

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁸

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 93/04 (2006.01)

A63B 37/00 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0016105

(43) 공개일자 2006년02월21일

(21) 출원번호 10-2005-7023177

(22) 출원일자 2005년12월02일

번역문 제출일자 2005년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/017589

(87) 국제공개번호 WO 2004/108817

국제출원일자 2004년06월02일

국제공개일자 2004년12월16일

(30) 우선권주장 60/475,723

2003년06월02일

미국(US)

60/542,762

2004년02월06일

미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 켄, 존, 추

미국 19707 데라웨어주 호케신 켄트 드라이브 21

(74) 대리인 장수길

김영

심사청구 : 없음

(54) 로진으로 개질된 이오노머 및 그의 물품

요약

본 발명은 로진 또는 로진 유도체로 개질된 부분 또는 완전 중화된 카르복실산-기재의 이오노머 및, 임의로는, 유기산 및 그의 염을 포함하는 열가소성 조성물을 개시하고 있다. 열가소성 조성물의 제조 방법에 또한 제안된다. 열가소성 조성은 종래 이오노머 조성물보다 높은 경도 및 강성을 나타낸다. 또한, 본 발명은 상기 열가소성 조성물을 포함하는 골프공, 스포츠 장비 및 다른 비스포츠 물품, 및 이들의 제조 방법을 개시한다.

색인어

로진, 열가소성 조성물, 단일-편 골프공, 다중-편 골프공, 골프 클럽

명세서

<관련 특허출원의 상호 참조>

본 출원은 2003년 6월 2일에 출원된 미국 가출원 제60/475,723호 및 2004년 2월 6일에 출원된 미국 가출원 제60/542,762호를 35 USC§120 하에서 우선권으로 청구하며, 상기 두 문헌의 전체 내용은 본원에 포함된다.

기술분야

본 발명은 열가소성 조성물, 및 구체적으로는 로진 또는 로진 유도체로 개질된 부분 또는 완전 중화된 카르복실산 기재 이오노머, 및 임의로는, 유기산 및 그의 염을 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다. 종래의 이오노머 조성물보다 경도 및 강성이 높은 것으로 나타나는 본 발명의 조성물은 또한 열가소성 비-이오노머성 중합체, 충전제 및(또는) 섬유, 및 다른 첨가제를 함유할 수도 있다.

배경기술

본 발명이 속한 기술 분야의 수준을 더욱 완전하게 설명하기 위해 몇몇 특허 및 문헌들은 본원에 언급되어 있다. 이들 특허 및 문헌 각각의 전체 개시 내용은 본원에 참고로 포함되어 있다.

이오노머성 수지 (이오노머)는 에틸렌과 같은 올레핀과, 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산과 같은 불포화 카르복실산, 및 선택적으로 연화 단량체와의 공중합체이며, 공중합체 중 산성 기의 일부는 나트륨 또는 아연과 같은 금속 이온으로 중화된 다. 이오노머는 발라타 고무(balata)에 비하여 골프공 커버 구조물에 대해 개선된 성질, 예를 들면 개선된 레질리언스(resilience), 강성 또는 연성, 인성, 내구성 등을 나타내는 열가소성 수지이다. 이들의 레질리언스, 인성, 내구성 및 내절단성의 결과물로서, 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours & Company; 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재) (DuPont)의 상표명 "설린(Surlyn®)" 및 엑손모빌 케미컬사(ExxonMobil Chemical Corporation; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 상표명 "에스커(Escor™)" 및 "로텍(lotek™)"으로 판매되는 다양한 이오노머성 수지가 종래의 발라타 (천연 또는 합성 고무) 커버를 대신하여 골프공 커버의 구조물을 위한 재료로서 선택되어 왔다. 보다 연질의 발라타 커버는 향상된 경기성(playability)을 나타내지만, 반복되는 경기를 위해 필요한 내구성 및 내절단성이 부족하다. 향상된 내구성 이외에도, 보다 경질의 커버 또는 맨틀(mantle)은 공의 회전을 최소화하고, 클럽 면판을 떠난 공의 직진도를 최대화하는 경향이 있다. 일부 골퍼는 거리를 최대화하며 낮은 스핀 특성을 제공하는 골프공을 선호한다. 따라서, 경도 및 강성이 향상된 골프공용 재료를 계속하여 개발하는 것이 바람직하다.

이원 중합체로부터 유래한 현재 시판되는 이오노머는 금속 양이온의 유형 및 양, 기재 수지의 분자량 및 조성 (즉, 에틸렌과 메타크릴산 및(또는) 아크릴산 기의 상대적 함량)에 따라 변하는 성질을 갖는다. 이오노머는 또한 그들의 물성을 개질하기 위한 공단량체의 첨가에 의해 개질될 수 있다. 예를 들면, 에틸렌과 같은 올레핀, 불포화 카르복실산, 및 알킬 (메트)아크릴레이트와 같은 기타 공단량체로부터 제조된 삼원 중합체는 "보다 연질"의 수지를 제공하며, 이들 수지는 중화되어 보다 연질의 이오노머를 형성할 수 있다.

보다 경질 이오노머를 제공하기 위한 접근법은 공중합체 중 비교적 높은 백분율의 카르복실산 잔기를 사용하는 것을 포함한다. 불리하게도, 고도의 산을 갖는 에틸렌 산 공중합체는 단량체-중합체의 상 분리 때문에 연속 중합기 내에서 제조하기 어렵다. 이러한 어려움은 미국 특허 제5,028,674호에 기재된 바와 같은 "공-용매 기술"을 이용함으로써, 또는 더욱 낮은 산을 갖는 공중합체를 제조할 수 있는 압력보다 다소 높은 압력을 이용함으로써 피할 수 있다. 이러한 방편에도 불구하고, 에틸렌 산 공중합체 중 단량체로서 도입될 수 있는 카르복실산의 양에는 고유 한계가 존재한다. 또한, 이러한 방법은 고비용화 및 더욱 복잡한 공정을 야기한다.

에틸렌 산 공중합체 및 이들의 이오노머와 같은 열가소성 수지의 성질은 또한 중합체 용융물에 다른 성분을 블렌딩하여 개질될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제6,608,127호에는 테르펜 수지 점착제 및(또는) 로진 에스테르 점착제를 첨가함으로써 개질된 이오노머성 수지를 포함하는 커버를 갖는 골프공이 기재되어 있다. 유사하게, 미국 특허 제6,371,869호에는 열가소성 엘라스토머 및 테르펜 수지 점착제 및(또는) 로진 에스테르 점착제를 첨가함으로써 개질된 이오노머성 수지를 포함하는 커버를 갖는 골프공이 기재되어 있다. 상기 특허에서의 골프공 커버에 사용된 조성물은 쇼어(Shore) D 경도가 40 내지 65인 것을 특징으로 한다.

따라서, 열 안정성 및 용융 가공성이 향상되고, 경도, 강성 및 양호한 내스커프성(scuff resistance)이 조합된, 골프공 커버, 맨틀, 중간층 등을 위한 재료를 개발하는 것이 바람직하다. 고수준의 산 공중합체의 경도에 필적하거나 그 이상의 경도를 나타내는 저수준 내지 중간 수준의 산 함량을 갖는 에틸렌 산 공중합체의 조성물을 개발하는 것이 특히 바람직하다.

따라서, 본 발명의 한 목적은 종래 이오노머 조성물보다 더 경질이고 더욱 강성인 이오노머 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 레질리언스 및 내구성이 양호한 경질 커버 및(또는) 중간층을 갖는 골프공을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 적은 회전, 내구성 및 멀리 날아가는 특성을 알맞게 조합한 골프공을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 경질 및 강성 커버 및(또는) 중간층의 제조가 용이한 골프공을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 스포츠 장비, 특히 골프 클럽에서의 금속 및 목재 구성요소의 대체품을 제공하는 것이다.

<발명의 요약>

본 발명의 상기 및 다른 목적은 종래 이오노머성 수지보다 더 경질이고, 개질제로서의 로진 및(또는) 로진 유도체를 도입시킨 이오노머 조성물에 의해서, 또한 본 발명의 보다 경질 이오노머 조성물을 포함하는 골프공을 제조함으로써 실현될 수 있다.

따라서, 제1 측면에서, 본 발명은 이오노머 및 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다를 포함하며, 로진 성분이 로진 에스테르로 이루어지는 경우, 유기산, 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 추가로 포함하는 열가소성 조성물을 제공한다.

본 발명은

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체의 블렌드 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온으로 적어도 부분적으로 중화된 것이며; 단, 성분 (ii)가 로진 에스테르로 이루어진 경우, 성분 (iii)이 반드시 존재하는 것인 본 발명의 열가소성 조성물을 주목한다.

본 발명은

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임); 및

(ii) 로진 약 3 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것인 조성물을 주목한다.

본 발명은 또한 비-이오노머 열가소성 또는 열경화성 중합체로부터 선택되는 1종 이상의 추가 성분을 더 포함하는 조성물을 제공한다.

다른 측면에서, 본 발명은 본 발명의 열가소성 조성물을 포함하는 단일-편(one-piece) 골프공을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 열가소성 조성물을 필수 성분으로 하는 단일-편 골프공을 제공한다.

본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 골프공 형태로 성형하는 것을 포함하는, 상술한 단일-편 골프공의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 커버, 맨틀, 임의의 중간층, 코어 또는 중심을 포함하는 골프공을 형성하는 상기 임의의 구성요소들이 본 발명의 열가소성 조성물을 포함하는 것인 다중-편(multi-piece) 골프공을 제공한다.

본 발명은 또한 골프공을 형성하는 1종 이상의 구성요소가 본 발명의 열가소성 조성물을 포함하고, 1종 이상의 다른 구성요소가 비-이오노머성 열가소성 중합체를 포함하는 것인 다중-편 골프공을 제공한다.

본 발명은 또한 골프공을 형성하는 구성요소 중 하나가 본 발명의 열가소성 조성물을 필수 성분으로 하는 다중-편 골프공을 제공한다.

본 발명은 또한 골프공 코어 또는 중심을 얻고, 본 발명의 열가소성 조성물로 형성된 코어 및(또는) 중심 위에 커버, 맨틀 및(또는) 중간층을 형성하는 것을 포함하는, 커버, 맨틀, 중간층, 코어 및(또는) 중심을 갖는 골프공의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 골프공 맨틀, 중간층, 코어 및(또는) 중심의 형상으로 성형하고, 이들 위에 커버를 형성하는 것을 포함하는 골프공의 제조 방법을 제공한다.

또한, 이오노머 및 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다를 포함하는, 스포츠 장비, 특히 골프 클럽에서의 금속 및 목재 성분을 대체할 수 있는 재료를 제공한다.

본 발명은

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체의 블렌드 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온으로 적어도 부분적으로 중화된 것인 조성물을 주목한다.

또 다른 측면에서, 스포츠화 클리트, 골프 클럽 면판 또는 삽입물, 성형 골프 클럽 헤드, 클럽 헤드 코팅 또는 케이싱, 골프 클럽 헤드의 내부 공동용 충전제 및 신발류 구조의 구성요소로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형품은 상기 본 발명의 열가소성 조성물을 포함한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 또한 상기 본 발명의 열가소성 조성물을 포함하는 코킹재(caulking material), 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제, 또는 코팅을 제공한다.

발명의 상세한 설명

"공중합체"는 2종 이상의 상이한 단량체를 함유하는 중합체를 의미한다. 용어 "이원 중합체" 및 "삼원 중합체"는 각각 2종 및 3종의 상이한 단량체만을 함유하는 중합체를 의미한다. "다양한 단량체의 공중합체"라는 어구는 그의 단위체가 다양한 단량체로부터 유래한 것인 공중합체를 의미한다.

열가소성 조성물은 가압 하에 가열할 경우 유동하는 중합체성 물질이다. 용융 지수 (MI)란 제어된 온도 및 압력 조건 하에 특정 모세관을 통한 중합체의 유동 속도이다. 본원에 보고된 용융 지수는 2160 g의 중량을 사용하여 190°C에서 ASTM 1238에 준하여 측정된 것이며, 보고된 MI 값은 "그램/10분"으로 나타낸 것이다.

이오노머성 수지 ("이오노머")는 에틸렌과 같은 올레핀과, 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산 같은 불포화 카르복실산의 공중합체이며, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 아연과 같은 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온, 또는 그러한 양이온의 조합물을 사용하여 상기 공중합체에서의 산성 기의 일부분을 중화시킨다.

예컨대 "(메트)아크릴레이트"로서 본원에 사용되는 단독 또는 조합된 형태의 "(메트)아크릴"이라는 용어는 아크릴 및(또는) 메타크릴, 예를 들면 아크릴산 및(또는) 메타크릴산, 또는 알킬 아크릴레이트 및(또는) 알킬 메타크릴레이트를 지칭한다. 이러한 관계에서, "에틸렌/(메트)아크릴산 (E/(M)AA라 약칭)"은 에틸렌 (E로 약칭)/아크릴산 (AA로 약칭) 및(또는) 메타크릴산(MAA로 약칭)의 공중합체를 의미하며, 이는 그 후 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되어 이오노머를 형성할 수 있다.

예컨대 로진 또는 로지네이트로서 본원에 사용되는 단독 또는 조합된 형태의 "로진"이라는 용어는 천연 또는 변성 로진, 천연 또는 변성 로진 산, 정제된 천연 또는 변성 로진 산, 천연 또는 변성 로진 산의 염 (부분 내지 완전 중화된 산 및 염의 혼합물을 포함함), 및 상기 1종 이상의 로진의 조합물을 포함한다. 로진, 로진 산 및 로진 염의 변형은 수소화, 에폭시화, 이량체화 등을 포함한다. 변성 또는 천연 로진, 로진 산 및 로진 염의 유도체화는 에스테르화, 아마이드화 등을 포함한다.

본원에 사용된 "유한량"이라는 용어는 양이 0이 아님을 지칭한다.

본원에 사용된 "약"이라는 용어는 양, 크기, 제형, 파라미터 및 다른 분량 및 특성이 정확하지 않으며 또 그럴 필요도 없다는 것을 의미하지만, 필요에 따라 허용 오차, 전환 인자, 버림, 측정 오차 등, 및 당업자에게 공지된 다른 인자를 반영하여 근사적 및(또는) 더 크거나 더 작을 수 있다. 일반적으로, 양, 크기, 제형, 파라미터 또는 다른 분량 또는 특성은 그렇게 표시되어 있진 그렇지 않진 "약" 또는 "대략적"이다.

골프공에 사용하기에 바람직한 본 발명의 일부 열가소성 조성물은 이오노머 및 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다를 포함하며, 단, 상기 로진 성분이 로진 에스테르로 이루어지는 경우, 열가소성 조성물은 유기산, 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 추가로 포함한다.

본 발명에 유용한 이오노머에 적합한 전구체는 산 공중합체, 바람직하게는 "직접" 산 공중합체이다. 이들은 알파 올레핀, 보다 바람직하게는 에틸렌과 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산, 더욱 바람직하게는 (메트)아크릴산과의 공중합체인 것이 바람직하다.

산 공중합체는 중합체의 결정도를 저해하는 제3의 "연화" 단량체를 선택적으로 함유할 수 있다. 상기 산 공중합체는, 알파 올레핀이 에틸렌인 경우, E는 에틸렌이고, X는 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산 (상기 기재된 바와 같음), 특히 아크릴산 및 메타크릴산이며, Y는 연화 공단량체인 E/X/Y 공중합체로 표현될 수 있다. 바람직한 연화 공단량체는 C_1 내지 C_8 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다. 다른 연화 공단량체로는 말레산 무수물 및 말레산 모노에스테르를 들 수 있다. X 및 Y는 광범위한 백분율로 존재할 수 있는데, X는 통상적으로 중합체의 약 35 중량% 이하이고 Y는 통상적으로 공중합체의 약 50 중량% 이하이다.

알파 올레핀, C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산 및 임의의 연화 단량체의 공중합체(들)로부터 상기 기재된 용융 가공가능한 이오노머가 제조되며, 상기 공중합체(들)은 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 공중합체로는 에틸렌/(메트)아크릴산, 에틸렌/(메트)아크릴산/말레산 무수물, 에틸렌/(메트)아크릴산/말레산 모노-에스테르, 에틸렌/말레산, 에틸렌/말레산 모노-에스테르, 에틸렌/(메트)아크릴산/n-부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌/(메트)아크릴산/이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌/(메트)아크릴산/메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌/(메트)아크릴산/에틸 (메트)아크릴레이트 삼원 중합체 등과 같은 에틸렌 산 공중합체가 포함되나 이에 제한되지 않는다.

본 발명에 사용하기 적합한 이오노머로는 에틸렌과 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산의 적어도 부분적으로 중화된 용융 가공성 공중합체를 들 수 있다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 이오노머로는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온으로 적어도 부분적으로 중화된 약 2 내지 약 30 중량%의 (M)AA를 갖는 E/(M)AA 이원 중합체를 들 수 있다. 산 공중합체를 중화하여 이오노머를 형성하는 방법은 당업계에 널리 알려져 있다.

로진은 피너스 팔루스트리스(*Pinus palustris*) 및 다른 종의 피너스, 피나세아(*Pinaceae*)로부터 수득한 올레오레진으로부터 휘발성 오일을 증류 제거한 후에 남은 잔류물이다. 이는 목재 로진 (사우던 소나무 그루터기로부터 얻음), 검 로진 (살아 있는 나무 피. 팔루스트리스 및 피. 카리바에아(*P. caribaea*)에서 절개하여 얻은 삼출물), 및 톨유 로진으로서 이용가능하다. 로진은 전형적으로 약 90%의 로진 산 및 약 10%의 중성 물질을 함유한다. 로진 산 중 약 90%는 아비에트산 ($C_{20}H_{30}O_2$)과의 이성체이고, 나머지 10%는 디히드로아비에트산 ($C_{20}H_{32}O_2$) 및 데히드로아비에트산 ($C_{20}H_{28}O_2$)의 혼합물이다 (문헌 [The Merck Index, Tenth Ed. Rahway, NJ, USA, 1983, page 1191, entry 8134] 참고). 로진 산은 또

한 목재 펄프 산업의 부산물이고 보통 황산염 또는 크라프트 종이 공정의 소나무 목재 "흑액(black liquor)"으로부터 회수되는, 액체-로진으로도 공지되어 있는 톨유로부터 수득할 수 있다. 톨유는 로진 산 (34 내지 40%), 올레산 및 리놀레산과 같은 지방산 (50 내지 60%) 및 중성 물질 (5 내지 10%)을 함유한다 (문헌 [The Merck Index, Tenth Ed., page 1299, entry 8917] 참고).

중성 로진에 존재하는 산은 예를 들면, 비누화, 중성 물질의 추출 및 재산성화에 의해 정제할 수 있다. 로진 중의 유리 산 잔기는 예를 들면, 비누화에 의해 카르복실레이트 염을 형성함으로써 변형되어, 금속 이온으로 부분 내지 완전 중화된 염, 예컨대 레지네이트를 제공할 수 있다. 로진 산은 또한 영향받지 않은 산성 관능기는 그대로 남겨두면서 상기 분자의 화학 구조를 변경시키는 수소첨가, 이량체화, 에폭시화 등과 같은 화학 공정에 의해 변형될 수 있다.

로진은 몇몇 등급 (예를 들면, 미국 코네티컷주 스탬포드 소재의 레지날 코포레이션 제품인 상표명 "레지날(Resinall)TM" (레지날), 및 미국 델라웨어주 월링톤 소재의 허큘레스(Hercules), 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company) (이스트만), 미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 유에스에이 인크.(Arakawa Chemical (USA), Inc.) 등으로부터 제조되는 유사 상품)으로 시판된다.

로진의 유도체는 또한 그의 카르복실산 잔기 또는 카르복실레이트 음이온 또는 산 클로라이드기 등의 적어도 일부를 카르복실릭 카르보닐기와 함께 공유 결합을 형성하는 잔기와 반응시켜, 이에 따라 로진을 비-산성이 되도록 하고(하거나) 카르복실레이트 염 형성을 불가능하게 함으로써 제조할 수 있다. 로진 유도체의 예로는 카르복실산 잔기를 알콜 잔기로 에스테르화하여 제조할 수 있는 로진 에스테르; 및 카르복실산 잔기 (또는 상기 에스테르 및 산 클로라이드와 같은 그의 유도체)를 아민 잔기와 반응시켜 제조할 수 있는 로진 아미드가 포함된다. 로진 에스테르는 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 로진 유도체이다.

바람직하게는, 하나의 로진 또는 하나의 로진 유도체가 본 발명의 열가소성 조성물에 포함된다. 그러나, 하나 이상의 로진의 조합, 하나 이상의 로진 유도체의 조합, 및 하나 이상의 로진과 하나 이상의 로진 유도체의 조합도 고려된다.

본 발명의 조성물은 1종 이상의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 1종 이상의 로진 또는 로진 유도체 및 산 공중합체(들)의 혼합물로 이루어진다. 상기 조성물 중 이용가능한 산 잔기의 바람직하게는 30% 이상, 다르게는 45% 이상, 다르게는 50% 이상, 다르게는 60% 이상이 중화된다. 양이온은 바람직하게는 리튬*, 나트륨*, 칼륨, 마그네슘*, 칼슘*, 바륨, 납, 주석 또는 아연* (*는 보다 바람직한 양이온을 나타냄), 또는 이러한 양이온의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한, 추가적인 중화제를 이오노머-로진 블렌드에 첨가하여, 원하는 중화 상태를 달성할 수 있다. 그러나, 추가적인 중화제를 첨가하는 효과는 로진 염, 또는 로진과 로진 염 둘다를 포함하는 이오노머 블렌드를 제조하는 것임은 당업자에게 명백할 것이다.

본 발명에 임의로 사용할 수 있는 유기산은 비-휘발성 및 비-이동성인 것이다. 본 발명에 사용할 수 있는 유기산으로는 지방족, 단관능성 (포화, 불포화 또는 다중불포화) 유기산, 특히 탄소 원자수 6 내지 36의 유기산이 포함된다. 또한, 상기 유기산 염을 사용할 수 있다. 직선형 포화 지방산 또는 지방산 염, 특히 탄소 원자수 6 내지 36의 단관능성 유기산(들) 또는 그의 염이 바람직하다.

본 발명에서 유용한 바람직한 유기산으로는 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 스테아르산, 베헨산, 팔미트산 및 미리스트산이 포함된다. 스테아르산, 베헨산, 팔미트산 및 미리스트산이 보다 바람직하다.

바람직하게는, 하나의 유기산 또는 하나의 유기산 염이 본 발명의 열가소성 조성물에 포함된다. 그러나, 1종 이상의 유기산의 조합, 1종 이상의 유기산 염의 조합, 및 1종 이상의 유기산과 1종 이상의 유기산 염의 조합도 고려된다.

또한, 추가적인 중화제를 1종 이상의 유기산을 포함하는 블렌드에 첨가하여 원하는 중화 상태를 달성할 수 있다. 그러나, 유기산 및 추가적인 중화제를 첨가하는 효과는 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 포함하는 중합체 블렌드를 제조하는 것임은 당업자에게 명백할 것이다.

로진 또는 로진들, 및 임의로 1종 이상의 유기산 및(또는) 그의 염은 조성물의 경도 및(또는) 강성 성질을 비개질 이오노머보다 향상시키기에 충분한 양으로 첨가된다. 로진 또는 로진들 및 임의의 유기산 및(또는) 염은 바람직하게는 열가소성 조성물 또는 블렌드의 총량의 약 3% (중량 기준) 이상, 약 50% (중량 기준) 또는 약 60% (중량 기준) 이하의 양으로 첨가한

된. 더욱 바람직하게는, 로진 또는 로진들 및 임의의 유기산 및(또는) 그의 염은 약 8 또는 10 중량% 이상의 양으로 첨가된다. 로진 또는 로진들 및 임의의 유기산 및(또는) 그의 염을 약 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 중량% 이상의 양으로 첨가한 조성물을 주목한다.

다르게는, 1종 이상의 로진 유도체 및 1종 이상의 유기산 및(또는) 그의 염은 조성물의 경도 및(또는) 강성 성질을 비개질 이오노머보다 향상시키기에 충분한 양으로 첨가된다. 로진 유도체 또는 유도체들 및 1종 이상의 유기산 및(또는) 염의 합쳐진 중량%가 본 발명의 열가소성 조성물의 총량의 약 8 또는 10 중량% 내지 약 50 또는 60 중량%이도록, 로진 유도체 또는 유도체들은 약 3 내지 약 50 중량%의 양으로 첨가될 수 있고, 1종 이상의 유기산 또는 그의 염은 또한 약 5 내지 약 50 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 로진 유도체 또는 유도체들 및 임의의 유기산 및(또는) 그의 염이 약 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 중량% 이상의 양으로 첨가된 조성물을 주목한다.

또한 다르게는, 1종 이상의 로진 및 1종 이상의 로진 유도체를 임의로 1종 이상의 유기산 및(또는) 그의 염과 함께 사용하는 경우, 이들은 조성물의 경도 성질을 비개질 이오노머보다 향상시키기에 충분한 양으로 첨가된다. 로진 및(또는) 로진 유도체 및 임의의 유기산 및(또는) 염은 바람직하게는 열가소성 조성물 또는 블렌드의 총량의 약 3% (중량 기준) 이상, 약 50% (중량 기준) 또는 약 60% (중량 기준) 이하의 양으로 첨가된다. 더욱 바람직하게는, 로진 및 로진 유도체 및 임의의 유기산 및(또는) 그의 염은 약 8 또는 10 중량% 이상의 양으로 첨가된다. 로진 및 로진 유도체 및 임의의 유기산 및(또는) 그의 염이 약 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 중량% 이상의 양으로 첨가된 조성물을 주목한다.

상기 설명한 바와 같이, 상기 기재된 경질 이오노머 조성물은 또한 추가의 비-이오노머성 열가소성 중합체와 블렌딩될 수 있다. 적합한 비-이오노머성 열가소성 수지로는 열가소성 엘라스토머, 예를 들어 폴리우레탄, 폴리-에테르-에스테르, 폴리-아미드-에테르, 폴리에테르-우레아, 페박스(Pebax)TM (폴리에테르-블록-아미드 기재의 블록 공중합체의 한 계열, 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토캠(Atochem)에서 시판 공급함), 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS) 블록 공중합체, 스티렌-(에틸렌-부틸렌)-스티렌 블록 공중합체 등, 폴리아미드 (올리고머성 및 중합체성), 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체 등을 비롯한 폴리올레핀, 비닐 아세테이트, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴 산, 에폭시-관능화된 단량체, CO 등과 같은 다양한 공단량체와의 에틸렌 공중합체, 폴리카르보네이트, 아크릴계, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트 단일중합체 또는 공중합체, 폴리스티렌, 말레산 무수물로 관능화된 중합체, 공중합 또는 그래프팅에 의한 에폭시드화물 등, 엘라스토머, 예를 들어 EPDM, 메탈로센 촉매화된 PE 및 공중합체, 열경화성 엘라스토머의 분쇄 분말 등이 포함되나 이에 제한되지 않는다.

본 발명의 열가소성 조성물은 경질 이오노머 블렌드 100 중량부를 기준으로 열가소성 비-이오노머성 중합체 200 중량부 이하를 함유할 수 있다.

임의의 충전제를 본 발명의 열가소성 조성물에 포함시켜 이오노머 또는 그와 다른 물질의 블렌드에 추가적인 밀도를 부여할 수 있다. 충전된 조성물에 대한 바람직한 밀도는 미충전 중합체의 밀도에서 출발하여 1.8 gm/cc까지의 범위인 밀도가 포함된다. 일반적으로, 충전제는 약 4 gm/cc 초과, 바람직하게는 5 gm/cc 초과,의 밀도를 갖는 무기물일 것이고, 이는 조성물의 총량을 기준으로 0 내지 약 60 중량%의 양으로 존재할 것이다. 유용한 충전제의 예로는 산화아연, 황산바륨, 규산 납 및 탄화텅스텐, 산화주석 뿐만 아니라 그 외에 익히 공지되어 있는 상응하는 염 및 그의 산화물이 포함된다. 이오노머가 완전하지 않게 중화되는 경우, 충전제 재료는 상기 기재된 중합체 성분과 비반응성이거나 거의 비반응성인 것이 바람직하다. 이오노머가 완전히 중화되는 경우, 반응성 충전제를 사용할 수 있다. 특히 이오노머가 완전하지 않게 중화되는 경우, 임의의 유리 산과 쉽게 반응하여 가교 및 MI에서의 부수적인 하강을 유발하지 않는 산화아연 등급, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 모나카 소재의 징크 코퍼레이션 오브 아메리카(Zinc Corporation of America)로부터 구입가능한 등급 XX503R이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 경질 이오노머 블렌드 100 중량부를 기준으로 하나 이상의 충전제 170 중량부 이하를 함유할 수 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 다른 첨가제로는 미백제 또는 충전제로서 사용할 수 있는 이산화티타늄; 다른 안료; 광학 표백제; 계면활성제; 가공 보조제 등이 포함된다.

또한, 단섬유(chopped fiber) 또는 펄프, 및 무기 또는 유기 재료를 비롯한 섬유들을 본 발명의 조성물에 포함시켜, 예를 들면 보강성 또는 내마모성을 제공할 수 있다.

본 발명의 중합체 조성물은 또한 열가소성 조성물에 통상적으로 사용되는 것과 같은 다른 첨가제, 예를 들면 안정화제 및 가공 보조제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제의 적합한 수준 및 첨가제를 중합체 조성물에 혼입시키는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌 ["Modern Plastics Encyclopedia", McGraw-Hill, New York, NY 1995]를 참고한다.

요약하자면, 본 발명의 특정 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 1종 이상의 이오노머를 로진 및(또는) 로진 유도체 및 임의로는 1종 이상의 유기산 또는 그의 염과 블렌딩된다.

보다 구체적으로, 본 발명의 로진-개질된 이오노머는

(a) (1) 에틸렌, α, β 에틸렌계 불포화 C_3 내지 C_8 카르복실산 공중합체(들) 또는 그의 용융가공성 이오노머(들) (연화 단량체가 임의로 첨가된 공중합체를 포함함)을 (2) 충분한 로진 및(또는) 로진 유도체, 및 (3) 임의로, 충분한 비-휘발성 비-이동성 유기산 또는 그의 염과 용융 블렌딩하고, 그와 동시에 또는 그 후에

(b) 첨가된 물의 존재하에 충분한 양의 양이온 공급원을 첨가하여 산 공중합체, 로진 및 존재한다면 비-휘발성 비-이동성 유기산 내의 산 잔기를 비롯한 모든 산 잔기를 원하는 수준으로 중화시킴으로써 제조될 수 있다.

다르게는, 본 발명의 열가소성 조성물은 로진 및(또는) 로진 유도체 및 임의로는 유기산 (또는 그의 염)을 용융가공성 이오노머와 용융 블렌딩한 후, 필요하다면, 동일하거나 상이한 양이온으로 추가로 중화시켜, 생성된 블렌드의 원하는 중화 수준을 달성함으로써 제조될 수 있다.

또한 다르게는, 중화되지 않은 에틸렌 산 공중합체, 로진 및(또는) 로진 유도체, 및 임의의 유기산 또는 염을 동일계내에서, 예를 들어 압출기 내에서 용융 블렌딩하고 중화시킬 수 있다. 이러한 경우에, 블렌딩 및 원하는 중화 수준을 하나의 단계로 달성할 수 있다.

예를 들면, (메트)아크릴산을 함유하는 에틸렌 공중합체를 로진, 로진 염 및 임의로 스테아르산칼슘 (또는 다른 유기산의 칼슘 염)과 용융 블렌딩하거나; 또는 다르게는 로진 및 임의로 스테아르산 (또는 다른 유기산)과 용융 블렌딩하고, 수산화나트륨과 같은 양이온 공급원과 동일계내에서 중화시켜, 로진 및 스테아르산-개질된 공중합체를 100% 이하의 다양한 중화 정도의 로진 염 및 스테아레이트-개질된 이오노머로 전환시킬 수 있다.

혼합된 이온을 갖는 조성물은 이미 부분적으로 중화된 이오노머 또는 이오노머 블렌드를 1종 이상의 여러가지 양이온의 공급원으로 처리함으로써 제조될 수 있다. 예를 들면, 수산화나트륨으로 완전하지 않게 중화된 이오노머 또는 이오노머 블렌드를 개질시켜 나트륨과 마그네슘 이온의 혼합물과의 이오노머 또는 이오노머 블렌드를 형성할 수 있다. 혼합된 양이온 이오노머 또는 이오노머 블렌드는 나트륨 이오노머 또는 이오노머 블렌드를 이전에 중화되지 않은 나트륨 이오노머의 산 관능기의 일부를 중화시키기에 충분한 양의 수산화마그네슘으로 용융 가공함으로써 제조될 수 있다.

추가 예로서, 독일 뉘른베르크 소재의 베르너 운트 플라이데러 레벤스미텔테크니크 게엠베하(Werner & Pfleiderer Lebensmitteltechnik GmbH)로부터 구입가능한 베르너 운트 플라이데러 이축 압출기를 이용하여, 산 공중합체를 중화시키기에 화학양론적으로 충분한 양의 수산화마그네슘, 및 로진 및(또는) 로진 유도체, 및 임의로 1종 이상의 유기산 또는 유기산 염과 산 공중합체를 예비 블렌딩하여 펠렛 블렌드를 수득할 수 있다. 펠렛 블렌드는 첨가된 물의 존재하에 W&P 이축 압출기에서 용융 혼합되고 중화된다.

본 발명의 조성물은 40 초과, 전형적으로는 약 50, 55, 또는 60 이상의 쇼어 D 경도를 나타낸다. 65 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물이 바람직하며, 70 또는 75 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물이 더욱 바람직하다.

본 발명의 조성물은 50 kpsi 초과, 전형적으로는 60 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스(flex modulus)를 나타낸다. 65 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 및 70 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물을 주목한다. 75 kpsi 이상, 다르게는 80 kpsi 이상, 다르게는 90 kpsi 이상, 다르게는 100 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물이 바람직하다.

본 발명의 열가소성 조성물은 많은 유리한 물성을 제공한다. 예를 들면, 본 발명의 로진-개질된 이오노머는 비개질 이오노머에 비해 증가된 강성, 쇼어 D 경도, 굴곡 모듈러스 및(또는) 아티(Atti) 압축을 나타낼 수 있다. 또한, 비교적 낮은 산 단량체 함량을 갖는 이오노머의 로진 블렌드는 비교적 높은 산 단량체 함량을 갖는 이오노머만큼 경질이거나 상기 이오노머보다 더욱 경질될 수 있다.

본 발명에 의해 제공되는 한가지 유의한 상승 효과는, 비교적 경질이거나 강성인 본 발명의 조성물이 레질리언스에 있어서 예기치 않은 향상을 제공한다는 것이다. 예를 들면, 비교적 경질이거나 강성인 본 발명의 조성물로 커버한 2-편 골프 공은 놀랍게도 보다 탄력이 있는 조성물로 커버한 동일한 코어로 이루어진 2-편 공에 의해 나타나는 것보다 더욱 높은 복원 계수를 나타낼 수 있다. 마찬가지로, 비교적 경질이거나 강성인 본 발명의 조성물을 포함하는 맨틀 또는 중간층을 갖는 다층 골프 공도 또한 예기치 않게, 상응하는 맨틀 또는 중간층 중에 보다 탄력이 있는 물질을 보유한 것 이외에는 동일한 다층 공에 의해 나타나는 것보다 더욱 높은 복원 계수를 나타낼 수 있다.

또한, 로진 유형은 로진-이오노머 블렌드의 물성에 매우 유의한 효과를 갖는다. 이에 따라 본 발명의 열가소성 조성물의 특성은 로진 선택을 통해 계획적으로 조정될 수 있다. 경도에 대한 굴곡 모듈러스의 비율은 예를 들어 오로지 로진 선택에 따라 유의하게 달라진다. 마찬가지로, 로진 선택에 있어서만 상이한 다른 동일한 블렌드의 용융 지수는 10배 이상의 범위일 수 있다. 유사하게는 유의적인 변형이 다른 동일한 블렌드의 굴곡 모듈러스의 측정에서 발견될 수 있다.

대부분의 이들의 바람직한 물성, 및 이들이 조정될 수 있다는 상대적 용이성은 골프공의 성능 프로파일을 최적화하는데 유리하게 사용될 것이다.

골프공에서의 경질 이오노머 조성물의 용도

본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드는 골프공의 커버, 맨틀, 중간층, 코어 및 중심, 또는 단일-편 골프공에 사용하기 위해 당업계에 교시된 수준에서 당업계에 교시된 하나 이상의 재료에 대해 치환하는 것이 유용하다. 골프공 커버용 재료의 예는 미국 특허 제4,274,637호; 동 제4,264,075호; 동 제4,323,247호; 동 제4,337,947호; 동 제4,398,000호; 동 제4,526,375호; 동 제4,567,219호; 동 제4,674,751호; 동 제4,884,814호; 동 제4,911,451호; 동 제4,984,804호; 동 제4,986,545호; 동 제5,000,459호; 동 제5,068,151호; 동 제5,098,105; 동 제5,120,791호; 동 제5,155,157호; 동 제5,197,740호; 동 제5,222,739호; 동 제5,253,871호; 동 제5,298,571호; 동 제5,321,089호; 동 제5,328,959호; 동 제5,330,837호; 동 제5,338,038호; 동 제5,338,610호; 동 제5,359,000호; 동 제5,368,304호; 동 제5,567,772호; 동 제5,757,483호; 동 제5,810,678호; 동 제5,873,796; 동 제5,902,855; 동 제5,971,870; 동 제5,971,871; 동 제5,971,872; 동 제5,973,046; 동 제5,976,443; 동 제6,018,003호; 동 제6,096,830호; 및 PCT 특허 출원 공보 WO 99/48569를 참조한다.

본 발명에 따라 제조된 골프공은 임의의 종래 골프공 재료, 또는 임의의 골프공 커버, 중심, 코어 또는 중간층 재료, 예컨대 셀린® 이오노머 수지, 발라타 고무, 열경화성 또는 열가소성 폴리우레탄 등 대신 본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드를 포함한다.

골프공에 사용하기 위한 본 발명의 열가소성 조성물의 바람직한 실시양태는

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체의 블렌드 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되며; 단, 성분 (ii)가 로진 에스테르로 이루어지는 경우, 성분 (iii)이 반드시 존재한다.

본 발명은

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임); 및

(ii) 로진 약 3 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것인 조성물을 주목한다.

나타낸 바와 같이, 본 발명의 골프공은 성형 가공에 의해 경질 이오노머 블렌드를 포함하는 커버, 맨틀 또는 다른 중간층을 코어 주위에 형성함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 압축 성형에서, 상기 커버 조성물을 예를 들어 약 380 내지 약 450 °F에서 딩플된(dimpled) 골프공 주형에서 코어 주위에 위치하는 평활 반구형 외피로 사출에 의해 형성하고, 예를 들어 200 내지 300 °F에서 1분 내지 10분 동안 압축 성형한 다음 50 내지 70 °F로 1분 내지 10분 동안 냉각시켜, 외피를 함께 융합시킴으로써 일체화된 공을 형성한다. 한 유형의 사출 성형에서, 커버 또는 맨틀 조성물은 골프공-형태의 주형의 중심에 놓인 코어 주위에 일정 시간 동안 약 50 내지 150 °F의 성형 온도에서 직접 사출된다.

단일-편 공, 코어 및 중심은 유사한 사출 성형 방법에 의해 제조될 수 있다.

성형 후, 제조된 골프공은 예컨대 버프연마, 도색 및 도장과 같은 추가의 다양한 가공 단계 거칠 수 있다.

상기 골프공은 종래의 딩플 패턴을 가질 것이며, 폴리우레탄 코팅물로 코팅되거나 외관을 위해 도색될 수 있지만, 이러한 코팅 및(또는) 도색은 골프공의 성능 특성에 영향을 주진 않을 것이다. 그러나, 코팅 및(또는) 도색은 공의 내스커프성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 상기 코팅 및(또는) 도색은 마감되지 않은 공의 내스커프성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 목적에 있어서, 임의의 코팅 및(또는) 도색 및(또는) 도장은 골프공 커버의 일부로 여겨지지 않는다.

단일-편 골프공

본원에 사용된 용어 "단일-편 공"은 열가소성 조성물로부터 성형되고, 즉 엘라스토머성 와인딩, 코어 또는 맨틀을 갖지 않고, 그 안에서 공 전체가 균질의 고품구인 골프공을 의미한다. 상기에 나타난 바와 같이, 단일-편 공은 직접 사출 성형 기술에 의해 또는 압축 성형 기술에 의해 제조된다. 본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드는 이러한 공에 전형적으로 사용되는 기타 재료와 함께 상기 공에 사용됨으로써 본 발명의 골프공을 제조한다. 본 발명의 조성물이 완전한 공을 형성한 단일-편 골프공을 주목한다.

본원에 사용된 용어 "다중-편 공"은 하기 기재되는 2-편, 3-편 및 다층 골프공을 나타낸다.

2-편 골프공

본원에 사용된 용어 "2-편 공"은 코어 및 커버를 포함하는 골프공을 나타낸다. 상기에 나타난 바와 같이, 2-편 공은 먼저 열경화성 또는 열가소성 조성물로부터 코어를 성형하고, 상기 미리형성된 코어를 신축성 편을 이용하여 사출 성형용 공동에 위치시킨 다음, 상기 코어 주위에 커버 재료를 사출 성형함으로써 제조될 수 있다. 다르게는, 커버는 코어 위에 커버 재료를 압축 성형함으로써 제조될 수 있다. 본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드를 이러한 골프공의 코어로 사용하거나 바람직하게는 커버를 사용하여 본 발명의 골프공을 제조할 수 있다.

3-편 골프공

본원에 사용된 용어 "3-편 공"은 중심, 그 중심 주위에 감겨진 종래의 엘라스토머 와인딩 및 커버를 포함하는 골프공을 의미한다. 3-편 골프공은 예를 들어 미국 특허 제4,846,910호에 상술된 바와 같은 공지 기술에 의해 제조된다. 본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드를 이러한 골프공의 커버 및(또는) 중심으로 사용하여 본 발명의 골프공을 제조할 수 있다.

다층 골프공

본원에 사용된 용어 "다층 공"은 코어, 커버, 및 상기 코어와 커버 사이에 하나 이상의 맨틀 또는 중간층을 포함하는 골프공을 의미한다. 상기에 나타난 바와 같이, 상기 다층 공은 코어를 먼저 성형 또는 제조하고, 전형적으로 상기 코어 위에 맨틀(들)을 압축 또는 사출 성형한 다음, 상기 맨틀 위에 커버를 압축 또는 사출 성형함으로써 제조할 수 있다.

상기에 나타난 바와 같이, 다중-편 공의 골프공 코어는 고품이거나 권취형일 수 있다. 고품 코어는 압축 또는 사출 성형 기술을 이용하여 단일편으로 성형될 수 있다. 권취형 코어는 일반적으로 고품의 중심 또는 액체-충전된 풍선형 중심의 주위

에 매우 고탄성 실을 감음으로써 제조된다. 나타낸 바와 같이, 추가의 맨틀 층을 상기 코어 위에 인가하여 다층 공을 제조하였다. 본 발명의 목적에 있어서, 용어 고휘 코어는 고무 밴드 와인딩을 갖지 않는 성형된 코어를 나타낸다. 골프 공 코어 또는 중심은 전형적으로 열경화성 폴리우레탄 또는 열가소성 우레탄 수지를 포함한다.

본원에 기재된 경질 이오노머 블렌드는 본 발명의 다중편 골프공의 고휘 코어, 맨틀, 중간층 또는 커버에 사용될 수 있다.

본 발명의 수행 시에 사용되는 레질리언스 및 압축의 특정 조합은 대부분 원하는 골프공의 유형 (예를 들면, 단일편, 2-편, 3-편 또는 다층), 및 후술하는 바에 따라 제조되는 골프공에 대하여 요구되는 성능의 유형에 따라 좌우될 것이다. 또는, 골프공은 전형적으로 미국 골프 연합(United States Golfing Association, U.S.G.A.)에 의해 설정된 최대 질량 한계 (45.93 그램 이하) 및 최소 크기 한계 (직경 1.680 인치 또는 42.67 mm 이하) 또는 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 일부의 기타 한계에 부합해야 한다. 바람직하게는, 골프공의 밀도가 약 1.128 g/cm^3 이다.

2-편, 3-편 또는 다층 공에서, 충분한 충전제를 골프공의 1종 이상의 구성요소 (즉, 코어, 맨틀, 중간층 및(또는) 커버)에 부가하여 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합하는 수준으로 골프공의 질량을 조정할 수 있다. 상기 기재된 질량 및 크기 규제는 전체로 인식되는 골프공에 대해 부과된다. 이에 따라 골프공의 밀도는 그의 반경에 일치할 필요는 없다. 따라서, 본 발명의 열가소성 조성물을 포함하는 공의 각종 구성요소의 밀도를 충전제(들)로 조정하여, 1.128 g/cm^3 초과 또는 미만의 밀도를 비롯한 값들을 변화시킬 수 있으며, 단, 골프공 전체는 골퍼 관리 당국의 최대 중량 규정을 초과하지 않거나, 또는 최소 직경 규정 이하여야 한다. 충분한 충전제를 본 발명의 조성물에 부가하여 충전된 조성물로부터 형성된 골프공의 질량이 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합되도록 조정된 단일-편 공을 주목한다. 바람직하게는 공의 밀도가 약 1.128 g/cm^3 이도록 충분한 충전제를 사용한다.

기타 분야에서의 경질 이오노머 조성물의 용도

상기에 나타낸 바와 같이, 이오노머 및 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다를 포함하는 본 발명의 열가소성 조성물은 단일-편 골프공 및 다중편 골프공의 커버, 맨틀, 중간층, 코어 및 중심 이외의 광범위한 목적에 유용할 수 있다.

골프공 이외의 목적으로 사용하기 위한 바람직한 실시양태는

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체의 블렌드 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것이다.

적합하고 바람직한 임의의 성분 및 농도 범위는 골프공에 유용한 본 발명의 실시양태에 언급된 상기 기재된 바와 같다.

예를 들어, 본 발명의 조성물은 기타 스포츠 장비 분야, 특히, 골프화 클리트, 골프 클럽의 각종 구성요소, 예컨대 골프 클럽 면판 또는 삽입물, 성형된 골프 클럽 헤드, 클럽 헤드 코팅 또는 케이싱, 및 골프 클럽 헤드의 내부 공동용 충전제 등에 유용할 수 있다.

이러한 조성물은 클럽면에 사용하기 위해 당업계에 교시된 재료, 예컨대 충전제 또는 섬유로 보강된 폴리-이미드, 메틸 (메트)아크릴레이트 공중합체, 탄소-섬유 보강된 폴리카르보네이트, PMMA와 가교가능한 단량체 기재의 재료 및 가교 합성 고무를 대신하여 사용할 수 있다. 이러한 조성물은 우드 클럽 헤드를 함침시키는 데 사용되는 경화된 아크릴계 단량체, 올리고머, 중합체; 클럽 헤드의 고무-유사 탄성 코어; 및 성형된 폴리우레탄 클럽 헤드를 대신 할 수 있다. 이와 같이, 골프 클럽 헤드는 공을 치기에 적합한 전방 타격면 및 타격면 상에 탑재되며 상기 조성물을 포함한 성형품을 포함한 삽입판을 갖는 골프 클럽을 제조할 수 있다. 또한, 상기 골프 클럽 헤드는 금속 본체 및 금속 본체의 전방 타격면을 보호하는 삽입판

(홈을 갖도록 형성된 외부 금속층과 그위에 적층된 상기 조성물로 제조됨)을 포함한다. 뿐만 아니라, 본 발명은 또한 샤프트에 부가된 클럽 헤드를 갖는 샤프트를 보유한 클럽 헤드를 포함하며, 여기서 상기 조성물을 포함하는 구성요소를 갖는 상기 골프 클럽은 상기에 기재되어 있다.

본 발명의 조성물은 또한 신발류 구조의 구성요소, 예컨대 뒷축, 발끝 퍼프 및 안창 및 신발용 클리트인 성형품을 제조하는데 유용할 수 있다. 신발류 구조의 구성요소, 예컨대 뒷축, 발끝 퍼프 및 안창은 신발류 구조물을 위한 외형 지지물을 제공한다. 본원에 사용된 용어 "뒤축"은 신발의 뒤축 부분에 외형 및 구조를 제공하는 강성 곡면의 조각을 의미한다. 본원에 사용된 용어 "발끝 퍼프" (또는 "발끝 박스")는 신발의 발끝 부분에 외형 및 구조를 제공하는 강성 아치형 조각을 의미한다. 본원에 사용된 용어 "안창"은 신발 바닥에 외형 및 구조를 제공하는 강성의 보통 평평한 조각을 의미한다. 이들 구조의 구성요소는 전형적으로 신발의 내부 구조에 도입되며, 착용 및(또는) 외관용 부가 구성요소로 덮인다.

특히 골프 장비 및 신발류를 포함하는 재료 및 분야의 예는 미국 특허 제3,836,153호; 동 제4,326,716호; 동 제4,504,520호; 동 제5,078,398호; 동 제6,146,571호; 유럽 특허 제737,493B호; 프랑스 특허 제2523854A호; 영국 특허 제2132092B호; 일본 특허 제02124182A호; 동 제04144704A호; 동 제04002375A호; 동 제09225076A호; 동 제57203460A호; 동 제59194802A호; 동 제62224382A호; 동 제3302407B호; 동 제92015702B호; WO 2002004694; 및 WO 2002010470를 참조한다.

본 발명의 조성물은 비스포즈 장비 분야, 예컨대 코킹제, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제, 및 코팅에 유용할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물은 장난감, 장식용품, 불활성 물질용 용기에 유용할 수 있다.

특히 본 발명의 하기 실시양태가 중요하다.

1. (i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진 약 3 중량% 내지 약 50 중량%; 또는 로진 에스테르 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 중량% 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것이며; 단, 성분(ii)가 로진 에스테르로 이루어진 경우, 성분 (iii)이 반드시 존재하는 것인 열가소성 조성물.

2. (i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임); 및

(ii) 로진 약 3 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 블렌드 중 모든 성분의 조합된 카르복실산 관능기가 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온으로 적어도 부분적으로 중화된 것인 조성물 1.

3. 비-이오노머성 열가소성 중합체로부터 선택되는 1종 이상의 추가 성분을 추가로 포함하는 조성물 1 또는 2.

4. 상기 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체가 폴리우레탄; 폴리우레아; 폴리아미드; 폴리에스테르; 폴리스티렌; 아크릴성 중합체; 폴리카르보네이트; 코폴리-에테르-에스테르; 코폴리-에테르-아미드; 코폴리-에테르-우레탄; 코폴리-에테르-우레아; 폴리올레핀; 엘라스토머성 폴리올레핀; 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 중합체; 메탈로센-촉매화 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 비닐 아세테이트, 알킬 (메트)아크릴레이트, 일산화탄소 및 에폭시-함유 공단량체와 같은 극성 공단량체와의 에틸렌 공중합체; 말레산 무수물 개질 중합체; 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 기재의 열가소성 엘라스토머 및 유도체로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인 조성물 3.

5. 약 60 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물 1 내지 4.
6. 65 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물 5.
7. 70 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물 6.
8. 60 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 1 내지 4.
9. 65 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 8.
10. 70 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 9.
11. 75 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 10.
12. 80 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 11.
13. 90 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 12.
14. 100 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물 13.
15. 1종 이상의 조성물 1 내지 14를 포함하는 단일-편 골프공.
16. 골프공을 제조하기 위해 사용되는 조성물에 충분한 충전제를 부가하여 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합하는 수준으로 골프공의 질량을 조정한 단일-편 골프공 15.
17. 1종 이상의 조성물 1 내지 14를 필수 성분으로 하는 단일-편 골프공.
18. 커버, 맨틀, 중간층, 코어 및 중심으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 골프공을 형성하는 임의의 구성요소가 1종 이상의 열가소성 조성물 1 내지 14를 포함하는 것인 다중-편 골프공.
19. 골프공을 형성하는 1종 이상의 다른 구성요소가 1종 이상의 조성물 1 내지 14를 포함하고, 1종 이상의 다른 구성요소가 비-이오노머성 열가소성 중합체를 포함하는 것인 골프공 18.
20. 1종 이상의 조성물 1 내지 14를 포함하는 커버를 갖는 골프공 18.
21. 열가소성 또는 열경화성 조성물의 코어, 1종 이상의 열가소성 조성물 1 내지 14를 포함하는 맨틀 또는 중간층, 및 상대적으로 더 연질의 커버를 갖는 골프공 19.
22. 커버가 열경화성 폴리우레탄 또는 열가소성 폴리우레탄 수지를 포함하는 것인 골프공 21.
23. 커버, 맨틀, 임의의 중간층, 코어 및 중심으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 골프공을 형성하는 임의의 구성요소가 1종 이상의 열가소성 조성물 1 내지 14를 필수 성분으로 하는 것인 다중-편 골프공.
24. 골프공의 1종 이상의 구성요소에 충분한 충전제를 부가하여 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합되는 수준으로 골프공의 질량을 조정한 골프공 18.
25. (i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);
(ii) 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다의 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 중량% 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것이며; 임의로는

1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 수지를 추가로 포함하는 열가소성 조성물을 포함하는,

스포츠화 클리트, 골프 클럽 면판 또는 삽입물, 성형된 골프 클럽 헤드, 클럽 헤드 코팅 또는 케이싱, 골프 클럽 헤드의 내부 공동용 충전제, 및 신발류 구조의 구성요소로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형품.

26. 뒤축, 발끝 퍼프 및 안창으로 이루어진 군으로부터 선택되는 신발류 구조의 구성요소인 성형품 25.

27. (i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다의 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것이며; 임의로는

1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 수지를 추가로 포함하는 열가소성 조성물을 포함하는,

코킹제, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제, 또는 코팅.

28. 샤프트에 부가된 클럽 헤드를 갖는 샤프트, 공을 치기에 적합한 전방 타격면을 갖는 클럽 헤드, 및 타격면 상에 탑재되며 성형품 25를 포함하는 삽입판을 갖는 골프 클럽.

29. (i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X는 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%임);

(ii) 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다의 약 3 내지 약 50 중량%; 및 임의로는

(iii) 1종 이상의 유기산 또는 그의 염 약 5 내지 약 50 중량%

를 포함하며; 성분 (ii)와 존재하는 경우 성분 (iii)의 합쳐진 중량%가 총 조성물의 약 3 내지 약 60 중량%이고; 블렌드 중 모든 성분에서 조합된 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것이며; 임의로는

1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 수지를 추가로 포함하고; 홈을 갖도록 형성된 외부 금속 층과 적층되는 열가소성 조성물로 제조되고,

금속 본체, 및 금속 본체의 전면 타격 표면을 보호하는 삽입판을 포함하는 골프 클럽 헤드.

31. 이오노머를 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다와 블렌딩함으로써 이오노머의 경도 및(또는) 강성을 증가시키는 방법.

32. 이오노머를 제공하고, 상기 이오노머를 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다와 블렌딩하여 이오노머 블렌드를 형성하고, 이오노머 블렌드를 코어, 중심, 맨틀, 층, 커버 또는 골프공 전체로 형성함으로써 골프공의 레질리언스 계수를 증가시키는 방법.

33. 이오노머를 제공하고, 상기 이오노머를 로진, 로진 에스테르, 또는 로진과 로진 에스테르 둘다와 블렌딩하여 이오노머 블렌드를 형성하고, 이오노머 블렌드를 코어, 중심, 맨틀, 층, 커버 또는 골프공 전체로 형성함으로써 골프공의 경도 및(또는) 강성을 증가시키는 방법.

추가적인 상술 없이도, 당업자는 상기 설명을 이용하여 본 발명을 충분히 활용할 수 있을 것으로 생각된다. 하기 실시예는 본 발명을 추가적으로 상세히 기재하기 위해 제공된다. 본 발명을 수행하기 위해 현재 계획된 바람직한 형태를 나타내는 이러한 예는 본 발명을 설명하는 것이며 제한하지 않는다.

실시예

분석 프로토콜

용융 지수 (MI)를 190℃에서 2160-그램의 중량을 사용하여 ASTM D-1238, 조건 E에 준하여 측정하였고, MI 값은 g/10 분으로 보고되었다.

쇼어 D 경도를 ASTM D-2240에 준하여 측정하였다. 또한 보고된 니트(neat) 수지 구에 대한 쇼어 D 경도를 측정하였다.

복원 계수 (COR)는 구의 탄성 특성의 측정이며 조성물의 레질리언스 지표, 즉 충격 후 되튀는 능력이다. 직경 크기가 약 1.51 인치인 구를 공기 대포의 포신 내 공기압에 의해 결정되는 고정 속도로 공기 대포로부터 발사시킴으로써 COR을 측정하였다. 상기 구는 검사 수지의 사출 성형된 니트 구 또는 다중편 공일 수 있다. 상기 구는 개시 속도가 측정된 지점으로부터 3 피트떨어져 위치한 강철판을 가격하고, 개시 속도 측정과 동일한 지점에 위치한 속도-모니터링 장치를 통해 되튐다. 복귀 속도를 개시 속도로 나눈 값이 COR이다. 일반적으로 사용되는 개시 속도는 125 피트/s (COR 125)이다.

PGA 압축으로도 알려진 아티 압축은 골프공의 변형에 대한 내성으로 정의되며, 아티 압축 게이지를 이용하여 측정하였다. 아티 압축 게이지는 직경이 1.680 인치인 골프공의 변형에 대한 내성 또는 압축에 대한 내성을 측정하기 위해 고안된 것이다. 하기 예에서는, 직경이 약 1.51 인치인 보다 작은 구를 이용하였다. 따라서, 스페이서 또는 보정심(Shim)을 사용하여 이러한 직경 차이를 보충하였다. 구 직경을 측정한 후, 상이한 두께를 갖는 1개 이상의 보정심을 선택하여 모든 보정심 두께를 포함한 구 직경이 1.680 인치의 0.0025 인치 내이도록 보정하였다.

구 및 보정심의 PGA 압축을 측정한 후, 표준 방법을 이용하여 결과값을 수학적으로 보정하여 이상적인 1.68 인치로부터 구의 두께의 편차를 보충하였다. 구체적으로, 보정심 두께를 포함한 구 직경이 1.680 인치 미만인 경우, 1.680 인치보다 작은 0.001 인치마다 1 압축 단위를 부가하였다. 보정심 두께를 포함한 구 직경이 1.680 인치 초과인 경우, 1.680 인치보다 큰 0.001 인치마다 1 압축 단위를 감하였다.

시판되는 열경화성 폴리부타디엔 코어 위에 커버로서 본 발명의 경질 이오노머 조성물을 갖는 2-편 골프공을, 골프공이 철판과의 충격에 따라 부서질때까지 175 피트/s (53.34 m/s)로 강철판에 반복적으로 발사함으로써 충격 내구성을 측정하였다. 본원에서 보고된 내구성 또는 강철판에 충돌한 횟수는 3개 골프공에 대해 측정된 평균 내구성이다.

사용된 물질

중화되지 않은 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체는 상품명 뉴크렐(Nucel[®])로 아래 듀폰에서 시판된다. 이오노머 기재 수지는 상품명 설린[®]으로 듀폰에서 시판된다. 하기 실시예에서 사용된 이오노머는 용융 지수 (MI)가 약 60인 메타크릴산 15 중량% 또는 19 중량%의 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체로부터 유래된다. 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체는 표준 조건 하에 중화되어 이오노머성 수지를 제공한다. 본 실시예에서 사용된 이오노머성 수지는 하기를 포함한다.

이오노머성 수지 표			
A	E/15% MAA, 47% Li로 중화, MI 2.6	B	E/15% MAA, 52% Li로 중화, MI 1.8
C	E/15% MAA, 59% Na로 중화, MI 0.93	D	E/19% MAA, 37% Na로 중화, MI 2.6

E	E/19% MAA, 36% Zn으로 중화, MI 1.3	F	E/19% MAA, 40% Mg로 중화, MI 1.1
G	E/19% MAA, 45% Li로 중화, MI 1.1		

이오노머성 수지 표를 위한 비교:

E는 에틸렌을 나타내고, MAA는 메타크릴산을 나타내며, MAA의 백분율은 공중합체 중에 존재하는 MAA 중량%를 나타낸다. 중화 수준은 중화된 가용 카르복실산 잔기의 백분율로 주어지고, 중화 양이온의 원소 기호가 열거되어 있다.

로진 염은 상표명 레시날(Resinall™)로 레시날 코퍼레이션(Resinall Corporation, 코네티컷주 스탬포드 소재)에서 시판되고 있다. 사용된 등급은 하기를 포함한다.

로진	
H: 레시날™ 153 (9% ZnO 개질된 로진 레지네이트)	I: 레시날™ 154 (6% ZnO 개질된 로진 레지네이트)

본 발명에 따른 조성물은 베르너 운트 플라이데러의 이축 압출기를 이용하여 이오노머성 수지 및 로진 염 개질제를 용융 블렌딩에 의해 제조하였다. 블렌딩 후, 기계적 특성 검사를 위해 조성물을 적합한 형상으로 압출하였다.

비교예는 이오노머, 또는 로진 개질제가 없는 이오노머 블렌드이며, 이들을 유사한 방식으로 제조 및 압출하였다. 본 발명의 조성물의 실시예에 상응하도록 비교예에 번호를 부여하였다 (예를 들어, 실시예 1 및 4는 비교예 C1/4와 동일한 이오노머 기재 수지를 사용하였으나, 실시예 1 및 4는 또한 상기 나타난 로진도 함유함). 표 1 및 표 2 에서, "--"라는 용어는 성분이 조성물 중에 존재하지 않음을 나타낸다.

특정한 경우에서 달리 명시되지 않는다면, 실시예 및 비교예로서 하기 나타난 조성물에서 각각의 성분들에 대한 소정 백분율은 열가소성 블렌드의 총 중량을 기준으로 중량%를 나타낸다.

실시예 1 내지 13 및 비교예

실시예 1 내지 13으로 제조된 본 발명의 열가소성 조성물을 표 1에서 나타낸다. 기계적 특성 검사를 위해 상기 조성물을 플렉스 바(flex bar)로 사출 성형하였다. 상온(대략 23℃)에서 2주 어닐링 후, 쇼어 D 경도를 측정하였으며 표 1에 나타낸다. 또한 조성물을 사출성형시키고 상온에서 2주 이상 숙성 후 수지 구로 골프공 특성에 대해 검사하였다. 또한 아티 압축 및 니트 구의 복원 계수를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예				니트 수지 구 특성		
	이오노머	이오노머	로진	아티 압축	COR-125	쇼어 D
1	80% A	--	20 % H	162	0.717	66
2	80% B	--	20 % H	160	0.715	66
3	80% C	--	20 % H	157	0.691	65
4	80% A	--	20 % I	157	0.713	65
5	80% B	--	20 % I	158	0.712	66
6	80% C	--	20 % I	158	0.699	65
7	40% A	40% C	20 % H	158	0.714	67
8	40% B	40% C	20 % H	160	0.714	67
9	40% D	40% E	20 % H	167	0.74	70.4
10	40% D	40% F	20 % H	167	0.747	71.2
11	40% D	40% G	20 % H	165	0.749	70.8
12	40% E	40% G	20 % H	169	0.74	70.7
13	40% F	40% G	20 % H	169	0.735	70
C1/4	100% A	--	--	153	0.738	63
C3/6	100% C	--	--	150	0.732	62
C7	50% A	50% C	--	154	0.741	63
C9	50% D	50% E	--	160	0.746	63.2
C10	50% D	50% F	--	159	0.767	65.7
C11	50% D	50% G	--	161	0.768	65.8
C12	50% E	50% G	--	156	0.754	63.7
C13	50% F	50% G	--	160	0.764	66.1
14	40% A	40% C	20% I	157	0.713	64
15	40% B	40% C	20% I	159	0.715	65

표 1에 제시된 데이터는 비-개질 이오노머와 비교해서 본 발명의 로진-개질된 이오노머가 증가된 쇼어 D 경도 및 아티 압축을 나타낸다는 것을 보여준다 (예를 들어, 실시예 1 및 4 대 비교예 C1/4의 비교 참조). 또한, 산 공단량체 함량이 낮은 로진-개질된 이오노머는 산 공단량체 함량이 높은 비-개질된 이오노머에 의해 나타난 것에 필적하거나 초과하는 쇼어 D 값으로 경화될 수 있다 (예를 들어, 실시예 1 및 4 대 비교예 C9의 비교 참조).

실시예 21 내지 28, 31 내지 36 및 비교예

실시예 21 내지 28 및 31 내지 36으로 명명된 본 발명의 열가소성 조성물을 표 2에서 나타낸다. 기계적 특성 검사를 위해 이러한 조성물들을 플렉스 바로 사출 성형시켰다. 상온 (약 23℃)에서 2주 어닐링 후, 쇼어 D 경도 및 굴곡 모듈러스를 측정하였다. 추가적으로, 조성물을 니트 수지 구로 사출 성형시켰으며 상온에서 2주 이상 숙성 후 골프공 특성을 검사하였다. 아티 압축, 쇼어 D 경도 및 니트 구의 복원 계수 또한 표 2에서 나타낸다.

[표 2]

실시예	이오노머	이오노머	로진	재료 특성		니트 수지 구 특성		
				쇼어 D 경도	굴곡 모듈러스 (kpsi)	아티 압축	COR-125	쇼어 D 경도
21	47.5% B	47.5% C	5% H	61	63.7	154	0.728	66
22	45% B	45% C	10% H	62	66.3	157	0.721	67
23	40% B	40% C	20% H	65	77.8	159	0.702	68
24	35% B	35% C	30% H	66	85.4	162	0.684	70
25	47.5% D	47.5% F	5% H	67	81.9	159	0.751	67
26	45% D	45% F	10% H	66	81.6	163	0.741	69
27	40% D	40% F	20% H	68	97.2	161	0.727	71
28	35% D	35% F	30% H	66	99.9	166	0.712	72
C21-24	50% B	50% C	--	63	59.5	150	0.736	64
C25-28	50% D	50% F	--	66	79.5	160	0.756	67
31	80% A	--	20% H	69.5	91.7	160	0.709	69
32	75% A	--	25% H	71.8	96	162	0.700	69
33	40% D	40% F	20% H	71.3	109.7	164	0.729	71
34	37.5% D	37.5% F	25% H	73	117.6	165	0.724	71
35	40% D	40% G	20% H	70.8	111.2	164	0.739	71
36	40% D	40% G	25% H	74	116.9	167	0.731	72
C33/34	50% D	50% F	--	NA	NA	160	0.756	67

표 2에 제시된 데이터는 비-개질 이오노머와 비교해서 본 발명의 로진-개질된 이오노머가 증가된 쇼어 D 경도 및(또는) 굴곡 모듈러스를 나타낸다는 것을 보여준다 (예를 들어, 실시예 21 및 24 대 비교예 C21-24의 비교 참조). 또한, 산 공단량체 함량이 낮은 로진-개질된 이오노머는 산 공단량체 함량이 높은 비-개질된 이오노머에 의해 나타난 것에 필적하거나 초과하는 쇼어 D 값으로 경화될 수 있다 (예를 들어, 실시예 24 대 비교예 C25-28의 비교 참조).

표 2에서 데이터는 또한 경질 이오노머 블렌드가 약 60 내지 약 120의 굴곡 모듈러스를 나타낸다는 것을 제시한다.

게다가, 표 3에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 특정 경질 이오노머 블렌드는 약 1 내지 약 3 범위의 용융 지수를 나타내어, 본 발명이 상대적으로 보다 경질이거나 강성인 재료에 대해 더욱 바람직한 가공 조건을 선택하는 가능성을 제공한다는 것을 나타낸다.

[표 3]

실시예	이오노머	이오노머	로진	용융지수
31	80% A	--	20% H	2.3
32	75 % A	--	25% H	2.2
33	40% D	40% F	20% H	1.3
34	37.5% D	37.5% F	25% H	1.3
35	40% D	40% G	20% H	1.1
36	40% D	40% G	25% H	1.1

실시예 37 내지 42 및 비교예

동일한 종래 열경화성 폴리부타디엔 코어 위에 실시예 31 내지 36, C33/34 및 C21-24의 조성물 (표 4에 명시됨)을 각각 사출 성형하여 2-편 공을 제조함으로써 실시예 37 내지 42 및 비교예 C39 및 C43을 제조하였다.

[표 4]

실시예	커버 조성물 (표 2로부터)	아티 압축	COR-125	쇼어 D 경도	충격 내구성
37	31	92	0.781	68	6.4
38	32	98	0.784	69	10.6
39	33	105	0.800	70	13.4
40	34	103	0.790	70	12.4
C39	C33/34	102	0.791	67	36
41	35	103	0.793	71	10.2
42	36	107	0.793	71	10.0
C43	C21-24	94	0.779	65	26.2

이러한 결과는 본 발명의 보다 강성의 조성물 (예를 들어, 실시예 33)로 덮인 2-편 공 (예를 들어, 실시예 39)이 보다 탄력 있는 조성물 (예를 들어, 비교예 C33)로 덮인 동일한 열경화성 코어로 구성된 2-편 공 (예를 들어, 비교예 C39)에 의해 나타난 것보다 큰 COR을 나타낸다는 것을 증명한다. 따라서, 비록 실시예 33이 비교예 C33보다 낮은 COR을 갖지만 (표 2에서 보고된 니트 수지 구로서 검사하였을 때), 1-편 공에서 열경화성 코어의 커버로 사용될 때 향상된 레질리언스를 제공한다.

실시예 43 내지 48

실시예 43 내지 48로서 제조된 본 발명의 경질 이오노머 조성물을 표 5에 나타낸다. 기계적 특성 검사를 위해 상기 조성물을 플렉스 바로 사출 성형시켰다. 상온(대략 23℃)에서 2주 어닐링 후, 쇼어 D 경도 및 굴곡 모듈러스를 하기 기재된 것과 같이 측정하였고 표 5에서 나타낸다.

[표 5]

실시예	이오노머	이오노머	로진	용융지수	경도, 쇼어 D	굴곡 모듈러스 ksi
43	37.5% D	37.5% F	25% P	13.9	73	81
44	37.5% D	37.5% F	25% R	12.6	74	117
45	37.5% D	37.5% F	25% S	9.5	68	81
46	37.5% D	37.5% F	25% V	7.5	75	135
47	37.5% D	37.5% F	25% VN	0.6	74	93
48	37.5% D	37.5% F	25% J	1.6	74	76

표 5에서의 로진에 대한 약어:

P: 폴리-페일(Poly-Pale™), 이스트만으로부터 구입가능한 부분 이량체화된 로진.

R: 다이머렉스(Dymerex™), 이스트만으로부터 구입가능한 이량체화된 로진.

S: 스테이벨라이트(Staybelite™) A, 이스트만으로부터 구입가능한 부분 수소화된 로진.

V: 빈솔(Vinsol™), 이스트만으로부터 구입가능한 부분 이량체화된 로진.

VN: 빈솔 NVX, 이스트만으로부터 구입가능한 빈솔™의 나트륨 염.

J: 레시날™ 130, 레시날로부터 구입가능.

표 5의 데이터는 로진 유형이 로진-이오노머 블렌드의 물성에서 매우 유의한 효과를 갖는다는 것을 증명한다. 예를 들어, 로진의 선택에 있어서만 상이하고 나머지는 동일한 블렌드의 용융 지수는 10 배 이상 변화하였다. 유사하게, 이러한 계열에서 굴곡 모듈러스 간의 가장 큰 변화는 약 2배이다.

본 발명의 열가소성 조성물의 성질을 수지 선택을 통해 계획적으로 조정할 수 있다는 것도 명백해진다. 예를 들어, 굴곡 모듈러스와 경도의 비율은 수지 선택에 따라서만 2배 변한다.

실시예 49 내지 50

실시예 49 및 50에서 제조된 본 발명의 경질 이오노머 조성물을 표 6에서 나타낸다. 기계적인 특성 검사를 위해 상기 조성물을 플렉스 바로 사출 성형시켰다. 상온에서(약 23℃) 2주 어닐링 후, 쇼어 D 경도 및 굴곡 모듈러스를 측정하였으며 표 7에서 나타낸다.

[표 6]

실시예	이오노머	유기산 염	Mg(OH)2	실시예	MI
49	48% F	31.04 % Ca 스테아레이트	0.96% Mg(OH)2	20% H	0.42
50	42% F	27.16 % Ca 스테아레이트	0.84% Mg(OH)2	30% H	0.47

[표 7]

실시예	플라크 쇼어 D 경도	굴곡 모듈러스 kspi
49	65	42
50	66	40

표 7에서 데이터는 유기산 염을 포함하지 않는 유사예와 비교하였을 때 (예를 들어, 실시예 10 및 비교예 C25-28) 본 발명의 열가소성 블렌드에 유기산 염을 첨가하는 것이 측정된 모든 물성의 수치적 감소를 유발한다는 것을 증명한다.

본 발명이 특정 특수성을 가짐이 상기 기재되고 예시되었으므로, 하기 청구항은 제한되지 않으며 하기 청구항 및 이들의 등가물의 요소에 적합한 범주를 제공함이 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_3 내지 C_8 α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X의 양은 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y의 양은 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%이고, 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것임); 및

(ii) 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다

를 포함하며; 단, 성분 (ii)가 로진 에스테르로 이루어진 경우, (iii) 1종 이상의 유기산, 1종 이상의 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 추가로 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분 (ii)가 로진을 필수 성분으로 하는 것인 열가소성 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 1종 이상의 유기산, 1종 이상의 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 4.

제1항, 제2항 및 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체를 추가로 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체가 폴리우레탄; 폴리우레아; 폴리아미드; 폴리에스테르; 폴리스티렌; 아크릴성 중합체; 폴리카르보네이트; 코폴리-에테르-에스테르; 코폴리-에테르-아미드; 코폴리-에테르-우레

탄; 코폴리-에테르-우레아; 폴리올레핀; 엘라스토머성 폴리올레핀; 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 중합체; 메탈로센-촉매 화 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 극성 공단량체와의 에틸렌 공중합체; 말레산 무수물 개질 중합체; 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 기재의 열가소성 엘라스토머 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 열가소성 중합체.

청구항 6.

제1항에 있어서, 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다가 약 3 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하고, 1종 이상의 유기산, 1종 이상의 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다가 존재하는 경우, 로진, 로진 유도체, 유기산 및 유기산 염의 블렌드가 3 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재하는 열가소성 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 약 60 이상의 쇼어(Shore) D 경도를 나타내는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 65 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 70 이상의 쇼어 D 경도를 나타내는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 60 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스(flex modulus)를 나타내는 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 75 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 80 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 90 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 100 kpsi 이상의 굴곡 모듈러스를 나타내는 조성물.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 조성물을 포함하는 단일-편(one-piece) 골프공.

청구항 16.

제15항에 있어서, 골프공을 제조하기 위해 사용되는 조성물에 충분한 충전제를 부가하여 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합하는 수준으로 골프공의 중량을 조정한 단일-편 골프공.

청구항 17.

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 조성물을 필수 성분으로 하는 단일-편 골프공.

청구항 18.

커버, 맨틀, 하나 이상의 중간층, 코어 및 중심으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 골프공을 형성하는 1종 이상의 구성요소 또는 구성요소들이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 조성물을 포함하는 것인 다중-편(multi-piece) 골프공.

청구항 19.

제18항에 있어서, 커버, 맨틀, 하나 이상의 중간층, 코어 및 중심으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다른 구성요소가 비-이오노머성 열가소성 중합체를 포함하는 것인 다중-편 골프공.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 코어가 열가소성 또는 열경화성 조성물을 포함하고, 상기 구성요소가 맨틀 또는 하나 이상의 중간층이고, 상기 커버가 맨틀 또는 하나 이상의 중간층보다 상대적으로 더 연질인 것인 다중-편 골프공.

청구항 21.

제20항에 있어서, 커버가 열경화성 폴리우레탄 또는 열가소성 폴리우레탄 수지를 포함하는 것인 다중-편 골프공.

청구항 22.

커버, 맨틀, 하나 이상의 중간층, 코어 및 중심으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 골프공을 형성하는 임의의 구성요소가 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 조성물을 필수 성분으로 하는 것인 다중-편 골프공.

청구항 23.

제18항에 있어서, 골프공의 1종 이상의 구성요소에 충분한 충전제를 부가하여 골퍼 관리 당국에 의해 설정된 한계에 부합되는 수준으로 골프공의 중량을 조정한 다중-편 골프공.

청구항 24.

이오노머를 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다와 블렌딩하여 이오노머의 경도 및(또는) 강성을 증가시키는 방법.

청구항 25.

이오노머를 제공하고, 상기 이오노머를 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다와 블렌딩하여 이오노머 블렌드를 형성하고, 상기 이오노머 블렌드를 코어, 중심, 맨틀, 층, 커버 또는 골프공 전체로 형성함으로써 골프공의 레질리언스(resilience) 계수를 증가시키는 방법.

청구항 26.

이오노머를 제공하고, 상기 이오노머를 로진, 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다와 블렌딩하여 이오노머 블렌드를 형성하고, 상기 이오노머 블렌드를 코어, 중심, 맨틀, 층, 커버 또는 골프공 전체로 형성함으로써 골프공의 경도 및(또는) 강성을 증가시키는 방법.

청구항 27.

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X의 양은 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y의 양은 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%이고, 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것임); 및

(ii) 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다

를 포함하는 열가소성 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 28.

제27항에 있어서, 조성물이 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체를 추가로 포함하는 것인 성형품.

청구항 29.

제28항에 있어서, 상기 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체가 폴리우레탄; 폴리우레아; 폴리아미드; 폴리에스테르; 폴리스티렌; 아크릴성 중합체; 폴리카르보네이트; 코폴리-에테르-에스테르; 코폴리-에테르-아미드; 코폴리-에테르-우레탄; 코폴리-에테르-우레아; 폴리올레핀; 엘라스토머성 폴리올레핀; 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 중합체; 메탈로센-촉매화 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 극성 공단량체와의 에틸렌 공중합체; 말레산 무수물 개질 중합체; 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 기재의 열가소성 엘라스토머 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 성형품.

청구항 30.

제27항에 있어서, 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다가 약 3 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는 성형품.

청구항 31.

제27항에 있어서, 1종 이상의 유기산, 1종 이상의 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 추가로 포함하는 성형품

청구항 32.

제31항에 있어서, 로진, 로진 유도체, 유기산 및 유기산 염의 블렌드가 3 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재하는 성형품.

청구항 33.

제27항에 있어서, 스포츠화 클리트, 골프 클럽 면판 또는 삽입물, 골프 클럽 헤드, 골프 클럽 헤드 코팅 또는 케이싱, 골프 클럽 헤드의 내부 공동용 충전제 및 신발류 구조의 구성요소로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형품.

청구항 34.

제27항에 있어서, 뒤축, 발끝 퍼프 및 안창으로 이루어진 군으로부터 선택되는 신발류 구조의 구성요소인 성형품.

청구항 35.

샤프트에 부가된 클럽 헤드를 갖는 샤프트, 금속 본체를 갖는 클럽 헤드, 공을 치기에 적합한 전방 타격면 및 타격면 상에 탑재되며 제27항에 따른 성형품을 포함하는 삽입판을 갖는 골프 클럽.

청구항 36.

성형품이 홈을 포함하는 외부 금속층과 적층되는 것인 제35항에 따른 골프 클럽 헤드.

청구항 37.

(i) 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C₃ 내지 C₈ α,β-에틸렌계 불포화 카르복실산이고, Y는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로부터 선택되는 연화 공단량체이며, 여기서 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 여기서 X의 양은 E/X/Y 공중합체의 약 2 내지 약 30 중량%이고, Y의 양은 E/X/Y 공중합체의 0 내지 약 40 중량%이고, 카르복실산 관능기는 1종 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 것임); 및

(ii) 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다

를 포함하는 열가소성 조성물을 포함하는 코킹재(caulking material), 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제, 또는 코팅.

청구항 38.

제37항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체를 추가로 포함하는 것인 코킹재, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제 또는 코팅.

청구항 39.

제38항에 있어서, 상기 1종 이상의 비-이오노머성 열가소성 중합체가 폴리우레탄; 폴리우레아; 폴리아미드; 폴리에스테르; 폴리스티렌; 아크릴성 중합체; 폴리카르보네이트; 코폴리-에테르-에스테르; 코폴리-에테르-아미드; 코폴리-에테르-우레탄; 코폴리-에테르-우레아; 폴리올레핀; 엘라스토머성 폴리올레핀; 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 중합체; 메탈로센-촉매화 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 극성 공단량체와의 에틸렌 공중합체; 말레산 무수물 개질 중합체; 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 기재의 열가소성 엘라스토머 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 코킹재, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제 또는 코팅.

청구항 40.

제37항에 있어서, 1종 이상의 로진, 1종 이상의 로진 유도체, 또는 로진과 로진 유도체 둘다가 약 3 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는 코킹재, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제 또는 코팅.

청구항 41.

제37항에 있어서, 열가소성 조성물이 1종 이상의 유기산, 1종 이상의 유기산 염, 또는 유기산과 유기산 염 둘다를 추가로 포함하는 것인 코킹재, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제 또는 코팅.

청구항 42.

제41항에 있어서, 로진, 로진 유도체, 유기산 및 유기산 염의 블렌드가 3 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재하는 것인 코킹재, 밀봉제, 시멘트 및 아스팔트용 개질제 또는 코팅.