

1. 一种高尔夫球的芯组件,所述芯组件包括:

i) 内芯,其包含发泡聚氨酯组分,所述内芯的直径为0.100-1.100英寸,具有比重SG_内以及外表面硬度H_{内芯表面}和中心硬度H_{内芯中心},其中H_{内芯中心}为30-78邵氏C,H_{内芯表面}为46-95邵氏C,所述H_{内芯表面}大于H_{内芯中心}以提供正硬度梯度,发泡剂为水;和

ii) 外芯层,其包含热固性材料,所述外芯层围绕内芯设置,厚度为0.100-0.750英寸,具有比重SG_外以及外表面硬度H_{外芯表面}和内表面硬度H_{外芯内表面},H_{外芯表面}大于H_{外芯内表面}以提供正硬度梯度,其中SG_外大于SG_内,

外芯层的外表面硬度为40邵氏C到78邵氏C,外芯层的外表面硬度比内芯的外表面硬度小至少3邵氏C单位。

2. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述发泡聚氨酯组分由包含聚异氰酸酯、多元醇和固化剂化合物的混合物与发泡剂制备而成,所述聚异氰酸酯选自甲苯2,4-二异氰酸酯、甲苯2,6-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、聚亚甲基二苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、萘1,5-二异氰酸酯、萘2,4-二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯以及其均聚物、共聚物和共混物。

3. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述发泡聚氨酯组分由包含聚异氰酸酯、多元醇和固化剂化合物的混合物与发泡剂制备而成,所述聚异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,间-四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯,反式-环己基二异氰酸酯以及其均聚物、共聚物和共混物。

4. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述发泡聚氨酯组分由包含聚异氰酸酯、多元醇和固化剂化合物的混合物与发泡剂制备而成,所述多元醇选自聚异氰酸酯多元聚四亚甲基醚二醇、聚乙丙二醇、聚氧丙烯二醇及其混合物。

5. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述发泡聚氨酯组分由聚异氰酸酯、多元醇和固化剂化合物的混合物与催化剂加水制备而成,水的加入量足以使所述混合物发泡。

6. 根据权利要求5所述的高尔夫球的芯组件,其中所述催化剂选自锌-基和锡-基催化剂及其混合物。

7. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述内芯的直径为0.100-0.500英寸,比重为0.25-1.25g/cc。

8. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述内芯的直径为0.40-0.80英寸,比重为0.30-0.95g/cc。

9. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中H_{内芯中心}为10-50邵氏C,H_{内芯表面}为13-60邵氏C。

10. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述外芯层包含选自下面的至少一种热固性橡胶材料:聚丁二烯、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、聚异戊二烯、丁苯橡胶、聚环烯烃、丁基橡胶、卤代丁基橡胶、聚苯乙烯弹性体、异丁烯和对烷基苯乙烯的共聚物、异丁烯和对烷基苯乙烯的卤代共聚物、丁二烯与丙烯腈共聚物、聚氯丁烯、烷基丙烯酸橡胶、氯化异戊二烯橡胶、丙烯腈氯化异戊二烯橡胶及其混合物。

11. 根据权利要求10所述的高尔夫球的芯组件,其中所述橡胶材料为聚丁二烯。

12. 根据权利要求1所述的高尔夫球的芯组件,其中所述外芯层的厚度为0.250-0.750

英寸,比重为0.60-2.90g/cc。

13.一种高尔夫球的芯组件,所述芯组件包括:

i) 内芯,其包含发泡聚氨酯组分,所述内芯的直径为0.100-1.100英寸,具有比重SG_内以及外表面硬度H_{内芯表面}和中心硬度H_{内芯中心},其中H_{内芯中心}为10-50邵氏C,H_{内芯表面}为5-50邵氏C以提供零或负硬度梯度,发泡剂为水;和

ii) 外芯层,其包含热固性材料,所述外芯层围绕所述内芯设置,厚度在0.100英寸至0.750英寸的范围内,具有比重SG_外以及外表面硬度H_{外芯表面}和内表面硬度H_{外芯内表面},所述H_{外芯表面}大于H_{外芯内表面}以提供正硬度梯度,其中,SG_外大于SG_内,

外芯层的外表面硬度为40邵氏C到78邵氏C,外芯层的外表面硬度比内芯的外表面硬度小至少3邵氏C单位。

14.根据权利要求13所述的高尔夫球的芯组件 ,其中所述外芯的热固性材料是聚丁二烯橡胶。

15.一种高尔夫球的芯组件,所述芯组件包括:

i) 内芯,其包含发泡聚氨酯组分,所述内芯的直径为0.100-1.100英寸,具有比重SG_内以及外表面硬度H_{内芯表面}和中心硬度H_{内芯中心},其中H_{内芯中心}为10-50邵氏C,H_{内芯表面}为5-50邵氏C以提供零或负硬度梯度,发泡剂为水;和

ii) 外芯层,其包含热固性材料,所述外芯层围绕所述内芯设置,厚度在0.100英寸至0.750英寸的范围内,具有比重SG_外以及外表面硬度H_{外芯表面}和内表面硬度H_{外芯内表面},H_{外芯表面}等于或小于H_{外芯内表面}以提供零或负硬度梯度,其中,SG_外大于SG_内,

外芯层的外表面硬度为40邵氏C到78邵氏C,外芯层的外表面硬度比内芯的外表面硬度小至少3邵氏C单位。

16.根据权利要求15所述的高尔夫球的芯组件 ,其中所述外芯的热固性材料是聚丁二烯橡胶。

具有发泡内芯和热固性外芯层的高尔夫球

[0001] 相关申请

[0002] 本发明是申请日为2014年4月29日、申请号为201410177347.3、发明名称为“具有发泡内芯和热固性外芯层的高尔夫球”专利申请的分案申请。

技术领域

[0003] 本发明通常涉及多块型 (multi-piece) 高尔夫球, 其具有包含由发泡、热固性组分制成层的实心芯。具体地, 双层芯具有发泡内芯(中心) 和周围的热固性外芯层。芯层具有不同的硬度梯度和比重值。该球进一步包括至少一层的覆盖层。

背景技术

[0004] 职业和业余高尔夫球手现在使用多块型实心高尔夫球。通常, 双层型实心高尔夫球包括被外覆盖层保护的内实心。内实心由天然或合成橡胶例如聚丁二烯、苯乙烯丁二烯或聚异戊二烯制成。覆盖层包围着内芯且可以由包括乙烯酸共聚物离聚物、聚酰胺、聚酯、聚氨酯以及聚脲的多种材料制成。

[0005] 近年来, 三层、四层甚至五层球越来越流行。新的制造技术, 更低的材料成本以及期望的球的使用性能使得这些多块球越来越流行。如今使用的很多高尔夫球具有包含内芯和至少一个包围的外芯层的多层芯。例如, 内芯可以由相对软且有弹性的材料制成, 同时外芯可由较硬且更刚性的材料制成。“双芯”子组件被至少一层的覆盖层包裹来得到最终球组件。可以使用不同的材料制作芯和覆盖层且赋予最终球期望的性能。

[0006] 通常, 双芯包括内芯(或中心) 和包围着的外芯层, 这是工业上已知的。例如, Sugimoto的美国专利6,390,935公开了三层高尔夫球, 其包含具有中心和外壳的芯和布置在芯周围的覆盖层。外壳的比重大于中心的比重。中心在其中心点具有JIS-C硬度(X) 且在其表面具有JIS-C硬度(Y), 它们满足方程(Y-X) ≥8。芯结构(中心和外壳) 在表面具有JIS-C硬度(Z) 等于或高于80。覆盖层具有邵氏硬度D少于60。

[0007] Endo的美国专利6,520,872公开了三块型高尔夫球, 其包含中心、形成于中心上的中间层和形成于中间层上的覆盖层。该中心优选由高顺聚二丁烯橡胶制成; 且中间层和覆盖层优选由离聚物树脂例如乙烯酸共聚物制成。

[0008] Watanabe的美国专利7,160,208公开了三块型高尔夫球, 其包含橡胶基内芯; 橡胶基外芯层; 和聚氨酯弹性体基覆盖层。内芯层具有JIS-C硬度为50-85; 外芯层具有JIS-C硬度为70-90; 且覆盖层具有邵氏硬度D为46-55。并且, 内芯具有比重大于1.0, 芯外层具有比重等于或大于内芯的比重。

[0009] 位于高尔夫球内部的芯的子结构充当球的引擎或弹簧。因此, 芯的组成和结构是决定球的弹力和回弹性能的关键因素。通常, 球的回弹性能通过计算被高尔夫球杆表面击打后的初始速度和其与硬表面发生碰撞后的飞出速度来确定。更具体地, 高尔夫球的“回弹系数”或“COR”表示当球从空气炮发射到硬的竖直板上时, 球的回弹速度与它的初始进入速度之比。高尔夫球的COR被写成0-1之间的小数值。高尔夫球在不同的初始速度可具有不同

的COR值。美国高尔夫协会 (USGA) 设定了球的初始速度的限度,这样高尔夫球制造商的一个目标是使得这些条件下的COR最大。具有更高回弹速度的球具有更高的COR值。这样的高尔夫球回弹更快,用球杆击打时保持了更大的总能量,和具有低COR值的球相反具有更长的飞行距离。这些性能对于长距离投射特别重要的。例如,具有高弹力和COR值的球当被击打杆从球座上击打时,倾向于飞行远的距离。

[0010] 球的耐用性、转速和感觉也是重要的性能。通常,球的耐用性指的是球的耐冲击性。具有低耐用性的球即使只是短期使用,也会出现破损或损坏。在某些情况下,覆盖层会破裂或被撕破。转速指的是当球被球杆击中后球的旋转速率。具有相对高转速的球有利于铁杆或楔形杆的短距离发射。职业的和高水平的业余高尔夫球手更容易在这类球上施加逆旋。这有助于球手更好地控球且提高发射精度和位置。通过在球上施加适宜量的旋转,球手能够使球精确地停在果岭上或在近距离击球时击打右曲球 (fade)。另一方面,那些用球杆击打时不能有意控制球旋转的业余球手使用高旋转球的可能性较小。对于这样的球手,球更容易侧向旋转而偏移远离场地,尤其是当其为左曲球 (hooked or sliced) 时。同时,“球感”通常指的是当用球杆击打球时球手经历的感受,其很难合适的定量。大多数球手更喜欢具有柔软感觉的球,因为当其球杆打击面与这类球接触时,球手感觉更自然和舒服。当在果岭周围发射短球时,具有柔软感觉的球特别理想,因为球手用这样的球会更有感觉。球感主要取决于球的硬度和压缩性。

[0011] 高尔夫球的制造商不断的寻求新的材料用于改进球使用性能属性。在多年间,考虑了用于构建芯的不同的材料。例如,在工业上已知包含由发泡组分制成的芯的高尔夫球。Puckett和Cadorniga的美国专利4,836,552和4,839,116公开了由包含热塑性聚合物(例如Surlyn®的乙烯酸共聚物离聚物)和填充材料(玻璃微珠)的发泡组分制成的单块型短距离高尔夫球。组分的密度从球的中心到表面而增加。因此该球具有相对致密的外表皮和多孔的内芯。根据专利4,836,552和4,839,116,通过提供短距离高尔夫球(该短距离高尔夫球击打距离是常规高尔夫球的约50%),对高尔夫球场的土地需求可以降低67%-50%。

[0012] Gentiluomo的美国专利5,104,126公开了一种三块型高尔夫球(图2),其包含由钢制成的高密度中心(3),其被低密度回弹复合发泡组分的外芯(4)包裹,且由乙烯酸共聚物离聚物(Surlyn®)覆盖层(5)封装。专利5,104,126限定了作为低密度组分的复合发泡,该复合发泡由分散在弹力弹性体中的软木屑或者是酚醛树脂、环氧基树脂、陶瓷或玻璃的中空颗粒组成。

[0013] Aoyama的美国专利5,688,192和5,823,889公开了一种包含芯的高尔夫球,其中该芯包含内部和外部,以及由例如巴拉塔橡胶或乙烯酸共聚物离聚物材料制成的覆盖层。该芯通过发泡、向聚丁二烯或其它芯材料中注射压缩性材料、气体、发泡剂或含气体的微球来制备。根据专利5,823,889,可以使用聚氨酯组分。例如压缩性材料,含气体的可压缩单元可以分散在芯的限定部分,从而使含有压缩材料的部分具有比重高于1.00。可替换地,压缩材料可以分散在整个芯中。在一个实施方案中,芯包含内部分和外部分。在另一个实施方案中,芯包含内层和外层。

[0014] Sullivan和Binette的美国专利5,833,553公开了一种高尔夫球,具有回弹系数至少为0.650的芯和厚度至少为3.6mm(0.142英寸)的覆盖层,且其邵氏D硬度至少为60。根据专利5,833,553,柔软芯与厚且硬的涂覆层结合产生具有更好距离的球。专利5,833,553公

开的芯可以由一种组分形成或者可以是双或多层芯,其可以是发泡的或者非发泡的。描述了聚丁二烯橡胶、天然橡胶、茂金属催化聚烯烃以及聚氨酯是合适制备芯的材料。

[0015] Sullivan和Ladd的美国专利6,688,991公开了包含低比重芯和可选的中间层的高尔夫球。该子组件包覆在大约40-约80邵氏D硬度的高比重的覆盖层中。芯优选由高度中和的热塑性聚合物例如发泡的乙烯酸共聚物制成。覆盖层优选具有分散在其中的高比重填充剂。

[0016] Nesbit的美国专利6,767,294公开的高尔夫球包括:i)由热固性材料、热塑性材料或二者结合以及发泡剂和交联剂形成的加压发泡内芯以及,ii)由第二热固性材料、热塑性材料或二者结合形成的外芯层。此外,栅栏树脂或薄膜能够涂敷在外芯层上来降低来自于核(中心和外核层)的内部气体和压力的扩散。用于栅栏树脂的聚合物优选地具有低透水性,例如Saran®膜(聚(偏二氯乙烯))、Barex®树脂(丙烯腈与丙烯酸甲酯共聚物)、聚(乙烯醇)、和PET膜(对苯二甲酸乙二醇酯)。专利6,767,294没有公开具有不同硬度梯度的芯层。

[0017] Sullivan、Ladd和Hebert的美国专利7,708,654公开了具有发泡中间层的高尔夫球。根据专利7,708,654中的图1,高尔夫球包括芯(12),具有减少的比重(少于0.95)的高度中和的聚合物制成的中间层(14),和覆盖层(16)。根据专利7,708,654,中间层可以是外芯、套层、或内覆盖层。中间层的组分发泡导致该中间层比重的降低,且该降低可以高达30%。专利7,708,654公开了其它发泡组分例如发泡聚氨酯和聚脲可以用于形成中间层。

[0018] Tutmark的美国专利8,272,971提出一种高尔夫球,其包含缩短球飞行路径距离的元件。在一个实施方案中,球包括芯和覆盖层。在芯和覆盖层之间形成空腔且其可以用发泡聚氨酯填充“中间层”从而对球的飞行性能减震。中间层的发泡在重量上相对较轻;且芯相对较沉且密。根据专利8,272,971,当高尔夫球手用球杆击打球时,中间层中的发泡驱动并压缩,从而从球的碰撞中吸收更多的冲击力。

[0019] 虽然近年来已经考虑用于高尔夫球的一些发泡芯结构,但是使用这些发泡材料存在缺陷。例如,具有发泡芯的高尔夫球的一个缺陷在于倾向于具有低的回弹性。也就是说,被球杆击打后的球的速度变低,且球通常飞行距离短。具有发泡内芯的高尔夫球通常指的是减距球。这就需要一种新的具有发泡芯的球,具有改善的回弹性,从而允许球手产生更高的初始球速。这允许球手进行更长距离击打。本发明提出了一种新的发泡芯结构,具有改进的回弹性以及其它优秀性能、特点和益处。本发明也涵盖了包含改进的芯结构的高尔夫球。

[0020] 发明概述

[0021] 本发明提出一种多块型高尔夫球,其包括具有两层的实心芯和具有至少一层的覆盖层。在一个方案中,双层芯包括:i)包含发泡组分的内芯(中心),所述内芯的直径为约0.100-1.100英寸,具有比重($SG_{内}$);和ii)包含热固性材料的外芯层,所述外芯层围绕所述内芯设置,并且厚度为约0.100-约0.750英寸,具有比重($SG_{外}$)。优选地, $SG_{外}$ 大于 $SG_{内}$ 。

[0022] 优选地,所述内芯包含发泡聚氨酯组分,发泡聚氨酯组分由包含聚异氰酸酯、多元醇、固化剂化合物和发泡剂的混合物制备而成。可以使用芳香族或脂肪族聚氨酯。发泡聚氨酯组分可以使用水作为发泡剂制备。加入的水量足以使所述混合物发泡。混合物中可以包括表面活性剂和催化剂,例如锌-基和锡-基催化剂。

[0023] 在本发明中,使用热固性材料发泡外芯层。优选地,热固性材料为非发泡的。因此,

双芯包括发泡内芯(中心)和包围的非发泡的热固性芯层。在一个实施例中,外芯层的厚度为约0.250-约0.750英寸,且比重为约0.60g/cc-约2.90g/cc。

[0024] 芯层具有不同的硬度梯度。例如,每个芯层可以具有正、零或负硬度梯度。在第一实施方案中,内芯具有正硬度梯度,外芯层具有正硬度梯度。在第二实施方案中,内芯具有正硬度梯度,外芯层具有零或负硬度梯度。在再一个实施方案中,内芯具有零或负硬度梯度,外芯层具有正硬度梯度。在另一替代的方案中,内和外芯层具有零或负硬度梯度。

[0025] 更具体地,在一个优选实施方案中,内芯具有正硬度梯度,其中几何中心的硬度($H_{\text{内芯中心}}$)为约30邵氏C-约78邵氏C;内芯的表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)为约46邵氏C-约95邵氏C。在另一个优选的实施方案中,几何中心的硬度($H_{\text{内芯中心}}$)为约10邵氏C-约50邵氏C;内芯的表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)为约13邵氏C-约60邵氏C。内芯层还可以具有不同的厚度和比重。例如,内芯的直径为约0.100-约0.900英寸,例如0.400-0.800英寸;比重为约0.25g/cc-约1.25g/cc,例如0.30g/cc-0.95g/cc。

附图说明

[0026] 本发明特有的新颖性特征在附加的权利要求中提出。然而,通过参考下述详细的描述并结合其中附图,会更好地理解本发明优选的实施方案及进一步目的和相关优势。

[0027] 图1是根据本发明由发泡组分制成的球形内芯的透视图;

[0028] 图2是用于制造本发明的双层芯的上层和下层模腔的一个实施方案的透视图;

[0029] 图3是根据本发明制成的具有双层芯的三块型高尔夫球剖面图;

[0030] 图4是根据本发明制成的具有双层芯的四块型高尔夫球的剖面图。

具体实施方式

[0031] 高尔夫球结构

[0032] 根据本发明可以制造具有多种结构的高尔夫球。例如,可以制造具有单层或者多层的覆盖层材料的三块、四块和五块型结构的高尔夫球。下面进一步提供并讨论该结构的高尔夫球的代表性说明。术语“层”在本文中通常表示高尔夫球的任意球形部分。更具体地,在一种方案中,制造了包含双层的芯和单层的覆盖层的三块型高尔夫球。该双层的芯包括内芯(中心)和周围的外芯层。在另一方案中,制造了包含双层的芯和双覆盖层(内覆盖层和外覆盖层)的四块型高尔夫球。在又另一结构中,可制造包含双芯包装层和覆盖层的四块型或五块型高尔夫球。如本文中所使用的,术语“包装层”表示位于多层芯子组件和覆盖层之间的球的层。该包装层也可以称作套层(mantle)或者中间层。不同层的直径和厚度以及例如硬度和压缩性性能会根据高尔夫球的结构和期望的使用性能而变化。

[0033] 内芯组分

[0034] 通常,发泡组分由在聚合混合物中使用发泡剂产生气泡而制成。作为气泡形式,混合物膨胀并形成发泡组分,该组分可以在具有开放或封闭多孔结构的最终使用产品中模塑。弹性发泡通常具有开放多孔结构,其中孔壁是不完整的且包含能够使空气和液体渗入的小洞。该弹性发泡用于汽车座椅、缓冲垫、床垫等等。硬质发泡通常具有封闭的多孔结构,其中多孔壁是连续且完整的,并用于汽车面板和零件、建筑绝缘层等等。

[0035] 在本发明中,内芯(中心)包含轻质的发泡热塑性或热固性聚合物组分,其在相对

硬质发泡至非常有弹性的发泡的范围内。参考图1,可以根据本发明制备具有几何中心(6)和外表皮(8)的发泡内芯(4)。

[0036] 多种热塑性或热固性材料可以用于形成本发明的发泡组分,例如包括,聚氨酯;聚脲;共聚物;聚氨酯和聚脲的共混物和杂合物;烯烃基共聚物离聚物树脂(例如,Surlyn®离聚物树脂和杜邦HPF®1000以及HPF®2000,杜邦市售;Iotek®离聚物,埃克森美孚化工市售;Amplify®I0乙烯丙烯酸共聚物的离聚物,陶氏化学市售;和Clarix®离聚物树脂,A.Schulman Inc.市售);聚乙烯包括例如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和高密度聚乙烯;聚丙烯;橡胶增韧的烯烃聚合物;酸共聚物,例如聚(甲基)丙烯酸(其不是离聚共聚物的一部分);塑性体;挠性体;苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物;苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯嵌段共聚物;动态硫化弹性体;乙烯和醋酸乙烯酯共聚物;乙烯和丙烯酸甲酯共聚物;聚氯乙烯树脂;聚酰胺、聚(酰胺酯)弹性体以及离聚物和聚酰胺的接枝共聚物,例如Pebax®热塑性聚醚嵌段酰胺,Arkema Inc市售;交联反式-聚异戊二烯和其共混物;聚醚基热塑性弹性体,例如市售于杜邦的Hytrel®或Ticona Engineering Polymers市售的RiteFlex®;聚氨酯基热塑性弹性体例如Elastollan®,BASF市售;合成或天然硫化橡胶及其结合物。可塑的聚氨酯、聚脲和聚氨酯-聚脲的杂合物是特别令人满意的,因为这些材料可以用于制造具有下述进一步讨论的良好使用性能的高尔夫球。术语“聚氨酯和聚脲的杂合物”表示包括其共聚物和共混物。

[0037] 基本上,聚氨酯组分包含反应形成的脲链接,该反应为包含两个或多个NCO基团的多功能异氰酸酯与具有两个或多个羟基(OH-OH)的多元醇反应,有时在催化剂或其它添加剂存在下反应。通常,聚氨酯可以通过单步反应(一步法)制备或通过预聚物或半预聚物的两步反应制备。在一步法中,所有成分一次性结合,也就是说,向反应器中加入所有的原材料,并且使反应进行。在预聚物方法中,过量的聚异氰酸酯首先与一定量的多元醇反应形成包含反应性NCO基团的预聚物。随后预聚物与链扩增剂或固化剂多元醇再次进行反应形成最终聚氨酯。还能形成与上文描述的聚氨酯不同的聚脲组分。通常,聚脲组分包含由异氰酸酯基团(-N=C=O)与氨基基团(NH或NH₂)反应形成的脲链接。聚脲可以与聚氨酯类似通过一步法或者预聚物法制备。在形成聚脲聚合物时,多元醇可以被适当的聚酰胺取代。也可以制备包含尿烷和脲链接杂合物组分。例如在链扩增阶段,当聚氨酯预聚物与端氨基固化剂反应时,在预聚物中任何过量的异氰酸酯基团将与在固化剂中的氨基基团反应。得到的聚氨酯-尿素组分包含尿烷和脲链接且可被称作杂合物。在另一实施例中,当聚脲预聚物与端羟基固化剂反应时,可以制备杂合物组分。可以使用多种异氰酸酯、多元醇、聚酰胺以及固化剂来形成下面进一步讨论的聚氨酯和聚脲组分。

[0038] 为制备发泡聚氨酯、聚脲或其它聚合物组分,向聚合物配方中引入发泡剂。通常有两种类型的发泡剂:物理发泡剂和化学发泡剂。

[0039] 物理发泡剂。这些发泡剂通常是在高压下使气体直接引入到聚合物组分中。氯氟烃(CFC)和部分卤代氯氟烃是有效的,但是这些化合物由于其环境副作用在许多国家是禁止的。替代地,可以使用脂肪族和环烃气体例如异丁烯和戊烷。惰性气体例如二氧化碳和氮气也是合适的。

[0040] 化学发泡剂。这些发泡剂通常是粉末、微丸或液体的形式且被加入到组分中在加热时分解或反应并产生气相副产物(例如氮气或二氧化碳)。该气体在组分中分散或被捕获

并使其发泡。

[0041] 优选地,使用化学发泡剂制备本发明的发泡组分。化学发泡剂可以是无机的,例如碳酸铵和碱金属碳酸盐,或可以是有机的,例如偶氮和重氮化合物,例如氨基偶氮化合物。合适的偶氮化合物包括但不限于2,2'-偶氮二(2-氰基丁烷)、2,2'-偶氮二(甲基丁腈)、偶氮二甲酰胺、p,p'-氧双(苯磺酰肼)、p-甲苯磺酰氨基脲、p-甲苯磺酰肼。其它发泡剂包括由Crompton Chemical Corporation售卖的任意Celogens®,以及亚硝基化合物、磺酰肼、有机酸叠氮化合物及其类似物、三嗪、三-和四唑衍生物、磺酰氨基脲、尿素类衍生物、胍类衍生物和诸如烷氧基硼氧烷的酯。也可以使用由于组分间化学反应释放气体的发泡剂,例如酸和金属的混合物、有机酸和无机碳酸盐的混合物、腈类和铵盐的混合物、以及尿素的水解分解物。水是优选的发泡剂。当水被加入到聚氨酯配方中,水与异氰酸酯基团反应形成氨基甲酸中间体。氨基甲酸易于脱羧而形成酰胺和二氧化碳。新形成的胺随后能够进一步与其它异氰酸酯基团反应形成脲链接,且二氧化碳形成气泡以制备发泡。

[0042] 在某些化学发泡剂的分解反应中,反应释放的热量和能量比需要的多。一旦分解反应开始,其能持续相对长的时间。如果使用这些发泡剂,通常需要更长的冷却时间。通常使用酰肼和偶氮基化合物作为放热发泡剂。另一方面,放热发泡剂需要能量来分解。因此,向组分提供热量终止后,气体的释放也迅速停止。如果使用这些发泡剂来制备组分,则需要较短的冷却时间。重碳酸盐和柠檬酸基发泡剂能够作为放热发泡剂使用。

[0043] 其它合适的发泡剂包括含有可膨胀气体的微球。典型的微球由包封着挥发性气体中(例如异戊烷气体)的丙烯腈聚合物壳体组成。这些气体作为发泡剂被包含在球体内。在它们未膨胀的状态,这些中空球体的直径为10μm-17μm且具有1000-1300kg/m³的真实密度。当加热时,壳体中的气体压力增加且热塑性壳体变柔软,导致微球的体积剧烈增加。充分膨胀后,微球体积将增加超过40倍(通常直径值将从10μm增加到40μm),导致真实密度低于30kg/m³(0.25磅/加仑)。通常膨胀温度在80-190°C(176-374°F)。该可膨胀的微球以产品Expance®市售自Expance of Sweden或Akzo Nobel。

[0044] 如上所述,作为替代的化学或物理发泡剂或除这些发泡剂之外降低组分比重的其它类型的填充剂,根据本发明可以使用。例如,可以使用聚合的、陶瓷的、玻璃的未填充微球(其密度为0.1g/cc-1.0g/cc且平均粒径为10微米-250微米),以有助于降低组分比重且达到期望的密度和物理性能。

[0045] 另外地,可以根据本发明使用以商品名为Cellasto®和Elastocell®销售BASF聚氨酯材料、微蜂窝聚氨酯、Elastopor®H闭孔聚氨酯硬质发泡、Elastoflex®W弹性发泡系统、Elastoflex®E半弹性发泡系统、Elastofoam®弹性完整结皮系统、Elastolit®D/K/R完整硬质发泡、Elastopan®S、Elastollan®热塑性聚氨酯弹性体(TPUs)等。还可以使用拜耳生产的多种材料:如用于可浇铸的、RIM等级、可喷射的Texin®TPUs, Baytec®和Vulkollan®弹性体, Baymer®硬质发泡, Baydur®完整结皮发泡, Bayfit®弹性发泡等。本文可以使用的其它发泡材料包括聚异腈脲酯发泡和多种“热塑性”发泡,其可以使用自由基(例如过氧化物)或辐射交联反应(例如,UV、IR、伽马射线和EB照射)交联进行不同的扩增。也可以用聚丁二烯、聚苯乙烯、聚烯烃(包括茂金属和其它单一价态催化的聚合物)、

乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、丙烯酸酯共聚物,例如EMA、EBA、**Nucrel®**型酸共聚和三元共聚物、乙烯丙烯橡胶(例如EPR、EPDM和任意的乙烯共聚物)、苯乙烯-丁二烯、和SEBS(任意的Kraton型)、PVC、PVDC、CPE(氯化聚乙烯)制成本发泡。还可使用环氧发泡、脲-甲醛发泡、乳胶发泡和海绵、硅树脂发泡、含氟聚合物发泡和合成本发泡(空心球体填充)。

[0046] 除了聚合体和发泡剂,发泡组分也可以包括其他成分例如,交联剂、链扩增剂、表面活性剂、染料和颜料、着色剂,荧光剂,吸附剂,稳定剂,软化剂,抗冲改性剂,抗氧化剂,抗臭氧剂等。用于制备本发明的聚氨酯发泡组分的配方优选包含下面进一步描述的多元醇、聚异氰酸酯、水、酰胺、羟基固化剂、表面活性剂、催化剂。

[0047] 聚氨酯发泡的性能

[0048] 本发明的聚氨酯发泡组分具有许多化学和物理性能使其适合用于高尔夫球中的芯组件。例如有涉及异氰酸酯和多元醇成分以及发泡剂反应的性能,具体为“乳化时间”、“凝胶时间”、“上升时间”、“不黏时间”、“自由上升密度”。通常乳化时间指的是从原材料混合到一起的时间点到外观上转化成浑浊的或变色以及开始从其初始稳定状态上升的点的时间。一般本发明的发泡组分乳化时间在约20秒-约240秒范围内。通常凝胶时间指的是从原材料混合到一起的时间点到膨胀发泡开始聚合/凝胶的点的时间。上升时间通常指的是从原材料混合到一起的时间点到反应发泡到达其最大体积或最大高度的点的时间。本发明发泡组分的上升时间通常在约60秒-约360秒的范围内。不黏时间通常指的是使反应发泡失去粘度的时间,且本发明的发泡组分的不黏时间通常约60秒-约3600秒。自由上升密度指的是当模型上没有覆盖层或顶层时允许其无限制上升时获得发泡的密度。

[0049] 发泡的密度是一个重要的性能,其定义为每单位体积的重量(典型地,kg/m³或1b/ft³或g/cm³)且通过ASTM D-1622进行测量。发泡的硬度、刚度、承载力独立于发泡的密度,虽然具有高密度的发泡通常具有高的硬度和刚度。一般地,具有更高密度的发泡具有更好的抗压强度。出人意料地,通过本发明用于生产高尔夫球内芯的发泡组分具有相对低的密度;然而,该发泡并不需要柔软并有弹性,而是根据所期望的高尔夫球的性质可相对坚固、坚硬或半坚硬。抗张强度、抗撕裂力和伸长量通常指的是发泡抗损坏或撕裂的能力,这些性能可以通过ASTM D-1623进行测量。发泡的耐用性是重要的,因为向发泡组分中引入填充剂和其它添加剂可以增加发泡损坏和撕裂的倾向。通常,通过ASTM D-1623在23°C且50%相对湿度(RH)下测量,本发明的发泡组分的抗张强度在约20psi-约1000psi(平行于发泡上升方向)和约50psi-约1000psi(垂直于发泡上升方向)的范围内。同时,本发明的发泡的弹性系数通常在约5kPa-约45kPa的范围内(通过ASTM D-790测量),且发泡通常具有压缩模量200-50,000psi。

[0050] 在另一检测中,根据ASTM D-1621抗压强度在英斯特朗电子拉力机(Instron machine)上测量。把发泡切成块,在使块压缩10%的力下测量抗压强度。通常,通过ASTM D-1621在23°C且50%相对湿度(RH)下测量,本发明的发泡组分的抗压强度在约100psi-约1800psi(平行和垂直于发泡上升方向)的范围内。该检测是在垂直于发泡上升方向或平行于发泡上升方向上进行的。也可以使用压缩变形百分比(%)。在控制的时间和温度条件下(标准:在70°C(158°F)下22小时)发泡样品被两块金属板压缩后测量其永久变形。发泡被压缩到一个厚度,以其初始厚度(即残留的“形变”)的百分比给出。优选地,发泡的压缩变形小于百分之十(10%),也就是说发泡恢复其初始厚度的90%或者更高。

[0051] 制备发泡组分的方法

[0052] 本发明的发泡组分可以使用不同的方法制备。在一个优选的实施方案中，方法涉及制备包含聚异氰酸酯、多元醇、水、固化剂、表面活性剂和催化剂的反应混合物的可浇铸组分。可以使用自动混合机来混合初始材料从而形成反应液体混合物。替代地，材料可以手动的混合在一起。当材料混合在一起时发生放热反应，且当反应混合物被分配到模腔中(也称半模或模杯)仍持续。该模腔可以指的是第一和第二，或上和下模腔。该模腔优选由例如黄铜或硅铜的金属制成。

[0053] 参考图2，模腔通常是指(9)和(10)。该下和上模腔(9、10)设置在下和上模框板(11、12)内。该模框板(11、12)包含导向销和互补的对齐孔(没有在图中示出)。导向销插入对齐孔中来将下层板(11)固定到上层板(12)上。下和上模腔(9、10)由于框板(11、12)的固定而成对在一起。当下和上模腔(9、10)连接在一起时，它们限定了容纳球型芯的内部球型空腔。上模包含通风孔或孔(14)从而允许膨胀的发泡均匀的填充腔体。可以使用位于出口(14)上方的第二溢流室(16)来调整发泡溢流量，并因此调整在腔体中模塑的芯构造的密度。由于下和上模腔(9、10)成对连接在一起，且施以足够的热量和压力，因此发泡组分固化并凝固形成相对硬质且轻质的球型芯。冷却获得的芯并将其移出模具。

[0054] 内芯的硬度

[0055] 如图1所示，可以通过上述讨论的模塑方法制备具有几何中心(6)和外表皮(8)的发泡内芯(4)。外表皮(8)通常是形成芯结构的外表面的非发泡的部分。获得的内芯的直径优选为约0.100英寸-约1.100英寸。例如，内芯的直径可以为约0.250英寸-约1.000英寸。在另一实施例中，内芯的直径可以为约0.300英寸-约0.800英寸范围内。更具体地，内芯的直径大小的下限优选约0.10或0.12或0.15或0.25或0.30或0.35或0.45或0.55英寸，而上限约0.60或0.65或0.70或0.80或0.90或1.00或1.10英寸。内芯的外表皮(8)相对薄，优选其厚度少于约0.020英寸和更优选少于0.010英寸。在一个优选的实施方案中，发泡芯具有“正”硬度梯度(也就是说，内芯的外表皮比其几何中心硬)。

[0056] 例如，以邵氏C单位测量的内芯的几何中心的硬度($H_{\text{内芯中心}}$)约为10邵氏C或更多，优选其下限约为10或16或20或25或30或32或34或36或40邵氏C，且其上限约为42或44或48或50或52或56或60或62或65或68或70或74或78或80邵氏C。在一个优选的方案中，内芯的几何中心的硬度($H_{\text{内芯中心}}$)约为60邵氏C。当使用弹性的相对软的发泡时，发泡可具有邵氏A硬度约为10或更多，且优选具有下限为15、20、25、30或35邵氏A，且其上限约为60、65、70、80、85或90邵氏A。在一个优选的实施方案中，内芯的几何中心的硬度约为55邵氏A。以邵氏D单位测量该 $H_{\text{内芯中心}}$ 约为15邵氏D或更多，更优选其下限约为15或18或20或22或25或28或30或32或36或40或44邵氏D，其上限约为45或48或50或52或55或58或60或62或64或66或70或72或74或78或80或82或84或88或90邵氏D。同时，以邵氏C测量的内芯的外表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)约20邵氏C或更多，优选其下限约为13或17或20或22或24或28或30或32或35或36或40或42或44或48或50邵氏C，其上限约为52或55或58或60或62或64或66或70或74或78或80或86或88或90或92或95邵氏C。以邵氏D单位测量的内芯的外表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)，优选其下限约为25或28或30或32或36或40或44邵氏D，其上限约为45或48或50或52或55或58或60或62或64或66或70或74或78或80或82或84或88或90或94或96邵氏D。

[0057] 内芯的密度

[0058] 发泡内芯的比重优选为约0.25g/cc-1.25g/cc。也就是说,内芯的密度(内芯结构任一点上测量)的范围优选为约0.25g/cc-约1.25g/cc。术语“内芯的比重”(“ $SG_{\text{内}}$ ”)通常指的是内芯构造任一点上测量的内芯的比重。然而,应该理解的是,内芯构造不同点的比重值可以不同。例如,发泡内芯可以具有“正”密度梯度(也就是说,内芯的外表面(表皮)可以比内芯的几何中心具有更大的密度)。在一个优选的方案中,内芯的几何中心的比重($SG_{\text{内芯中心}}$)小于1.00g/cc和更优选地小于0.90g/cc或更小。更具体地,在一个方案中,($SG_{\text{内芯中心}}$)在约0.10g/cc至约0.90g/cc的范围内。例如($SG_{\text{内芯中心}}$)范围可以具有的下限约0.10或0.15或0.20或0.24或0.30或0.35或0.37或0.40或0.42或0.45或0.47或0.50和上限约0.60或0.65或0.70或0.74或0.78或0.80,或0.82或0.84或0.85或0.88或0.90g/cc。同时,内芯的外表面(表皮)的比重($SG_{\text{内芯表皮}}$)在一个优选方案中大于约0.90g/cc和更优选大于1.00g/cc。例如,($SG_{\text{内芯表皮}}$)可以落于约0.90-约2.00的范围内。更具体地,在一个方案中,($SG_{\text{内芯表皮}}$)可以具有比重的下限约0.90或0.92或0.95或0.98或1.00或1.02或1.06或1.10或1.12或1.15或1.18和上限约1.20或1.24或1.30或1.32或1.35或1.38或1.40或1.44或1.50或1.60或1.65或1.70或1.76或1.80或1.90或1.92或2.00。在其它例子中,外表皮可以具有比重小于0.9g/cc。例如外表皮($SG_{\text{内芯表皮}}$)的比重可以是约0.75或0.80或0.82或0.85或0.88g/cc。在上述例子中,($SG_{\text{内芯中心}}$)和($SG_{\text{内芯表皮}}$)都小于0.90g/cc,其更优选($SG_{\text{内芯中心}}$)小于($SG_{\text{内芯表皮}}$)。

[0059] 用于制造聚氨酯发泡的聚异氰酸酯和多元醇

[0060] 如上讨论的,在一个优选的实施方案中,发泡聚氨酯组分用于形成内芯。通常,聚氨酯组分包含由异氰酸酯基团(-N=C=O)与羟基基团(OH)反应形成的尿烷链接。聚氨酯通过包含两个或更多个异氰酸酯基团的多功能异氰酸酯与具有两个或多个羟基基团的多元醇反应制备。该配方也可以含有催化剂、表面活性剂和其它添加剂。

[0061] 具体地,本发明的发泡内芯可以由包含芳香族聚氨酯的组分制备,优选由芳香族二异氰酸酯与多元醇反应形成。根据本发明合适的芳香族二异氰酸酯可以包括,例如甲苯2,4-二异氰酸酯(TDI)、甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、聚亚甲基二苯基二异氰酸酯(PMDI)、对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)、间亚苯基二异氰酸酯(PDI)、萘1,5-二异氰酸酯(ndi)、萘2,4-二异氰酸酯(ndi)、对二甲苯二异氰酸酯(XDI)、以及其均聚物、共聚物和共混物。该芳香异氰酸酯能与羟基或胺类化合物反应并形成具有高熔点的耐用且坚硬的聚合物。获得的聚氨酯通常具有好的机械强度和抗撕裂性。

[0062] 替代地,内芯的发泡组分可以优选由包含脂肪族聚氨酯的组分制备,优选由脂肪族二异氰酸酯与多元醇的反应形成的。根据本发明可以使用的合适的脂肪族二异氰酸酯包括,例如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(“ $H_{12}\text{MDI}$ ”)、间四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)、反式-环己基二异氰酸酯(CHDI)、1,3-二(异氰酸甲酯)环己烷、1,4-二(异氰酸甲酯)环己烷以及其均聚物、共聚物和共混物。获得的聚氨酯通常具有良好的光稳定性和热稳定性。优选的多官能化异氰酸酯包括4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和官能度为2.0-3.5(优选2.2-2.5)的聚合MDI。

[0063] 根据本发明,可以使用任何合适的多元醇与聚异氰酸酯反应。典型的多元醇包含但不限于,聚醚多元醇,羟基封端的聚丁二烯(包括部分/完全氢化的衍生物),聚酯多元醇,

聚己内酯多元醇及聚碳酸酯多元醇。在一个优选的实施方案中，多元醇包括聚醚多元醇。实施例包括但不限于聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、聚乙丙二醇、聚氧丙烯二醇及其混合物。碳氢链可以具有饱和或不饱和键以及取代或未取代的芳香族或环基团。优选地，本发明的多元醇包括PTMEG。

[0064] 如下面进一步讨论的，向混合物中添加链扩增剂(固化剂)来增加聚氨酯聚合物的分子量。通常，使用端羟基的固化剂、端氨基的固化剂及其混合物。

[0065] 采用催化剂来促进异氰酸酯与多元醇化合物的反应。合适的催化剂包括但不限于，铋催化剂；辛酸锌，锡催化剂，如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸亚锡；氯化锡(II)、氯化锡(IV)、二甲氧基二丁基锡、二甲基-双[1-硫酸氢钾癸基]氧基]锡烷(dimethyl-bis[1-oxonedecyl]oxy]stannane)、二异辛基疏基乙酸二正辛基锡；胺催化剂，如三乙烯二胺、三乙胺、三丁胺、1,4-二氮杂(2,2,2)二环辛烷、四甲基丁烷二胺、双[2-二甲基氨基乙基]醚、N,N-二甲氨基丙胺、N,N-二甲基环己胺、N,N,N',N'-五甲基二乙烯三胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-[2-(二甲基氨基)乙基]-N-甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、3-二甲基氨基-N,N-二甲基丙酰胺和N,N',N"-二甲氨基丙基六氢三嗪；有机酸例如油酸和乙酸；延迟催化剂以及其混合物。尤其优选的是锆基催化剂例如，双(2-二甲基氨基乙基)醚；锌配合物和胺类化合物的混合物例如King Industries市售的KKATTMXK614；和胺类催化剂例如Momentive Specialty Chemicals, Inc.市售的NiaxTMA-2和A-33。催化剂优选添加足以催化反应混合物中的组分的反应的量。在一个实施方案中，催化剂存在的量为组分重量的约0.001%-约1%，优选0.1%-0.5%。

[0066] 如上所述，在一个优选的实施方案中，使用水作为发泡剂，水与聚异氰酸酯化合物反应且形成引发混合物发泡的二氧化碳气体。以每个反应属性的性能(例如发泡的乳化时间、凝胶时间和上升时间)测量，水和聚异氰酸酯化合物的反应率影响发泡形成的快慢。

[0067] 羟基链扩增(固化)剂优选自己二醇；二甘醇；聚乙二醇；丙二醇；2-甲基-1,3-丙二醇；2-甲基-1,4-丁二醇；单乙醇胺；二乙醇胺；三乙醇胺；单异丙醇胺；二异丙醇胺；二丙二醇；聚丙二醇；1,2-丁二醇；1,3-丁二醇；1,4-丁二醇；2,3-丁二醇；2,3-二甲基-2,3-丁二醇；三羟甲基丙烷；环己基二羟甲基；三异丙醇胺；N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺；二乙二醇二(氨丙基)醚；1,5-戊二醇；1,6-环己二醇；1,3-双-(2-羟基乙氧基)环己烷；1,4-环己基二羟甲基；1,3-双-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]环己烷；1,3-双-{2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基}环己烷；三羟甲基丙烷；聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)，优选具有约250-约3900的分子量；及其混合物。可以使用二-、三-、四-官能化聚己二醇内酯例如用1,4-丁二醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇，或2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇类引发的2-己内酯聚合物。

[0068] 在链扩增聚氨酯预聚物中可以使用的合适的胺链扩增(固化)剂包括但不限于，不饱和二胺如4,4'-二氨基-二苯基甲烷(即，4,4'-亚甲基-二苯胺或“MDA”)，间亚苯基二胺，对亚苯基二胺，1,2-或1,4-双(仲丁氨基)苯，3,5-二乙基-(2,4-或2,6-)甲苯二胺或“DETDA”，3,5-二甲基硫代-(2,4-或2,6-)甲苯二胺、3,5-二乙基硫代-(2,4-或2,6-)甲苯二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二苯基甲烷、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(即，4,4'-亚甲基-双(2-乙基-6-甲基-苯胺))、3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(即，4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)或“MOCA”)，3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(即，4,4'-亚甲基-双(2,6-二乙基苯胺)、2,2'-二氯-3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基-

二苯基甲烷(即,4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二亚乙基苯胺)或“MCDEA”)、3,3'-二乙基-5,5'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷,或“MDEA”),3,3-二氯-2,2',6,6'-四乙基-4,4'-二氨基-二苯基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷、4,4'-亚甲基-双(2,3-二氯苯胺)(即,2,2',3,3'-四氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷或“MDCA”)、4,4'-双(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基氨基-二苯基甲烷、三亚甲基二醇-二(对氨基苯甲酸酯)、聚乙二醇-二(对氨基苯甲酸酯)、聚四亚甲基二醇-二(对氨基苯甲酸酯);饱和二胺,例如乙烯二胺、1,3-丙烯二胺、2-甲基-环戊基二胺、环己二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、亚氨基双(丙胺)、酰亚氨基-双(丙基胺)、甲基亚氨基-双(丙基胺)(即,N-(3-氨基丙基)-N-甲基-1,3-丙二胺)、1,4-双(3-氨基丙氧基)丁烷(即,3,3'-[1,4-丁二基双(氧)双]-1-丙胺)、二甘醇-双(丙基胺)(即,二甘醇-二(氨基丙基)醚)、4,7,10-三氧杂十三烷基-1,13-二胺、1-甲基-2,6-二氨基-环己烷、1,4-二氨基-环己烷、聚(氧乙烯-氧丙烯)二胺、1,3-或1,4-双(甲基氨基)-环己烷、异佛尔酮二胺、1,2-或1,4-双(仲丁基氨基)-环己烷、N,N'-二异丙基-异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、N,N'-二烷基氨基-二环己基甲烷、聚氧亚乙基二胺、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、聚氧亚丙基二胺、3,3'-二乙基-5,5'-二氯-4,4'-二氨基-二环己基甲烷(即,4,4'-亚甲基-双(2,6-二乙氨基环己基))、3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、(环氧乙烷)-封端聚氧丙烯醚二胺、2,2',3,3'-四氯-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、4,4'-双(仲丁基氨基)-二环己基甲烷;三胺例如二亚乙基三胺、二丙撑三胺、(丙烯氧)-基三胺(即,聚氧丙烯三胺)、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺(即,N₃-胺)、甘油基三胺,(全部饱和);四胺,例如N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(即,N₄-胺)(二者均饱和)、三亚乙基四胺;以及其它多胺例如四亚乙基五胺(也饱和)。一种合适的胺封端的扩链剂是Ethacure300TM(二甲硫基甲苯二胺或2,6-二氨基-3,5二甲硫基和2,4-二氨基-3,5-二甲硫基的混合物。)作为链扩增剂使用的氨基固化剂一般具有环状结构和低分子量(250或更小)。

[0069] 当使用羟基封端固化剂时,获得的聚氨酯组分包含尿烷链接。另一方面,当使用胺封端固化剂时,任何多余的异氰酸酯基团将与固化剂中的氨基基团反应。获得的聚氨酯组分包含尿烷和脲链,且可以称为聚氨酯/脲杂合物。

[0070] 外芯层组分

[0071] 如上所讨论的,内芯优选由发泡组分制成。同时,围绕内芯的外芯层优选由非发泡热固性组分形成且更优选由非发泡热固性橡胶组分形成。

[0072] 可用于形成外芯层的合适的热固性橡胶材料包括但不限于聚丁二烯、聚异戊二烯、乙丙橡胶(“EPR”)、乙烯-丙烯-二烯(“EPDM”)橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯嵌段共聚物橡胶(例如“SI”、“SIS”、“SB”、“SBS”、“SIBS”等,其中“S”是苯乙烯,“I”是异丁烯,“B”是丁二烯),聚环烯烃,例如,聚辛烯、丁基橡胶、卤代丁基橡胶、聚苯乙烯弹性体、聚乙烯弹性体、聚氨酯弹性体、聚脲弹性体、金属茂催化的弹性体和塑性体、异丁烯和对烷基苯乙烯的共聚物、异丁烯和对烷基苯乙烯的卤代共聚物、丁二烯与丙烯腈的共聚物、聚氯丁二烯、丙烯酸烷基酯橡胶、氯化异戊二烯橡胶、氯化丙烯腈异戊二烯橡胶,以及它们二者或更多者的共混物。优选地,外芯层由聚丁二烯橡胶组分形成。

[0073] 热固性橡胶组分可以使用常规的固化方法固化。合适的固化方法包括,例如过氧化物固化、硫化物固化、高能辐射以及它们的结合。优选地,橡胶组分包含自由基引发剂,选自有机过氧化物、能够产生自由基的高能辐射源以及它们的结合。在一个优选方案中,橡胶组分是过氧化物固化的。合适的过氧化物包括但不限于,二枯基过氧化物;正丁基-4,4-二(过氧化叔丁基)戊酸酯、1,1-二(过氧化叔丁基)3,3,5-三甲基环己烷;2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、二叔丁基过氧化物;二叔戊基过氧化物;叔丁基过氧化物;叔丁基枯基过氧化物;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;二(2-叔丁基过氧异丙基)苯;二月桂酰过氧化物、过氧化二苯甲酰、叔丁基氢过氧化物,以及它们的结合物。在一个具体实施方案中,自由基引发剂是二枯基过氧化物,包括但不限于Akzo Nobel市售的Perkadox® BC。过氧化自由基引发剂通常存在于橡胶组分中,其量为每100份总橡胶的重量中至少0.05份,或范围具有的下限为每100份总橡胶的重量中0.05份或0.1份或1份或1.25份或1.5份或2.5份或5份和上限为每100份总橡胶的重量中2.5份或3份或5份或6份或10份或15份。除非另行指明浓度以每百份之一份(phr)记。本文使用的术语“每百份之一份”也称为“phr”或“pph”指的是存在于混合物中具体组分相对于100份聚合物组分重量的重量的份数。从数学上来说,这可以表达为原料的重量除以聚合物的总重量,乘以系数100。

[0074] 橡胶组分可以进一步包括反应交联助剂。合适的交联助剂包括但不限于具有3至8个碳原子的不饱和羧酸金属盐;不饱和的乙烯基化合物和多官能单体(例如,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯);亚苯基双马来酰亚胺;以及它们的结合物。合适的金属盐的具体实施例包括但不限于丙烯酸酯、二丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯的一种或多种金属盐,其中所述金属选自镁、钙、锌、铝、锂和镍。在一个具体实施方案中,助剂选自丙烯酸酯,二丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯的锌盐。在其它具体实施方案中,试剂为二丙烯酸锌盐(ZDA)。当助剂为丙烯酸锌和/或二丙烯酸锌时,在橡胶组分中助剂通常量的范围具有下限为每百份橡胶的总重量的1或5或10或15或19或20份和上限为每百份橡胶基料的总重量的24或25或30或35或40或45或50或60份。

[0075] 可以向橡胶组分中添加自由基消除剂,例如卤代有机硫、有机二硫化物或无机二硫化合物。这些化合物也可以起到“软化和加速剂”的作用。本文使用的“软化和加速剂”是指任意的化合物及其共混物,其能够使芯:1)在恒定的“回弹系数”(COR)下软化(具有更低的压缩性);和/或2)比没有软化和加速剂同等制备的芯相比更快(在相等的压缩性下具有更高的COR)。优选的卤代有机硫化合物包括但不限于,五氯硫酚(PCTP)和PCTP的盐,如五氯硫酚锌(ZnPCTP)。在高尔夫球内芯中使用PCTP和ZnPCTP有助于生产更软更快的内芯。PCTP和ZnPCTP化合物有助于增加芯的回弹性和回弹系数。在一个具体实施方案中,软化和加速剂选自ZnPCTP、PCTP、二甲苯基二硫、二苯基二硫化物、二甲苯基二硫醚,2-硝基间苯二酚及其组合。

[0076] 橡胶组分也可以包括填充剂例如材料选自炭黑、纳米粘土(例如Cloisite®和Nanofil®纳米粘土,Southern Clay Products, Inc.市售,和Nanomax®和Nanomer®纳米粘土,Nanocor, Inc.市售)、滑石(例如Luzenac HAR®高纵横比滑石,Luzenac America, Inc.市售)、玻璃(例如,玻璃薄片、磨碎的玻璃、微玻璃)、云母和云母基颜料(例如,Iridin®珍珠色颜料,The Merck Group市售),以及它们的结合物。也可以向橡胶组分

中添加金属填充剂例如铜、钢、黄铜、钨、钛、铝、镁、钼、钴、镍、铁、铅、锡、锌、钡、铋、铜、银、金和铂以及合金的颗粒,粉末,薄片,纤维以及它们的结合物,以按照需要调节组分的比重。

[0077] 另外,橡胶组分可以包括抗氧化剂来防止弹性体分解。也可以向组分中添加加工助剂例如高分子量有机酸及其盐。合适的有机酸是脂族有机酸、芳族有机酸、饱和单官能有机酸、不饱和单官能有机酸、多不饱和单官能有机酸,以及它们的二聚衍生物。合适的有机酸具体例子包括但不限于己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、山嵛酸、芥酸、油酸、亚油酸、肉豆蔻酸、苯甲酸、棕榈酸、苯乙酸、萘酸以及它们的二聚衍生物。有机酸是脂肪族的,单官能的(饱和、不饱和或多不饱和的)有机酸。也可以使用这些有机酸的盐。有机酸的盐包括钡、锂、钠、锌、铋、铬、钴、铜、钾、锶、钛、钨、镁、铯、铁、镍、银、铝、锡、或钙的盐、脂肪酸盐,尤其是硬脂酸、山嵛酸、芥酸、油酸、亚油酸或它们的二聚衍生物。本发明优选的有机酸或盐是相对不迁移的(在环境温度下它们不会渗透到聚合物的表面)和不挥发的(在熔融共混需要的温度下不会挥发。)其它原料例如加速剂(例如四甲基秋兰姆)、加工助剂、染料和颜料、润湿剂、表面活性剂、增塑剂、着色剂、荧光剂、化学发泡剂和起泡剂、消泡剂、稳定剂、软化剂、抗冲改性剂、抗臭氧剂以及其他本领域已知的可添加到橡胶组分中的添加剂。

[0078] 根据本发明可以使用的市售的聚丁二烯橡胶的实施例包括但不限于BR 01和BR 1220,泰国曼谷BST Elastomers市售;SE BR 1220LA和SE BR1203,密歇根州米德兰市的陶氏化学市售;BUDENE 1207、1207s、1208和1280,俄亥俄州亚克朗市的Goodyear, Inc市售;BR 01、51和730,日本东京的Japan Synthetic Rubber (JSR) 市售;BUNA CB 21、CB 22、CB 23、CB 24、CB 25、CB 29MES、CB 60、CB Nd 60、CB 55NF、CB 70B、CB KA 8967和CB 1221,宾夕法尼亚州匹兹堡的Lanxess Corp.市售;BR1208,韩国首尔的LG Chemical市售;UBE POL BR130B、BR150、BR150B、BR150L、BR230、BR360L、BR710和VCR617,日本东京的UBE Industries, Ltd.市售;EUROPRENE NEOCIS BR 60、INTENE 60AF和P30AF和EUROPRENE BR HV80,意大利罗马的Polimeri Europa市售;AFDENE 50和NEODENE BR40、BR45、BR50和BR60,南非布鲁玛的Karlochem (PTY) Ltd.市售;KBR 01、NdBr 40、NdBr-45、NdBr 60、KBR 710S、KBR 710H和KBR 750,韩国首尔的Kumho Petrochemical Co., Ltd.市售;DIENE 55NF、70AC 和320AC,俄亥俄州亚克朗市的Firestone Polymers市售;和PBR-Nd Group II和Group III,鞑靼斯坦共和国下卡姆斯克的Nizhnekamskneftekhim, Inc.市售。

[0079] 聚丁烯橡胶使用的量为组分总重量的至少5重量%,并且其通常量约为5%-约100%,或范围的下限为5%或10%或20%或30%或40%或50%和上限为55%或60%或70%或80%或90%或95%或100%。优选地,聚丁烯橡胶的浓度约40-约95重量%。如果希望,更少量的其它热固性材料可以加入到橡胶基料中。这样的材料包括上述讨论的橡胶,例如顺式-聚异戊二烯、反式-聚异戊二烯、巴拉塔胶、聚氯丁二烯、聚降冰片烯、开环聚环辛烯(polyoctenamer)、开环聚环戊烯(polypentenamer)、丁基橡胶、EPR、EPDM、苯乙烯-丁二烯等。

[0080] 芯结构

[0081] 如上述讨论的,本发明的高尔夫球的芯优选具有包含内芯和外芯层的双层结构。图3示出了根据本发明制备的高尔夫球(20)的一个方案。该球(20)包含具有内芯(中心)(22a)以及被单层覆盖层(24)围绕的外芯层(22b)的双层芯(20)。该内芯(22a)在体积上相对较小且通常具有直径为约0.10-约1.10英寸。更具体地,内芯(22a)优选具有直径的大小

具有下限约0.15或0.25或0.35或0.45或0.55英寸和上限为0.60或0.70或0.80或0.90英寸。在一个优选的方案中,内芯(22a)的直径约为0.025-约0.080英寸,更优选的约为0.030-约0.075英寸。同时,外芯层(22b)通常具有厚度约为0.010-约0.250英寸且优选具有下限为0.010或0.020或0.025或0.030英寸和上限为0.070或0.080或0.100或0.200英寸。在一个优选的方案中,外芯层(22b)的厚度约为0.040-约0.170英寸,更优选的约为0.060-约0.150英寸。

[0082] 在另一个方案中,如图4中所示,高尔夫球(25)包含具有内芯(中心)(26a)和外芯层(26b)的双层芯(26)。该双层芯(26)被具有内覆盖层(28a)和外覆盖层(28b)的多层覆盖层(28)包围。

[0083] 芯的子组件(内芯和外芯层)的硬度是重要的性能。通常相对高硬度值的芯具有更高的压缩性且容易具有良好的耐用性和回弹性。然而,某些高压缩性球是硬的,这可能对发射控制和位置不利。因此,需要获得芯体子组件中硬度的最优平衡。

[0084] 在一个优选的高尔夫球中,内芯(中心)具有“正”硬度梯度(也就是说,内芯的外表面比其几何中心更硬);且外芯层具有“正”硬度梯度(也就是说,外芯层的外表面比外芯层的内表面更硬)。在内芯和外芯层每层具有“正”硬度梯度的情况下,外芯层的外表面的硬度优选大于内芯层的几何中心的硬度。在一个优选方案中,内芯的正硬度梯度为约2邵氏C-约40邵氏C单位,且甚至更优选为约10邵氏C单位-约25邵氏C单位;同时外芯的正硬度梯度为约2邵氏C-约20邵氏C,且甚至更优选为约3邵氏C-约10邵氏C。

[0085] 在一个替代的方案中,内芯可以具有正硬度梯度;外芯层可以具有“零”硬度梯度(也就是说,外芯层的外表面的硬度值和外芯层的内表面的硬度值基本相同)或“负”硬度梯度(也就是说,外芯层的外表面比外芯层的内表面更软)。例如,在一个方案中,内芯具有正硬度梯度;且外芯层的负硬度梯度为约2邵氏C-约25邵氏C。在第二替代方案中,内芯具有零或负硬度梯度;外芯层可具有正硬度梯度。在又一实施方案中,内芯和外芯层都具有零或负硬度梯度。

[0086] 通常,Bulpett等人的美国专利7,537,529和7,410,429中进一步描述了硬度梯度,其公开内容作为参考并入本文。下面进一步详细描述内芯和外芯层以及高尔夫球中其它层的硬度的测量方法以及不同层硬度梯度的确定方法。芯层具有的正、负或零硬度梯度通过内芯的外表面(或外芯层的外表面)的硬度测量以及向内芯的中心(或外芯层的内表面)的放射状向内测量来定义。在下述测量方法的描述中,这些测量通常有2-mm的增量。通常,硬度梯度由测量组分的外表面(例如内芯的外表面或外芯层的外表面)硬度值减去测量组分的最内部分(例如内芯的中心或外芯层的内表面)的硬度值。

[0087] 正硬度梯度。例如,如果内芯的外表面的硬度值大于内芯的几何中心的硬度值(也就是说,内芯具有比其几何中心更硬的表面),硬度梯度将认为“正”(较大数值减去较小数值等于正数值。)例如,如果内芯外表面具有硬度为67邵氏C且内芯的几何中心具有硬度为60邵氏C,那么内芯具有的正硬度梯度为7。同样地,如果外芯层的外表面比外芯层的内表面具有更大的硬度,则外芯层将认为具有正硬度梯度。

[0088] 负硬度梯度。在另一个方面,如果内芯的外表面的硬度值小于内芯的几何中心的硬度值(也就是说,内芯具有比其几何中心更软的外表面),硬度梯度将认为“负”。例如,如果内芯外表面具有硬度为68邵氏C且内芯的几何中心具有硬度为70邵氏C,那么内芯具有的

负硬度梯度为2。同样地,如果外芯层的外表面比外芯层的内表面具有更小的硬度,则外芯层将认为具有负硬度梯度。

[0089] 零硬度梯度。在另一个方面,如果内芯的外表面的硬度值基本上与内芯的几何中心的硬度值相同(也就是说,内芯的表面具有与其几何中心相同的硬度),硬度梯度将认为是“零”。例如,如果内芯外表面和内芯的几何中心的硬度均为65邵氏C,那么内芯具有零硬度梯度。同样地,如果外芯层的外表面与外芯层的内表面具有接近的硬度值,则外芯层将认为具有零硬度梯度。

[0090] 更具体地,本文使用的术语“正硬度梯度”是指硬度梯度为正3邵氏C或更大,优选7邵氏C或更大,更优选10邵氏C或甚至更优选20邵氏C或更大。本文使用的术语“零硬度梯度”是指硬度梯度小于3邵氏C,优选小于1邵氏C且值可以是0或负1-负10邵氏C。本文使用的术语“负硬度梯度”是指硬度值小于零,例如负3、负5、负7、负10、负15或负20或负25。本文可交换地使用的术语“零硬度梯度”和“负硬度梯度”指硬度梯度为负1-负10。

[0091] 内芯优选的几何中心硬度($H_{\text{内芯中心}}$)为约5邵氏D或更大。例如,($H_{\text{内芯中心}}$)可以在约5邵氏D-88邵氏D的范围内,更特别地,具有下限为约5或10或18或20或26或30或34或36或38或42或48或50或52邵氏D和上限约54或56或58或60或62或64或68或70或74或76或80或82或84或88邵氏D。在另一实施例中,内芯的中心硬度($H_{\text{内芯中心}}$)以邵氏C单位计,优选约10邵氏C或更大;例如 $H_{\text{内芯中心}}$ 具有下限约10或14或16或22或24或28或31或34或37或40或44或52或58邵氏C和上限约60或62或65或68或71或74或76或78或79或80或84或90邵氏C。关于内芯的外表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$),该硬度优选约15邵氏D或更大,例如 $H_{\text{内芯表面}}$ 可以落入范围的下限约15或18或20或23或26或30或34或36或38或42或48或50或52邵氏D和上限约54或56或58或60或62或70或72或75或78或80或82或84或86或90邵氏D。在一个方案中,内芯外表面的硬度($H_{\text{内芯表面}}$)以邵氏C单位计,具有下限约20或24或27或28或30或32或34或38或44或52或58或60或70或74邵氏C和上限约76或78或80或84或86或88或90或92邵氏C。在另一方案中,几何中心硬度($H_{\text{内芯中心}}$)约为10邵氏C-约50邵氏C,内芯的外表面($H_{\text{内芯表面}}$)约为5邵氏C-约50邵氏C。

[0092] 在另一方面,外芯层优选具有外表面硬度($H_{\text{外芯外表面}}$)为约40邵氏D或更大,和更优选范围具有下限为约40或42或44或46或48或50或52邵氏D和上限约54或56或58或60或62或64或70或74或78或80或82或85或87或88或90邵氏D。外芯层的外表面硬度($H_{\text{外芯外表面}}$)以邵氏C单位计,优选具有下限约40或42或45或48或50或54或58或60或63或65或67或70或73或76邵氏C和上限约78或80或84或85或87或89或90或92或95邵氏C。并且,外芯层的内表面($H_{\text{外芯内表面}}$)优选硬度约40邵氏D或更大,更优选范围具有下限约40或42或44或46或48或50或52邵氏D和上限约54或56或58或60或62或64或70或74或78或80或82或85或87或88或90邵氏D。外芯层的内表面硬度($H_{\text{外芯内表面}}$)以邵氏C单位计,优选具有下限约40或44或45或47或50或52或54或55或58或60或63或65或67或70或73或76邵氏C和上限约78或80或85或87或89或90或92或95邵氏C。

[0093] 在一个实施方案中,外芯层的外表面硬度($H_{\text{外芯外表面}}$)比内芯的外表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)小至少3邵氏C单位,更优选至少5邵氏C。

[0094] 在第二实施方案中,外芯层的外表面硬度($H_{\text{外芯外表面}}$)比内芯的外表面硬度($H_{\text{内芯表面}}$)大至少3邵氏C单位,更优选至少5邵氏C。

[0095] 如上述讨论的,内芯优选由发泡热塑性或热固性组分形成,更优选由发泡聚氨酯

形成。且外芯层优选由非发泡热固性组分例如聚丁二烯橡胶形成。

[0096] 内芯优选的直径约为0.100英寸-1.100英寸。例如,内芯可以具有直径为约0.100英寸-约0.500英寸。在另一实施例中,内芯可以具有直径为0.300英寸-0.800英寸。更特别地,内芯可以具有直径的大小下限约0.10或0.12或0.15或0.25或0.30或0.35或0.45或0.55英寸和上限约0.60或0.65或0.70或0.80或0.90或1.00或1.10英寸。只要考虑外芯层,优选厚度为约0.100-约0.750英寸。例如,厚度下限可以约0.050或0.100或0.150或0.200或0.250或0.300或0.340或0.400英寸和上限可以约0.500或0.550或0.600或0.650或0.700或0.750英寸。

[0097] 可以根据本发明制造具有不同厚度和体积水平的双层芯结构。例如,在一个方案中,芯结构的总直径为0.2英寸且芯结构的总体积为0.23cc。更具体地,在这个实施例中,内芯的直径为0.10英寸且内芯的体积为0.10cc;同时外芯的厚度为0.100英寸且外芯的体积为0.13cc。在另一方案中,芯的总直径为约1.55英寸且芯的总体积为31.96cc。在这个方案中,外芯层的厚度为0.400英寸且体积为28.34cc。同时内芯层的直径为0.75英寸且体积为3.62cc。在一个实施方案中,外芯层的体积大于内芯的体积。在另一实施方案中,外芯层和内芯的体积相同。在又一实施方案中,外芯层的体积小于内芯的体积。包含不同厚度和体积的层的芯结构的其它实施例在下表1中描述。

[0098] 表1芯样品的尺寸

实施例	总芯直 径	总芯体 积	热固性外芯 厚度	外芯体 积	发泡内芯 直径	内芯体 积
[0099]	A	0.30"	0.23 cc	0.100"	0.13 cc	0.10"
	B	1.60"	33.15 cc	0.750"	33.05 cc	0.10"
	C	1.55"	31.96 cc	0.225"	11.42 cc	1.10"
	D	1.55"	31.96 cc	0.400"	28.34 cc	0.75"
	E	1.55"	31.96 cc	0.525"	28.34 cc	0.50"

[0100] 在一个优选的实施方案中,内芯的比重在约0.25-约1.25g/cc的范围内。同样,如上述讨论的,内芯的比重也可以在内芯结构的不同点有所变化。也就是说,在内芯中可以有比重梯度。例如,在一个优选方案中,内芯的几何中心具有的密度在0.25g/cc-约0.75g/cc的范围内;而内芯的外表皮的密度在0.75g/cc-约1.50g/cc的范围内。

[0101] 同时,外芯层优选具有相对高的比重。因此,内芯层的比重($SG_{内}$)优选小于外芯层的比重($SG_{外}$)。术语“外芯层的比重”(“ $SG_{外}$ ”)通常是指如在外芯层的任意点测量的外芯层的比重。在外芯层中不同点的比重值可以不同。也就是说,与内芯相似,外芯层也可以具有比重梯度。例如,外芯层可以具有的比重范围的下限约0.50或0.60或0.70或0.75或0.85或0.95或1.00或1.10或1.25或1.30或1.36或1.40或1.42或1.48或1.50或1.60或1.66或1.75

或2.00,且上限为2.50或2.60或2.80或2.90或3.00或3.10或3.25或3.50或3.60或3.80或4.00,4.25或5.00或5.10或5.20或5.30或5.40或6.00或6.20或6.25或6.30或6.40或6.50或7.00或7.10或7.25或7.50或7.60或7.65或7.80或8.00或8.20或8.50或9.00或9.75或10.00g/cc。

[0102] 通常,一件物体每部分的比重影响该物体的转动惯量(MOI)。球(或其它物体)围绕已知轴的转动惯量通常指的是改变该球围绕该轴角运动的难易程度。如果球的质量集中到其中心(中心部分(例如,内芯)),具有比外层(例如,外芯层)高的比重,需要较小的力来改变其转动速率,则球具有相对低的转动惯量。在这样的球中,大多数质量位于球的转动轴附近,因而需要较小的力来产生旋转。因此,球在被击打后离开球杆面时,该球通常具有高的旋转速率。相反地,如果球的质量集中到球的外表面(外层部分(例如外芯层)),具有比中心部分(例如内芯)高的比重,需要更大的力改变其转动速率,则球具有相对高的转动惯量。也就是说,在这样的球中,大多数质量远离球的转动轴,需要更大的力来产生旋转。这样的球被击打后球离开球杆面时通常具有低的旋转速率。

[0103] 更具体地,如Sullivan的美国专利6,494,795和Ladd等人的美国专利7,651,415中所描述的,CRC标准数学用表,第24版,1976在20(以下简称CRC)中给出了任意直径的球的转动惯量的公式。本文使用的术语“比重”具有其普通和习惯的含义,即物质的密度与4°C下水的密度之比,且在该温度下水的密度为1g/cm³。

[0104] 在一个实施方案中,本发明的高尔夫球是相对低旋转和长距离的。也就是说,如上所述的发泡芯构造(其中内芯由发泡组分制成)有助于提供具有良好回弹性的相对低旋转。本发明的内发泡芯优选具有回弹系数(COR)为约0.300或更大;更优选约0.400或更大,和甚至更优选约0.450或更大。包含本发明的双层芯构造和至少一层覆盖层的球具有COR约0.700或更大,更优选约0.730或更大,甚至更优选约0.750-0.810或更大。内发泡芯优选具有柔软中心挠度指数(“SCDI”)的压缩性,如下面测试方法描述的,在约50-约190范围内,更优选约60-约170范围内。

[0105] USGA已经规定了高尔夫球的最大重量为45.93克(1.62盎司)。对于USGA规定外的使用,高尔夫球可以更沉。在一个优选的实施方案中,多层芯的重量在约28克-约38克的范围内。同样,根据本发明制造的高尔夫球可以为任何大小,虽然USGA要求用于比赛的高尔夫球具有直径至少为1.68英寸。对于美国高尔夫协会(USGA)规定外的使用,高尔夫球可以更小。一般地,根据USGA的要求生产的高尔夫球的直径在约1.68英寸至1.80英寸的范围内。如下面进一步讨论的,高尔夫球包含了可以是多层的覆盖层,并且还可以包含中间(包装)层,还必须考虑这些层的厚度水平。因此,通常多层芯结构一般具有的所有直径的范围的下限约为1.00或1.20或1.30或1.40英寸,而上限约为1.58或1.60或1.62或1.66英寸,以及更优选地,直径在约1.3英寸至1.65英寸的范围内。在一个实施方案中,芯体子组件的直径在约1.45英寸至约1.62英寸范围内。

[0106] 覆盖层结构

[0107] 本发明的高尔夫球的子组件可以由一个或更多个覆盖层封装。高尔夫球的子组件可以包含如上所述的多层芯构造。在其它方案中,高尔夫球的子组件包括芯构造和一个或多个围绕芯设置的包装(套)层。在一个具体优选的方案中,包括多层覆盖层的高尔夫球包括内覆盖层和外覆盖层。内覆盖层优选由包含离聚物或两种或更多种离聚物的组分形成,

其有助于给予球硬度。在具体实施方案中,内芯层由包含高酸度离聚物的组分形成。特别合适的高酸度离聚物是Surlyn[®] (杜邦)。Surlyn[®]是乙烯和甲基丙烯酸的共聚物,具有酸度浓度为19wt%,其中45%的酸被钠中和。在另一具体实施方案中,内覆盖层由包含高酸度离聚物和马来酸酐接枝的非离聚聚合物的组分形成。特别合适的马来酸酐接枝的聚合物是Fusabond 525D[®] (杜邦)。Fusabond 525D[®]是马来酸酐接枝的、茂金属催化的乙烯-丁烯共聚物,其具有约0.9wt%的马来酸酐接枝到共聚物上。特别优选的高酸度离聚物和马来酸酐接枝聚合物的共混物为84wt%/16wt%的Surlyn[®] 8150和Fusabond 525D[®]的共混物。高酸度离聚物与马来酸酐接枝聚合物的共混物进一步在例如美国专利6,992,135和6,677,401中公开,整个公开作为参考并入本文。

[0108] 内覆盖层也可以由包含Surlyn[®] 8940/Surlyn[®] 9650/Nucrel[®] 960的50/45/5共混物的组分形成,在具体优选的实施方案中,该组分具有材料硬度为80邵氏C-85邵氏C。在又一方案中,内覆盖层由包含Surlyn[®] 8940/Surlyn[®] 9650/Surlyn[®] 9910的50/25/25的共混物的组分形成,优选具有材料硬度为约90邵氏C。内覆盖层也可以由包含Surlyn[®] 8940/Surlyn[®] 9650的50/50共混物的组分形成,优选具有材料硬度为约86邵氏C。也可以使用包含Surlyn[®] 8940和Surlyn[®] 7940的50/50共混物的组分。Surlyn[®] 8940是E/MAA共聚物,其中MAA酸根被钠离子来部分中和。Surlyn[®] 9650和Surlyn[®] 9910是两种不同等级的E/MAA共聚物,其中MAA酸根被锌离子部分中和。Nucrel[®] 960是E/MAA共聚物树脂通常由15wt%的甲基丙烯酸制成。

[0109] 多种材料可以用于形成外覆盖层,包括例如聚氨酯;聚脲;聚氨酯和聚脲的共聚物、共混物和杂合物;烯基共聚物离聚物树脂(例如, Surlyn[®] 离聚物树脂,杜邦 HPF[®] 1000和HPF[®] 2000,杜邦市售; Iotek[®] 离聚物,埃克森美孚化工市售; Amplify[®] I0乙烯丙烯酸共聚物的离聚物,陶氏化学市售; Clarix[®] 离聚物树脂,A.Schulman Inc.市售);聚乙烯包括例如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和高密度聚乙烯;聚丙烯;橡胶增韧的烯烃聚合物;酸共聚物例如聚(甲基)丙烯酸(其不是离聚共聚物的一部分);塑性体;挠性体;苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物;苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯嵌段共聚物;动态硫化弹性体;乙烯和醋酸乙烯酯共聚物;乙烯和丙烯酸甲酯共聚物;聚氯乙烯树脂;聚酰胺、聚(酰胺酯)弹性体以及离聚物和聚酰胺的接枝共聚物,包括例如Pebax[®]热塑性聚醚嵌段酰胺,市售于Arkema Inc;交联反式-聚异戊二烯和其共混物;聚醚基热塑性弹性体,例如Hytrel[®],市售于杜邦或RiteFlex[®],市售于Ticona Engineering Polymers;聚氨酯基热塑性弹性体,例如Elastollan[®],市售于BASF;合成或天然硫化橡胶及其结合物。特别期望是可塑的聚氨酯、聚脲和聚氨酯-聚脲的杂合物,因为这些材料可以用于制造具有高回弹性和柔软感的高尔夫球。术语“聚氨酯和聚脲的杂合物表示包括其共聚物和共混物。

[0110] 聚氨酯、聚脲、聚氨酯/聚脲的共混物、共聚物和杂合物也特别适合形成覆盖层。当

作为覆盖层材料使用时,聚氨酯和聚脲可以是热固性或热塑性的。热固性材料可以通过传统的浇铸或反应注塑成型技术形成高尔夫球层。热塑性材料可以通过传统的压模或注塑成型技术形成高尔夫球层。

[0111] 用于制造包装(套)层和覆盖层的组分可以包含多种填充剂和添加剂来影响球的具体性能。可以使用例如相对重量沉和重量轻的金属填充剂例如铜、钢、黄铜、钨、钛、铝、镁、钼、钴、镍、铁、铅、锡、锌、钡、铋、青铜、银、金和铂和合金的颗粒;粉末;碎片和纤维以及它们的结合物来调整球的比重。其它添加剂和填充剂包括但不限于光学增白剂、着色剂、荧光剂、增白剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、表面活性剂、加工助剂、抗氧化剂、稳定剂、软化剂、香料成分、增塑剂、抗冲改性剂、二氧化钛、粘土、云母、滑石、玻璃碎片、磨碎的玻璃及其混合物。

[0112] 内覆盖层优选的材料硬度的范围的下限为70或75或80或82邵氏C,上限为85或86或90或92邵氏C。中间层的厚度优选范围的下限为0.010或0.015或0.020或0.030英寸,上限为0.035或0.045或0.080或0.120英寸。外芯层优选的材料硬度为85邵氏C或者更小。外覆盖层的厚度优选范围的下限为0.010或0.015或0.025英寸,上限为0.035或0.040或0.055或0.080英寸。高尔夫球中的层的硬度的测量方法在下面进一步详细描述。

[0113] 优选地,单覆盖层或内覆盖层围绕外芯层形成。当存在内覆盖层时,外覆盖层在内覆盖层上形成。更优选地,内覆盖层由离聚物材料形成且外覆盖层由聚氨酯材料形成,外覆盖层具有的硬度小于内覆盖层的硬度。优选地,内覆盖层具有的硬度大于约60邵氏D且外覆盖层具有的硬度小于约60邵氏D。在一个替代的实施方案中,内覆盖层由以下物质组成,部分或全部中和了的离聚物、热塑性聚酯弹性体例如市售于杜邦的HytrelTM、热塑性聚酯嵌段酰胺例如市售于Arkema Inc.的PebaxTM或热塑性或热固性聚氨酯或聚脲,且外覆盖层由离聚物材料组成。在这个替代的实施方案中,内覆盖层的硬度小于约60邵氏D且外覆盖层的硬度大于约55邵氏D,且内覆盖层的硬度小于外覆盖层的硬度。

[0114] 如上述讨论的,本发明的芯结构可以由一个或多个覆盖层封装。在一个实施方案中,形成包含内和外覆盖层的多层覆盖层,其中内覆盖层具有的厚度为约0.01英寸-约0.06英寸,更优选约0.015英寸-约0.040英寸和最优选约0.02英寸-约0.035英寸。在这个方案中,内覆盖层由部分或全部中和的离聚物形成,具有的邵氏D硬度大于约55,更优选大于约60,和最优选大于约65。在这个实施方案中,外覆盖层优选具有的厚度为约0.015英寸-约0.055英寸,更优选约0.02英寸-约0.04英寸和最优选约0.025英寸-约0.035英寸,具有的硬度约80邵氏D或更少,更优选70邵氏D或更少,和最优选60邵氏D或更少。在这个方案中,内覆盖层比外覆盖层硬度大。优选的外覆盖层是可铸的或反应注塑成型的聚氨酯、聚脲或它们的共聚物、共混物或杂合物,具有的邵氏D硬度为约40-约50。在另一多层覆盖层、双芯实施方案中,外覆盖层和内覆盖层的材料和厚度都相同但硬度范围相反,即外覆盖层比内覆盖层硬。对于该更硬的外覆盖层/更软的内覆盖层的实施方案,上述离聚物树脂可以优选作为外覆盖层使用。

[0115] 高尔夫球的制造

[0116] 如上述讨论的,内芯层优选通过浇铸方法形成。围绕着内芯的外芯层通过在内芯上模塑组分形成。可以使用压模或注塑成型技术来形成芯子组件的其它层。然后,浇铸和/或覆盖层应用在芯子组件上。在该步骤之前,芯构造可以被表面处理来提高其外表面与将

要设置在芯上的层之间的粘附性。这样的表面处理可以包括机械或化学打磨芯的外表面。例如,芯可以经过电晕放电、等离子体处理、硅烷浸渍或本领域已知的其它处理方法。

[0117] 使用合适的技术,例如压模注塑、倒装成型、注塑成型、伸缩针注塑成型、反应注塑成型(RIM)、液体注塑成型、注塑、喷涂、粉末涂覆、真空成形、流涂、浸涂、旋涂等,在芯或球的子组件(芯构造和任何沉降在芯周围的注塑层)上形成覆盖层。优选地,在球组件上单独地形成每个覆盖层。例如,乙烯酸共聚物离聚物组分可以注塑成型生产半壳体。可替代地,离聚物组分可以放置到压模中,在足够的压力、温度、时间下塑模以生产半球状壳体。光滑表面的半球状壳体随后放置在压塑模具中芯体子组件的周围。在足够的热度和压力下,壳体融合一体形成围绕子组件的内覆盖层。在另一方法中,离聚物组分使用可伸缩针注塑成型法直接在芯体子组件上注塑成型。在球子组件上的包含聚氨酯或聚脲组分的外覆盖层可以使用注塑方法形成。

[0118] 高尔夫球从模具中移除后,可以使用本领域已知的技术对其进行抛光步骤例如毛边修剪、表面处理、打标、涂覆等。例如在传统的白色高尔夫球中,白色颜料覆盖层可以使用合适的方法例如电晕、等离子体或紫外光(UV)处理来进行表面处理。然后,可以使用填充印刷、喷墨印刷、染料升华等其它合适的印刷方法标记上商标、信号、标识、字母等。向覆盖层上使用可以包含荧光增白剂的透明表面涂层(例如,底漆和面涂层)。获得的高尔夫球具有光滑且耐用的表面抛光。

[0119] 在另一抛光方法中,高尔夫球使用一种或更多种印刷涂层印刷。例如,可以在球的表面首先使用白印刷底漆,然后在该底漆上使用白顶层。当然,高尔夫球可以用其它颜色印刷,例如红、蓝、橙和黄。如上面说明的,可以向高尔夫球的着色覆盖层上使用例如商标和标识的标记。最后,可以向覆盖层上使用透明表面涂层来提供光泽表面并保护印刷在球上的任何标识或其它商标。

[0120] 可以使用如图1-4所示的上述本发明的芯结构来制造不同的球结构。这样的高尔夫球结构包括例如五块型、六块型结构。应该理解的是,图1-4所示的高尔夫球只用于说明的目的,它们不意味着限定。根据本发明可以制造其它结构的高尔夫球。

[0121] 例如,其它结构包括具有泡沫发泡或非泡沫发泡内芯(中心)和泡沫发泡或非泡沫发泡外芯层的芯子组件。也可以制造双芯子组件(内芯和外芯层),其中内芯和/或外芯层是泡沫发泡的。此外,围绕芯子组件的内覆盖层可以是泡沫发泡或非泡沫发泡的。如上述讨论的,可以使用热塑性和热固性泡沫发泡组分形成不同的层。在一个单独的高尔夫球中使用多于一个泡沫发泡层,该泡沫发泡组分可以相同或不同的,且该组分可以具有相同或不同的硬度或比重值。例如,高尔夫球可以包含双芯,其具有比重为约0.40g/cc的泡沫发泡中心和硬度为约50邵氏C的几何中心和硬度约75邵氏C的由聚氨酯组分形成的中心表面以及由泡沫发泡的高度中和的离聚物组分形成的外芯层,其中外芯层的比重为约0.80g/cc且表面硬度约80邵氏C。

[0122] 测量方法

[0123] 硬度。根据下述方法获得芯的中心硬度。缓慢的把芯压入内直径大约稍微小于芯直径的半球状支持物中,使该球固定在支持物的半球状部分,同时使芯的几何中心平面暴露。芯通过摩擦在支持物中固定,这使其在切削和打磨阶段不会移动,但是摩擦力不足以使芯的自然形状扭曲。芯被固定成使芯的分型线大致与支持物的顶端平行。在固定之前,测量

芯的直径与该方向成90度。也要测量从支持物的底部到芯的顶部为进一步计算提供参考点。用带锯或其它合适的切削工具略位于在芯的暴露的几何中心上进行大致切削,确保芯在这个步骤中不会在支持物中移动。留在支持物中的剩余的芯被固定到表面打磨机器的基盘上。暴露的“粗糙”表面被研磨成光滑平整的表面,露出芯的几何中心,这可以通过测量支持物的底部到芯暴露表面的高度进行核实,确保是上面测量的芯的原始高度的精确的一半,其被除去0.004英寸之内。将芯留在支持物中,用中心角尺找到芯的中心,并将其仔细标记,并根据ASTM D-2240测量标记中心处的硬度。随后通过从中心标记处放射状向外画一条线,可以测量从芯的中心的任何距离处的附加硬度,且以沿线任意给定距离,通常为从中心起2mm的增量测量硬度。从中心一具体距离处的硬度应沿着分别以180°间隔或90°间隔的至少两条射线(优选四条)进行测量,然后求平均值。穿过几何中心的平面上进行的所有硬度的测量在芯依然在支持物中而没有错位下进行,使测量表面始终与支持物的底部平行,因此也平行于硬度计适当对齐的脚。

[0124] 高尔夫球层的外表面硬度在层的实际外表面上测量,且由相对半球测量的平均值获得,小心避免在芯的分型线上或表面缺陷如孔或突起处进行测量。按照ASTM D-2240“通过硬度计方法的橡胶和塑料的压痕测量”进行硬度测量。由于是曲形表面,在读取表面硬度之前,必须确保高尔夫球或高尔夫球的子组件在硬度计压头下居中。使用校准过能够读取0.1硬度单位读数的数字硬度计用于硬度的测量。数字硬度计必须连接至自动站台的基部且数字硬度计的脚与所述基部平行。硬度计的重量和击打速率符合ASTM D-2240。

[0125] 在一定的实施方案中,沿“正”或“负”梯度测量的点或多个点可以是恰好穿过梯度的线之上或之下,或其最外和最内硬度值。在替代优选实施方案中,沿特定陡峭的“正”或“负”梯度的最硬点可以高于内芯(几何中心)或外芯层(内表面)的最内部分,只要最外点(即内芯的外表面)高于(为“正”)或低于(为“负”)最内点(即内芯的几何中心或外芯层的内表面),从而使“正”或“负”梯度保持完整。

[0126] 如上述讨论的,用在具体层的外和内表面的不同硬度测量来定义高尔夫球层硬度梯度的方向。一个单芯球中内芯的中心硬度以及内芯的外表面的硬度或外芯层的硬度容易根据上述提供的测量方法测量。在双芯球中,如果该测量在用附加的芯层围绕该层之前进行,内芯层的外表面(或其它任选的中间芯层)也容易根据本文给出的测量高尔夫球层外表面硬度的方法确定。一旦有附加芯层围绕相关层,任何内层或中间层的内表面和外表面的硬度都难以测定。因此,当在内芯层已经被另一芯层围绕后需要芯层的内或外表面的硬度时,为了本发明的目的,使用上述测量位于分界面1mm处点的测量方法。

[0127] 也应该理解的是,“材料硬度”和“在高尔夫球上直接测量的硬度”是有本质不同的。为了本发明的目的,材料硬度根据ASTM D2240进行测量并通常包括测量材料形成的平“板”或“纽”的硬度。在高尔夫球(或其它球面)上直接测量的表面硬度通常得到不同的硬度值。由于以下几个因素使得“表面硬度”和“材料硬度”的值有所不同,其包括但不限于球构造(即芯的类型、芯的数目和/或覆盖层的数目等);球(或球体)直径;以及相邻层的材料组分。也应该理解的是,两种测量技术并非线性相关的,因此一个硬度值不容易与其它值相关。根据测量方法ASTM D2240测量邵氏硬度(例如邵氏C或邵氏D硬度)。

[0128] 压缩性。如杰夫道尔顿压缩性(Jeff Dalton's Compression,或其他名字)、科学和高尔夫IV、高尔夫世界科学大会的会议记录(Eric Thain ed., Routledge, 2002) (“

J.Dalton") 中公布的,可以使用几种不同的方法来测量压缩性,包括在不同的固定负载、坐标和有效系数下的Atti压缩性、Riehle压缩性、负载/挠度测量。为了本发明的目的,压缩性涉及柔软中心的挠度指数("SCDI")。SCDI是动态压缩机("DCM")的程序变换,其可以确定使芯在其直径上弯曲10%所需要的磅数。DCM是向芯或球上提供负载并且测量在测量负载下芯或球弯曲的英寸数目的装置。产生的粗糙的负载/挠度曲线调整到Atti压缩性范围内,使得产生的数值代表Atti压缩性。DCM通过连接到液压缸底部的测力传感器做到,液压缸以固定的速率(通常约1.0ft/s)向固定的芯中充气启动。附加到缸的是在测量时间表下测量缸移动距离的LVDT。基于软件的对数算法确保了在最初的测量阶段直到检测到至少五个连续升高的负载时才进行测量。SCDI是这种构建的稍许变形。硬件相同但软件和输出已经改变。对于SCDI,感兴趣的是在需要弯曲芯X英寸量下需要的力的磅数。弯曲的量为芯直径的10%。DCM被启动,缸弯曲芯直径的10%,DCM将使芯弯曲上述量所需要的力(从附加的测力传感器测量)的磅数反馈。该值显示为以磅为单位的单个值。

[0129] 下落回弹。“下落回弹”是指在从72英寸的高度下落时球体回弹的英寸数,上述情况是从球体的底部测量。在球体的下落路径后面直接安装一个以英寸为单位的尺子,且球体下落到一个沉、硬的基地上,例如大理石或花岗岩的板(通常约1英尺宽乘1英尺高乘1英尺深)。该实验在约72-75°F和约50%相对湿度下进行。

[0130] 回弹系数("COR")。COR根据已知步骤确定,其中高尔夫球或高尔夫球子组件(例如高尔夫球芯)在两个给定的速度下从空气炮中发射,计算使用125ft/s的速度。射击的遮光板在空气炮与钢板之间以固定距离设置以测量球的速度。当球朝着钢板运行时,它激活了每个遮光板,并且测量每个遮光板的时间。这提供了与球的引入速度成反比例的引入通过时间。球冲击钢板并且回弹,这样它再次穿过遮光板。当回弹球激活了每个遮光板时,测量在每个遮光板处的球时间。这提供了与球的离开速度成反比例的离开通过时间。COR然后作为球离开通过时间与球引入通过时间之比来计算($COR = V_{离开}/V_{引入} = T_{引入}/T_{离开}$)。

[0131] 本法明进一步通过下面的实施例进行说明,但这些实施例不应该认为是限制发明范围的。

[0132] 实施例

[0133] 在下面的实施例中,使用不同的发泡配方来制备使用上面描述的模塑方法的芯样品。不同的配方在下表2和3中描述。

[0134] 表2(样品A)

原料	重量百分比
4,4-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)	14.65%
聚四亚甲基醚二醇(PTMEG 2000)	34.92%
*Mondur TM 582(2.5fn)	29.11%
三官能度己内酯多元醇(CAPA 3031)(3.0fn)	20.22%
水	0.67%
**Niax TM L-1500表面活性剂	0.04%
***KKAT TM XK 614催化剂	0.40%
二月桂酸二丁基锡(T-12)	0.03%

[0136] *MondurTM582(2.5fn):2.5官能度的聚亚甲基二苯基二异氰酸酯(p-MDI),由Bayer

Material Science市售。

[0137] **NiaxTML-1500: 硅基表面活性剂, 由Momentive Specialty Chemicals Inc. 市售。

[0138] ***KKATTM: XK 614锌基催化剂, 由King Industries市售。

[0139] 获得的球型芯样品A(直径0.75英寸)具有密度为0.45g/cm³, 压缩性(SCDI)为75, 和下落回弹为46%, 基于使用上述测量方法测量的平均值。

[0140] 表3(样品B)

[0141]

原料	重量百分比
Mondur TM 582 (2.5fn)	30.35%
*Desmodur TM 3900脂肪族的	30.35%
**Polymeg TM 650	19.43%
***Ethacure TM 300	19.43%
水	0.31%
Niax TM L-1500表面活性剂	0.04%
二月桂酸二丁基锡(T-12)	0.09%

[0142] *DesmodurTM3900: 基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的多官能化脂肪族聚异氰酸酯树脂, 由Bayer Material Science市售。

[0143] **PolymegTM650: 聚四亚甲基醚二醇, 由Lyondell Chemical Company市售。

[0144] ***EthacureTM300: 脂肪族二元胺固化剂, 由Albemarle Corp市售。

[0145] 获得的球型芯样品B(直径0.75英寸)具有密度为0.61g/cm³, 压缩性(SCDI)为160, 和下落回弹56%, 基于使用上述测量方法测量的平均值。

[0146] 可以理解的是, 本文描述和说明的组分以及高尔夫球产品仅仅表示了本发明的某些实施方案。在不背离本发明的精神和范围的前提下, 本领域技术人员可以对组分和产品中进行各种改变或添加。所附权利要求将涵盖所有的这样的实施方案。

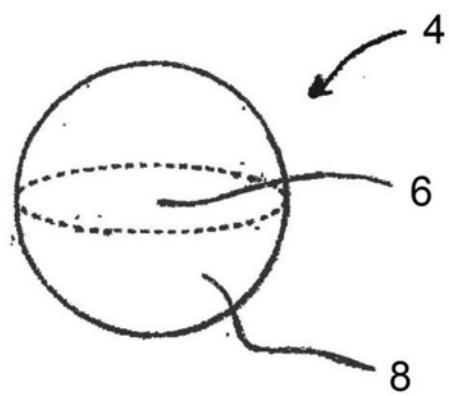


图1

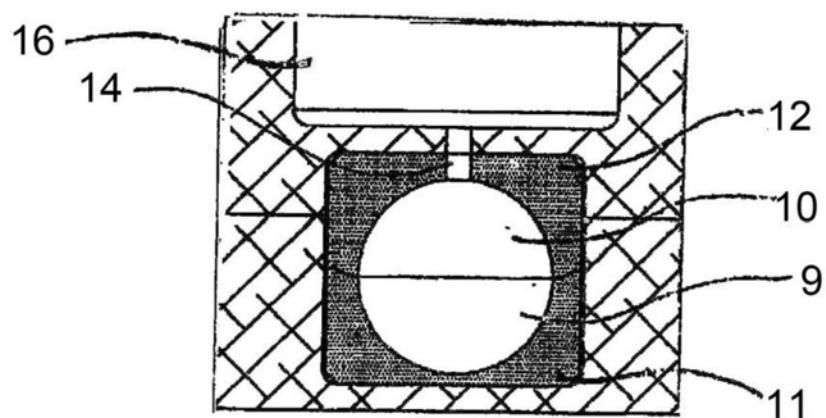


图2

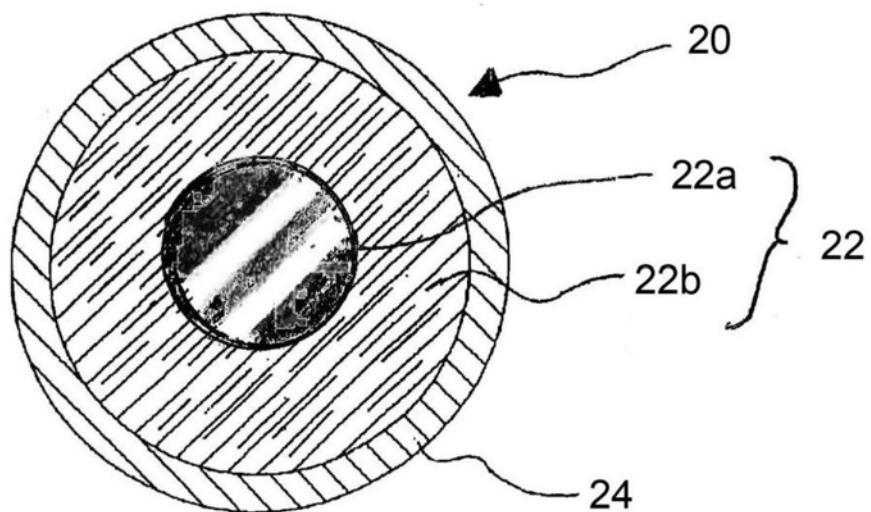


图3

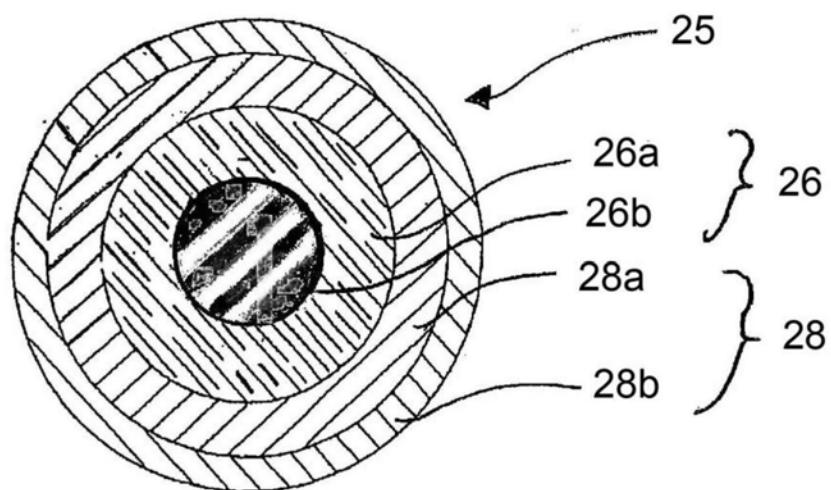


图4