは静止状態のコアに向けて固定速度 (典型的には1.0 ft/s) で空気圧でトリガーされる油圧シリンダの底部に取り付けられる。シリンダにはLVDTが取り付けられ、これは、シリンダが試験時間枠の間に進行した距離を測定する。ソフトウェアベースの対数アルゴリズムによって、確実に、試験の初期段階では、少なくとも荷重が連続して5だけ増分するのが検出されるまで、測定が行われないようにする。SCDIはこのセットアップのわずかな修正版である。ハードウェアは同一であるけれども、ソフトウェアおよび出力が変更された。SCDIでは、コアを×のインチだけ変更させるのに必要なポンドに關心がある。その偏向の量はコアの径の10%である。DCMが開始され、シリンダがコアをその直径の10%だけ偏向させ、DCMがコアをその量だけ偏向させるのに必要なポンド (取り付けられた荷重セルから測定される) を返して報告する。表示される値は、ポンドの単位の単一値である。

【0138】

落下リバウンド

「落下リバウンド」 (Drop Rebound) は、この場合では、球の底から測定して高さ72インチから落下させたときに、球がリバウンドするインチ数を意味する。インチの物差しが落下球の経路の直接後方に取り付けられ、球は重くて硬い基礎、例えば、大理石または花崗岩のスラブ (典型的には約1フィートの幅、1フィートの高さ、1フィートの奥行き) の上に落下させられる。試験は約72~75°Fで約50%RHで行われる。

【0139】

反発係数 (「COR」)

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

【0140】

密度

密度は、材料の単位体積あたりの重量を指し (典型的には、g/cm³)、ASTM D-1622に従って測定できる。

【0141】

例

10

20

30

40

50

この発明は以下の例によりさらに説明されるけれども、これら例はこの発明の範囲を限定するものとして理解すべきではない。

【0142】

以下の例において、種々のフォーム状調合を用いて上述のモールド法に従ってコアサンプルを準備した。種々の調合は以下の表1および表3に記述される。特に示されない限り、濃度はパーツ・パー・ハンドレッド(p h r)である。ここで使用されるように、「パーツ・パー・ハンドレッド」は「 p h r 」としても知られ、基本となる要素の100重量部に対する、混合物中の個別の要素の重量部の数として定義される。数学的には、これは、成分の重量をポリマーの総合重量で割ったものに係数100をかけたものとして表すことができる。

【0143】

【表2】

表1：球形フォーム状コアサンプル

例の番号	1	2	3	4	5	6
6.5% MDI プレポリマー	41.00	43.72	45.01	33.58	49.48	31.83
Mondur MR			7.33			13.64
Mondur CD	19.75					
Mondur ML		17.00		13.06	8.06	
Poly THF 650			22.20		13.06	29.01
CAPA 3031	13.77	13.77			4.00	
CAPA 3091				27.86		
CAPA 4101						
CAPA 4801						
D. I. 水	0.50	0.50	0.45	0.50	0.45	0.50
Niax 1500	0.75	0.75	0.75	0.75		0.75
Varox MPBC						
Irganox 1135						
Dabco 331V	0.20	0.20	0.20	0.20		0.20
Garamite 1958	0.38	0.38	0.38	0.38		0.38
総合部数	76.35	76.32	76.32	76.33	75.05	76.31
密度	0.54	0.70	0.60	0.53	0.60	
圧縮	35	106	-217	-242	-217	
COR @125 f/s	0.434	0.503	0.520	0.278	0.410	

6.5%のMDIポレポリマーは、4,4'-MDIおよびポリテトラメチレングリコールエーテル(PTMEG 2000)から製造される(200m.w.)。

Mondur(商標)MR-Bayer社から入手可能なポリマーMDI。

Mondur(商標)CD-Bayer社から入手可能な修正ポリマーMDI。

Mondur(商標)MI-Bayer社から入手可能な2,4-および4,4'-MDIのアイソマー混合物。

Poly THF(商標)650-BASF社から入手可能な650分子量のポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)。

CAPA(商標)3031-Persstor社から入手可能な低分子量の三官能性ポリカプロラクトンポリオール。

CAPA(商標)3091-Persstor社から入手可能な、一次ヒドロキシル基により終端されたポリエステルトリオール。

CAPA(商標)4101-Persstor社から入手可能な、一次ヒドロキシル基に

10

20

30

40

50

より終端された四官能性ポリオール。

CAPA (商標) 4181 - Perstorp社から入手可能な、一次ヒドロキシル基により終端された四官能性ポリオール。

Niax (商標) L-1500 - Momentive Specialty Incから入手可能なシリコーン表面活性剤。

Vanox (商標) MBPC - R.T. Vaderbuilt社から入手可能な酸化防止剤。

Irganox (商標) 1135 - BASF社から入手可能な酸化防止剤。

Dabco (商標) 33LV - Air Product社から入手可能な第三アミン触媒。

Caramite (商標) 1958 - Southern Clay Products社から入手可能な、混合された鉱物チキソトロープ(クレイ混合物)。

【0144】

【表3】

表2：球形フォーム状コアサンプル

例の番号	7	8	9	10	11	12
6.5% MDI プレポリマー	21.67	45.81	49.22	45.01	45.01	55.80
Mondur MR	18.46	7.46	8.01	7.33	7.33	9.08
Mondur CD						
Mondur ML						
Poly THF 650	34.33	20.57	13.00	22.20	22.20	
CAPA 3031		0.70	4.00			9.66
CAPA 3091						
CAPA 4101						
CAPA 4801						
D. I. 水	0.53	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Niax 1500	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Varox MPBC				0.38		
Irganox 1135					0.38	
Dabco 33LV	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Garamite 1958	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
総合部数	76.32	76.32	76.01	76.69	76.70	76.32
密度	0.46					0.4
圧縮	-245					-109
COR @125 ft/s	0.388					0.515

【0145】

10

20

30

40

【表4】

表3：球形フォーム状コアサンプル

Example No.	13	14	15	16	17	18
6.5% MDI プレポリマー	68.81	44.28	33.10	42.39	49.48	40.75
Mondur MR		12.49	17.05	11.96	8.06	11.50
Mondur CD						
Mondur MI						
Poly THF 650						
CAPA 3031	5.79	5.05	2.86	2.37	2.00	
CAPA 3091						
CAPA 4101		12.67	21.48	17.79	15.00	22.27
CAPA 4801						
D. I. 水	0.39	0.45	0.67	0.48	0.45	0.48
Niax 1500	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Varox MPBC						
Irganox 1135						
Dabco 33LV	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Garamite 1958	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
総合部数	76.32	76.26	76.49	76.32	76.32	76.33
密度	0.52	0.35	0.64	0.39	0.46	0.39
圧縮	-200	-144	45	-135	-165	-120
COR @125 ft/s	0.540	0.534	0.571	0.553	0.537	0.543

【0 1 4 6】

10

20

30

【表5】

表4：球形フォーム状コアサンプル

例の番号	19	20	21	22	23	24
6.5% MDI プレポリマー	47.83	56.05	29.18	19.58	43.87	50.63
Mondur MR	7.78	9.12	12.51	16.68	9.63	5.63
Mondur CD						
Mondur MI						
Poly TTF 650					2.65	2.31
CAPA 3031						
CAPA 3091						
CAPA 4101	18.92	18.11	17.37	20.23	18.36	15.98
CAPA 4801		16.10	15.44	17.98		
D. I. 水	0.45	0.61	0.50	0.52	0.47	0.45
Niax 1500	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Varox MPBC						
Irganox 1135						
Dabco 33LV	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Garamite 1958	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
総合部数	76.31	101.32	76.33	76.32	76.31	76.33
密度	0.42	0.66		0.51	0.46	0.57
圧縮	-165	-169		-100	-164	-169
COR @125 ft/s	0.609	0.492		0.425	0.578	0.566

【0147】

10

20

【表6】

表5：球形フォーム状コアサンプル

例の番号	25	26
6.5% MDI プレポリマー	37.21	43.57
Mondur MR	13.07	9.56
Mondur CD		
Mondur MI		
Poly THF 650	3.06	5.25
CAPA 3031		
CAPA 3091		
CAPA 4101	21.18	16.15
CAPA 4801		
D. I. 水	0.49	0.47
Niax 1500	0.75	0.75
Varox MPBC		
Irganox 1135		
Dabco 33LV	0.20	0.20
Garamite 1958	0.38	0.38
総合部数	76.34	76.33
密度	0.43	0.45
圧縮	-137	-147
COR @125 ft/s	0.541	0.571

10

20

【0148】

異なるフォーム状調合物が以下の例においてフォーム状センタを準備するために使用された。熱硬化性ゴム調合物がフォーム状センタの回りに成型されて外側コア層を形成した。上述の成型方法がサンプルを準備するために採用された。得られた二重コア組立体（サンプルA - C）が、圧縮（DCM）、反発係数（COR）、および硬度につき、上述したテスト方法を用いて検査され、結果を以下の表10に報告する。

30

【0149】

サンプルA（0.5インチのフォーム状センタを具备する二重コア）

サンプルAにおいて、以下のフォーム状調合物（表6）が使用されて直径が0.5インチの内側コアを準備した。以下のゴム調合物（表7）がフォーム状内側コアの回りに成型されて硬化され外側コアを形成した。

【0150】

【表7】

表6（サンプルA-36のフォーム状センタ）

40

成分	部数
6.5% MDI プレポリマー	45.01
Mondur TM MR	7.33
Poly THF TM 650	22.20
イオン除去水	0.45
Niax TM L-1500 表面活性剤	0.75
Dabco TM 33LV	0.20
Garamite TM 1958	0.38

50

【0151】

【表8】

表7 (サンプルAのゴム外側コア層)

成分	部数
*Buna TM CB23	100.0
亜鉛ジアクリレート (ZDA)	35.0
**Perkadox BC	0.5
亜鉛 ^ペ ンクロロチオフェノール (ZnPCTP)	0.7
酸化亜鉛	5.0

* Buna (商標) CB23 - Lanxess Corp 社から入手可能なポリブタジエンゴム。

Perkadox (商標) BC - Akzo Nobel 社から入手可能な過酸化物遊離基開始剤。

【0152】

サンプルB (0.5インチのフォーム状センタを具備する二重コア - 48)

サンプルBにおいて、以下のフォーム状調合物（表8）が使用されて直径が0.5インチの内側コアを準備した。サンプルAにおいて使用した同一のゴム調合物（表7）がフォーム状内側コアの回りに成型されて硬化され外側コアを形成した。

【0153】

【表9】

表8 (サンプルBのフォーム状センタ)

成分	部数
6.5% MDIプレポリマー	55.80
Mondur TM MR	9.08
CAPA TM 3031	9.66
イオン除去水	0.45
Niax TM L-1500 表面活性剤	0.75
Dabco TM 33LV	0.20
Garamite TM 1958	0.38

【0154】

サンプルCにおいて、以下のフォーム状調合物（表9）が使用されて直径が0.5インチの内側コアを準備した。サンプルAにおいて使用した同一のゴム調合物（表7）がフォーム状内側コアの回りに成型されて硬化され外側コアを形成した。

【0155】

【表10】

表9 (サンプルC-50のフォーム状センタ)

成分	部数
6.5% MDIプレポリマー	44.28
Mondur TM MR	12.49
CAPA TM 3031	5.05
CAPA TM 4101	12.67
イオン除去水	0.45
Niax TM L-1500 表面活性剤	0.75
Dabco TM 33LV	0.20
Garamite TM 1958	0.38

10

20

30

40

50

【0156】

【表11】

表10：二重コアサンプルの特性

サンプル	フォーム状センタの密度と直径寸法	圧縮(DCM)	COR @125ft/秒	表面硬度(ショアC)	中心硬度(ショアC)	硬度勾配(ショアC)
A	0.5インチ、かつ、 0.5 g/cc.	85	0.816	88.9	22.1	66.8
B	0.5インチ、かつ、 0.5 g/cc.	81	0.797	86.1	46.0	40.1
C	0.5インチ、かつ、 0.5 g/cc.	81	0.806	87.0	43.7	43.3

【0157】

先の表10に示されるように、二重コアサンプルA、B、およびCは硬度について検査され、コアについて、約20ショアCから約90ショアCの範囲内の硬度勾配（幾何中心から外側コア層の外側表面に向かってミリメートル（mm）の各点で測定して全コアにわたっての硬度勾配）が見いだされた。サンプルAにおいては、幾何中心で測定したフォーム状コアの硬度は約22ショアCであり、幾何中心から約20mm離れて（すなわち、外側コアその表面で）測定されたコアの硬度は約90ショアCであった。サンプルBにおいては、フォーム状センタからゴム外側コア層の表面への硬度勾配は約40ショアCであり、サンプルCにおいては、フォーム状センタからゴム外側コア層の表面への硬度勾配は約43ショアCであった。サンプルA、B、およびCの各々における外側コア層の中間点の硬度（ $H_{mid point of oc}$ ）は約75ショアCであった。

【0158】

サンプルDにおいて、以下のフォーム状調合物（表11）が使用されて直径が0.75インチの内側コアを準備した。サンプルAと同一のゴム調合物（表7）がフォーム状内側コアの回りに成型されて硬化され外側コアを形成した。上述の成型方法が使用されてサンプルを準備した。異なる密度の異なる二重コア組立体（サンプルD1～D5）が準備されて、圧縮（DCM）、反発係数（COR）、および硬度につき、上述したテスト方法を用いて検査され、結果を以下の表12に報告する。

【0159】

【表12】

表11（サンプルD-55のフォーム状センタ）

成分	部数
6.5% MDI プレポリマー	47.83
Mondur TM MR	7.78
CAPA TM 4101	18.92
イオン除去水	0.45
Niax TM L-1500 表面活性剤	0.75
Dabco TM 33LV	0.20
Garamite TM 1958	0.38

10

20

30

40

50

【0160】

【表13】

表12：コアサンプル（D1～D5）の特性

サンプル	フォーム状センタの直径寸法	フォーム状センタの密度 (g/cm ³)	圧縮 (DCM)	COR @125ft/秒	表面硬度 (ショアC)	中心硬度 (ショアC)	硬度勾配 (ショアC)
D-1	0.75"	0.40	80	0.779	86.6	33.5	53.0
D-2	0.75"	0.46	78	0.775	86.4	32.1	54.3
D-3	0.75"	0.59	77	0.770	86.4	34.1	52.3
D-4	0.75"	0.75	78	0.769	87.3	43.0	44.3
D-5	0.75"	0.83	75	0.766	87.4	37.4	50.0

10

20

【0161】

先の表12に示されるように、二重コアサンプルD-1からD-5は硬度について検査され、コアについて、約44ショアCから約55ショアCの範囲内の硬度勾配（幾何中心から外側コア層の外側表面に向かってミリメートル（mm）の各点で測定して全コアにわたっての硬度勾配）が見いだされた。例えば、サンプルD-1においては、幾何中心で測定したフォーム状コアの硬度は約34ショアCであり、幾何中心から約20mm離れて（すなわち、外側コアその表面で）測定されたコアの硬度は約87ショアCであった。

【0162】

以下の例において、種々のフォーム状調合（サンプルE-G）を用いてフォーム状センタが準備された（表13）。ゴム調合物（表14）がフォーム状センタの回りに成型されて外側コア層を形成した。得られた二重コア部分組立体（フォーム状センタ/熱硬化性ゴム外側コア層）が、エチレン酸コポリマー/イオノマー組成物（表15）でカプセル化された。上述の成型方法がサンプルを準備するために採用された。異なるフォーム状センタ直径を伴う、異なる、二重コア/内側カバー層組立体が準備されて（サンプルE1、E2、F1、F2、G1、およびG2）、圧縮（DCM）、反発係数（COR）、および硬度につき、上述したテスト方法を用いて検査され、結果を以下の表16に報告する。

30

【0163】

【表14】

表13 (サンプルE～Gのフォーム状センタ)

成分	サンプル E (51) (部)	サンプル F (55) (部)	サンプル G (60) (部)
6.5% MDI プレポリマー	33.10	47.83	50.63
Mondur TM MR	17.05	7.78	5.63
Poly THF TM 650			2.31
CAPA TM 3031	2.86		
CAPA TM 4101	21.48	18.92	15.98
イオン除去水	0.67	0.45	0.45
Niax TM L-1500 表面活性剤	0.75	0.75	0.75
Dabco TM 33LV	0.20	0.20	0.20
Garamite TM 1958	0.38	0.38	0.38

10

【0164】

【表15】

表14 (サンプルE～Gのゴム外側コア層)

成分	部数
Buna TM CB23	100.0
亜鉛ジアクリレート (ZDA)	36.0
Perkadox BC	0.5
亜鉛ベンタクロロチオフェノール (ZnPCTP)	0.5
酸化亜鉛	21.3

20

【0165】

【表16】

表15 (サンプルE～Gのタングステン充填内側カバー層)

30

成分	密度
50%Surlyn(TM)7940 50%Surlyn(TM)8940 エチレン酸コポリマー アイオノマー樹脂のブレンド	72.5 wt.% (98.1 vol.%)
タングステン・フィラー	27.5 wt.% (1.9 vol.%)

【0166】

【表 1 7】

表 1 6 : 二重コア / 内側カバーサンプル (E 1 ~ G 2) の特性

サンプル	フォーム状 センタの 直径寸法	フォーム状 センタの 密度 (g/cm ³)	圧縮 (DCM)	COR @125ft/秒	内側 カバーの 密度 (g · cm ³)	内側 カバーの 外側表面 硬度 (ショアC)	フォーム状 センタの 中心硬度 (ショアC)	硬度勾配 (ショアC)
E-1	0.50"	0.50	92	0.813	1.30	93.0	52.0	41.00
E-2	0.75"	0.50	97	0.781	1.45	92.2	48.0	44.20
F-1	0.50"	0.50	88	0.814	1.30	91.7	29.0	62.70
F-2	0.75"	0.50	101	0.798	1.45	94.4	27.0	67.40
G-1	0.50"	0.50	87	0.816	1.30	92.4	19.0	73.40
G-2	0.75"	0.50	99	0.808	1.45	92.9	18.0	74.90

【0 1 6 7】

先の表 1 6 に示されるように、二重コア / 内側カバー組立体サンプル E - 1 および E 2 は硬度について検査され、組立体について、それぞれ約 41.00 ショア C および 44.2 ショア C の硬度勾配（幾何中心から内側カバー層の外側表面に向かってミリメートル (mm) の各点で測定して全コアにわたっての硬度勾配）が見いだされた。サンプル F - 1 および F - 2 も硬度について検査されその硬度勾配はそれぞれ約 62.70 および 67.40 ショア C であった。最後に、サンプル G - 1 および G - 2 が検査され硬度勾配はそれぞれ 73.40 および 74.90 ショア C であった。

【0 1 6 8】

ショア A で測定されたときのサンプル E 1 ~ G 2 の硬度特性は以下の表 1 7 に説明される。

【0 1 6 9】

10

20

30

【表 1 8】

表 1 7 : 二重コア／内側カバーサンプル E 1 ~ G 2 のショア A 硬度

サンプル	フォーム状センタの直径寸法	フォーム状センタの密度 (g/cm ³)	圧縮 (DCM)	C O R 125ft/秒	内側カバーのセンタの密度 (g/cm ³)	フォーム状センタの中心硬度 (ショアA)
E-1	0.50"	0.50	92	0.813	1.45	89
E-2	0.75"	0.50	97	0.781	1.45	86
F-1	0.50"	0.50	88	0.814	1.45	67
F-2	0.75"	0.50	101	0.798	1.45	63
G-1	0.50"	0.50	87	0.816	1.45	42
G-2	0.75"	0.50	99	0.808	1.45	39

10

20

30

【0170】

以下の例において、上述した（サンプル E 1 ~ G 2 ）二重コア（フォーム状センタ／熱硬化性ゴム外側コア層）内側カバー（エチレン酸コポリマー／イオノマー組成物）の組立体が外側カバーによりカプセル化された。具体的には、ポリウレタン組成物が二重コア／内側カバーの組立体の上に注型成型されて完成ボールを製造した。これらのボールは以下の表 1 8 のサンプル（E 1 ~ G 2 ）として特定され、これらのボールサンプルの慣性モーメント（M O I）はこの表に含まれる。

【0171】

【表 19】

表 18：完成ボールサンプル E 1 ~ G 2 の MOI

サンプル (完成ボール)	フォーム状 センタの 直径寸法	MOI (g/cm ²)
E-1	0.50"	83.84
E-2	0.75"	85.75
F-1	0.50"	85.53
F-2	0.75"	85.51
G-1	0.50"	83.63
G-2	0.75"	86.37

10

20

【0172】

ここで説明し図説した組成物およびゴルフボール製品はこの発明のいくつかの実施例にすぎないことを理解されたい。この発明の趣旨および範囲から逸脱することなく種々の変更および追加を当該組成物および製品に対して行えることは、当業者が理解するところである。そのような実施例は添付の特許請求の範囲によりカバーされることを留意されたい。

ここで説明した技術的特徴について以下に列挙する。

[技術的特徴 1]

コア組立体であって：(i) フォーム状ポリウレタン組成物を有し、直径が約 0.100 から約 1.10 インチであり、比重 (SG_{center}) および中心硬度 ($H_{inner core center}$) を伴う内側コア層と；(ii) 非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有し、上記内側コア層のまわりに配され、厚さが約 0.100 から約 0.750 インチであり、比重 ($SG_{outer core}$) および外側表面硬度 ($H_{outer surface of oc}$) を伴う外側コア層とを有する上記コア組立体と、

多層カバーであって：(i) 非フォーム状熱可塑性材料を有し、($SG_{inner cover}$) を伴う内側カバー層と；(ii) 非フォーム上の熱硬化性または熱可塑性組成物を有する外側カバー層とを有する、上記多層カバーをと有し、

$SG_{inner cover} > SG_{outer core} > SG_{center}$ であり、 $H_{inner core center}$ は約 10 から約 60 ショア C の範囲内であり、 $H_{outer surface of oc}$ は約 65 から約 96 ショア C の範囲内であり、上記コア組立体にわたって正の硬度勾配を形成することを特徴とする多層ゴルフボール。

[技術的特徴 2]

上記内側コアの直径は約 0.20 から約 0.90 インチの範囲内であり、上記内側コアの比重は約 0.30 から約 0.95 g / cc の範囲内である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 3]

上記フォーム状ポリウレタン組成物は、ポリイソシアネート、ポリオール、ならびに硬化剤化合物、表面活性剤、および触媒の混合物に水を付加することにより準備され、上記

30

40

50

水は混合物をフォーム状にするのに十分な量だけ加えられる技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 4]

上記外側コア層の厚さは約 0.20 から約 0.80 インチの範囲内であり、上記外側コア層の比重は約 0.60 から約 1.20 g / cc の範囲内である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 5]

上記外側コア層は、ポリブタジエン、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴム、ポリイソブレン、スチレン - ブタジエンゴム、ポリアルケナマー、ブチルゴム、ホロブチルゴム、ポリスチレンエラストマー、イソブチレンおよび p - アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよび p - アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、ブタジエンのアクリルニトリルとのコポリマー、ポリクロロブレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソブレンゴム、アクリロニトリル塩化イソブレンゴム、およびこれらの混合物からなるグループから選択された熱硬化性ゴムを有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 6]

上記外側コア層は、部分的に中和されたアイオノマー、高度に中和されたアイオノマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミド - エーテル、ポリアミド - エステル、ポリウレタン、ポリ尿素、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエステル - エーテル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、およびこれらお混合物からなるグループから選択された熱可塑性ポリマーを有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 7]

上記熱可塑性材料は、O / X / Y タイプのコポリマーを有するアイオノマー組成物であり、ここで、O は - オレフィン、X は C₃ - C₈、エチレン系不飽和カルボン酸であり、上記コポリマーの総重量を基本にして 10 ~ 20 wt % の量だけ存在し、Y はアルキルアクリレートおよびアリールアクリレートから選択されたアクリレートであり、上記コポリマーの総重量を基本にして 0 ~ 50 wt % の量だけ存在し、ここで、酸基の 70 % よりも多くの部分が金属イオンで中和されている技術的特徴 6 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 8]

H_{inner core center} は、約 15 から約 60 ショア C の範囲であり、H_{outer surface of oc} は、約 82 から約 91 ショア C の範囲である技術的特徴 6 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 9]

上記内側カバー層の厚さは約 0.015 から約 0.555 インチの範囲にあり、上記内側カバー層の比重は約 0.60 から約 2.90 g / cc である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 10]

上記外側カバー層は熱硬化性または熱可塑性のポリウレタン組成物を有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 11]

上記内側コア層は外側表面硬度 (H_{inner core surface}) および中心硬度 (H_{inner core center}) を伴い、H_{inner core surface} は H_{inner core center} より大きくて正の硬度勾配を生成し、上記外側コア層は外側表面硬度 (H_{outer surface of oc}) および中間点硬度 (H_{mid point of oc}) を伴い、上記 H_{outer surface of oc} は上記 H_{mid point of oc} より大きくて正の硬度勾配を生成する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 12]

10

20

30

40

50

上記 $H_{inner\ core\ center}$ は約 10 から約 48 ショア C の範囲内であり、上記 $H_{inner\ core\ surface}$ は約 24 から約 55 ショア C の範囲内である技術的特徴 11 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 13]

上記 $H_{inner\ core\ center}$ は約 15 から約 80 ショア A の範囲内であり、上記 $H_{inner\ core\ surface}$ は約 20 から約 95 ショア A の範囲内である技術的特徴 11 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 14]

上記 $H_{mid\ point\ of\ oc}$ は約 40 から約 87 ショア C の範囲内であり、上記 $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ は約 72 から約 95 ショア C の範囲内である技術的特徴 11 記載のゴルフボール。 10

[技術的特徴 15]

上記内側コア層は外側表面硬度 ($H_{inner\ core\ surface}$) および中心硬度 ($H_{inner\ core\ center}$) を伴い、 $H_{inner\ core\ surface}$ は $H_{inner\ core\ center}$ と等しいか小さくてゼロまたは負の硬度勾配を生成し、上記外側コア層は外側表面硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) および中間点硬度 ($H_{mid\ point\ of\ oc}$) を伴い、上記 $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ は上記 $H_{mid\ point\ of\ oc}$ より大きくて正の硬度勾配を生成する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 16]

上記 $H_{inner\ core\ center}$ は約 10 から約 60 ショア C の範囲内であり、上記 $H_{inner\ core\ surface}$ は約 10 から約 55 ショア C の範囲内である技術的特徴 15 記載のゴルフボール。 20

[技術的特徴 17]

上記 $H_{inner\ core\ center}$ は約 15 から約 80 ショア A の範囲内であり、上記 $H_{inner\ core\ surface}$ は約 10 から約 75 ショア A の範囲内である技術的特徴 15 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 18]

上記 $H_{mid\ point\ of\ oc}$ は約 45 から約 85 ショア C の範囲内であり、上記 $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ は約 72 から約 95 ショア C の範囲内である技術的特徴 15 記載のゴルフボール。 30

[技術的特徴 19]

コア組立体であって：(i) フォーム状ポリウレタン組成物を有し、直径が約 0.100 から約 1.10 インチであり、比重 (SG_{center}) および中心硬度 ($H_{inner\ core\ center}$) を伴う内側コア層と；(ii) 非フォーム状熱硬化性または熱可塑性組成物を有し、上記内側コア層のまわりに配され、厚さが約 0.100 から約 0.750 インチであり、比重 ($SG_{outer\ core}$) および外側表面硬度 ($H_{outer\ surface\ of\ oc}$) を伴う外側コア層とを有する上記コア組立体と、

多層カバーであって：(i) 非フォーム状熱可塑性材料を有し、($SG_{inner\ cover}$) を伴う内側カバー層と；(ii) 非フォーム上の熱硬化性または熱可塑性組成物を有する外側カバー層とを有する、上記多層カバーをと有し、 40

$SG_{inner\ cover} > SG_{outer\ core} > SG_{center}$ であり、 $H_{inner\ core\ center}$ は約 20 から約 80 ショア A の範囲内であり、 $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ は約 25 から約 63 ショア D の範囲内であり、上記コア組立体にわたって正の硬度勾配を形成することを特徴とする多層ゴルフボール。

【0173】

- 4 フォーム状内側コア
 6 幾何中心
 8 外側スキン
 20 ボール
 22 内側コア(センタ)
 24 外側コア層
 26 内側カバー
 28 外側カバー
 30 コア/内側カバー部分組立体
 32 内側コア(センタ)
 34 外側コア層
 36 内側カバー

10

【図1】

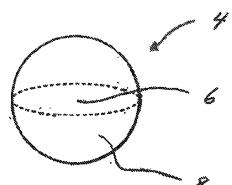


FIG. 1

【図3】

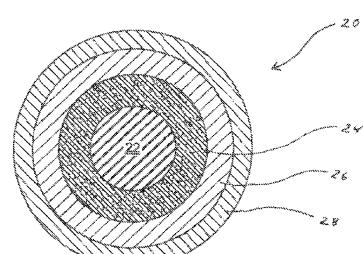


FIG. 3

【図2】

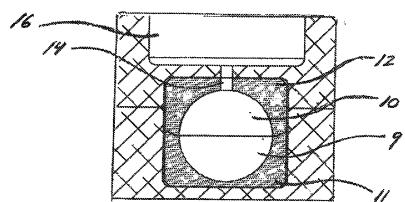


FIG. 2

【図4】

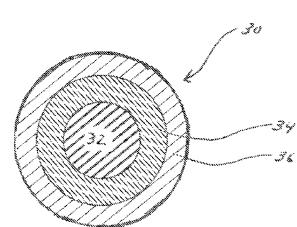


FIG. 4

【図5】

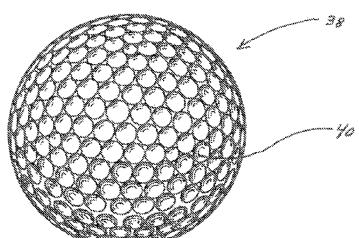


FIG. 5'

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 3 B	37/00	4 2 6
A 6 3 B	37/00	5 4 4
A 6 3 B	37/00	5 3 2
A 6 3 B	37/00	5 3 8

(72)発明者 マイケル ジェイ. サリバン

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

(72)発明者 ブライアン コモ

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

(72)発明者 ダグラス エス. ゴグーエン

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

(72)発明者 ショーン リッチ

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

(72)発明者 マーク エル. ビネット

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

(72)発明者 マイケル マイケルウイッチ

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3
33

審査官 宮本 昭彦

(56)参考文献 特開2009-000520 (JP, A)

特開2002-331047 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 3 B 37 / 00