

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-223874

(P2006-223874A)

(43) 公開日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 3 B 37/00 (2006.01)	A 6 3 B 37/00	L
A 6 3 B 37/08 (2006.01)	A 6 3 B 37/08	

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L 外国語出願 (全 135 頁)

(21) 出願番号	特願2006-41763 (P2006-41763)	(71) 出願人	390023593
(22) 出願日	平成18年2月20日 (2006.2.20)		アクシュネット カンパニー
(31) 優先権主張番号	11/061338		ACUSHNET COMPANY
(32) 優先日	平成17年2月18日 (2005.2.18)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
(33) 優先権主張国	米国 (US)		2719 フェアヘイヴン ブリッジ ス
			トリート 333
		(74) 代理人	100086531
			弁理士 澤田 俊夫
		(74) 代理人	100093241
			弁理士 宮田 正昭
		(74) 代理人	100101801
			弁理士 山田 英治

最終頁に続く

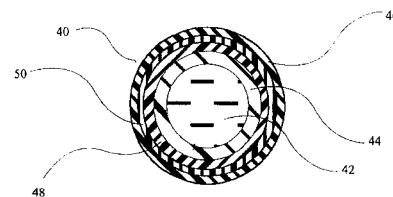
(54) 【発明の名称】 センターほど遅くカバーほど速い速度勾配を有する多層ゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 センター、カバー層、およびそれらの間の少なくとも1つの中間層を具備する多層ゴルフボールにおいて、飛距離やコントロール性、スピン性能を競技者の様々なスイングスピードに適合させる。

【解決手段】 センター、カバー層、およびそれらの間の少なくとも1つの中間層を具備する多層ゴルフボールにおいて、ボールの各層の反発係数の勾配をセンターから最も外側の層に向かって低から高になるよう構成する。具体的には、所定の層まで構成したボールの反発係数が更に外側に一層加えたボールの反発係数より少なくとも0.003だけ小さくなるように構成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

センター、カバー層およびこれらセンターおよびカバーの間の少なくとも 2 つの中間層を具備する多層ゴルフボールにおいて、

当該ゴルフボールの各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.003 だけ小さく、

上記サブアセンブリは少なくともセンターを有することを特徴とする多層ゴルフボール。

【請求項 2】

10

各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.005 だけ小さい請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 3】

各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.010 だけ小さい請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 4】

上記中間層は 8 またはそれ未満の数だけある請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 5】

20

上記センターの反発係数の値は 0.800 未満である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 6】

上記センターの反発係数の値は 0.780 未満である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 7】

上記センターおよび第 1 の中間層により表されるサブアセンブリの総反発係数の値は少なくとも 0.780 である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 8】

上記センターおよび第 1 の中間層により表されるサブアセンブリの総反発係数の値は少なくとも 0.790 である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

30

【請求項 9】

上記センター、第 1 の中間層および第 2 の中間層により表されるサブアセンブリの総反発係数の値は少なくとも 0.790 である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 10】

上記センター、第 1 の中間層および第 2 の中間層により表されるサブアセンブリの総反発係数の値は少なくとも 0.800 である請求項 6 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 11】

上記ゴルフボールの総反発係数の値が少なくとも 0.800 である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

40

【請求項 12】

上記ゴルフボールの総反発係数の値が少なくとも 0.805 である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 13】

1 のサブアセンブリからつぎに大きいサブアセンブリへの反発係数の変化が、当該つぎに大きいサブアセンブリの厚さ当たりで、少なくとも 1000 分の 1 インチあたり約 0.00010 未満である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 14】

反発係数の上記変化が 1000 分の 1 インチあたり約 0.00020 未満である請求項 13 記載の多層ゴルフボール。

50

【請求項 15】

反発係数の上記変化が 1000 分の 1 インチあたり約 0.00030 未満である請求項 14 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 16】

上記センターは液体充填コアであり、上記液体は空気、水溶液、ゲル、発泡体、ワックス、ホットメルト、食塩水、コーンシロップ、グリコール、水、グリコール水混合物、石油ベースのオイル、植物ベースのオイル、動物ベースのオイル、コロイド懸濁液、水ゼラチンゲル、ヒドロゲル、水セルロースゲル、スチレンブタジエンスチレングムからなるゲル、パラフィンオイル、ナフタリンオイルおよびこれらの組み合わせからなるグループから選択される請求項 15 記載の多層ゴルフボール。

10

【請求項 17】

上記センターは、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ尿素、高度に中和されたポリマー、シリコーン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、および、これらのブレンドからなるグループから選択される材料を有する請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 18】

上記中間層は、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ尿素、高度に中和されたポリマー、シリコーン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、および、これらのブレンドからなるグループから選択される材料を有する請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

20

【請求項 19】

上記カバー層は、ポリマーの酸基、適切なカチオン源、および有機酸またはその塩の反応から生成された、高度に中和されたポリマーを有し、

上記適切なカチオン源の量は、上記酸基を最少で 80% 中和するにたるものである請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 20】

上記適切なカチオン源の量は、上記酸基を最少で 90% 中和するにたるものである請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 21】

上記適切なカチオン源の量は、上記酸基を約 100% 中和するにたるものであり、

30

上記適切なカチオン源は、マグネシウム、ナトリウム、亜鉛、リチウム、カリウム、およびカルシウムからなるグループから選択され、

上記有機酸またはその塩は、オレイン酸、オレイン酸の塩、ステアリン酸、ステアリン酸の塩、ベヘン酸、ベヘン酸の塩、およびこれらの組み合わせからなるグループから選択される請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 22】

上記カバー層は、ポリブタジエン、シス-トランス変換触媒、フリーラジカル源、架橋剤およびフィラーの反応生成物混合物である請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

【請求項 23】

センター、カバー層およびこれらセンターおよびカバーの間の 1 の中間層を具備する多層ゴルフボールにおいて、

40

当該ゴルフボールの各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.015 だけ小さく、

上記サブアセンブリは少なくともセンターを有することを特徴とする多層ゴルフボール。

【請求項 24】

各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.018 だけ小さい請求項 1 記載の多層ゴルフボール。

50

【請求項 25】

各サブアセンブリの総反発係数の値が、当該サブアセンブリにつぎの外側の層を加えたものの総反発係数の値より、少なくとも、0.020だけ小さい請求項1記載の多層ゴルフボール。

【請求項 26】

1のサブアセンブリからつぎに大きいサブアセンブリへの反発係数の変化が、当該つぎに大きいサブアセンブリの厚さ当たりで、少なくとも1000分の1インチあたり約0.00020未満である請求項23記載の多層ゴルフボール。

【請求項 27】

反発係数の上記変化が1000分の1インチあたり約0.00030未満である請求項26記載の多層ゴルフボール。 10

【請求項 28】

反発係数の上記変化が1000分の1インチあたり約0.00040未満である請求項27記載の多層ゴルフボール。

【請求項 29】

上記センターは流体を含む請求項1記載の多層ゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、遅いセンターから速いカバーへと発展する反発係数(Coefficient of Restitution)の勾配を有する多層ゴルフボールに関する。 20

【背景技術】

【0002】

2層ゴルフボールは典型的にはシングルソリッドコアにカバーを被覆して形成される。一般的に、この種のボールは、耐久性に富み、最大飛距離をもたらすことから、趣味としてプレーを楽しむゴルファーに最も人気がある。典型的には、ソリッドコアはジアクリル酸亜鉛および/または同様の架橋剤により架橋されたポリブタジエンから製造される。カバー材料は、アイオノマー例えばDuPont社から商業的に購入できるSURLYN(商標)またはExxon社から商業的に購入できるIOTEK(商標)として知られている1または複数の材料の、堅牢で、耐切断性のあるブレンドである。 30

【0003】

多層ゴルフボールは複数のコア層、複数の中間層、および/または複数のカバー層を有しても良い。これらは、通常の2層ボールの好ましくないいくつかの特徴、例えば、硬い感じやコントロールの難しさを、好ましい性質、例えば、初速度や距離の増加を維持しつつ克服する傾向にある。さらに、糸巻ボールと類似した「クリックとフィーリング」を具備することが望まれる。

【0004】

さらに、ゴルフボールのスピンレートは、競技者の熟練度に応じてコントロール全体に悪影響を与える。低スピンレートは、飛距離を改善させるが、グリーンへのアプローチショット等の短いショットで停止させるのを困難にする。高スピンレートは、かなり熟練した競技者にとっては、ゴルフボールのコントロールを最大化させるが、ドライブ距離に悪影響を与える。スピンレートとゴルフボールの競技者特性とを調製するために、付加的な層、例えば、中間層、外側コア層、および内側コア層をソリッドコアゴルフボールに加えてボールの競技特性を改善させる。 40

【0005】

特許文献は多くの多層ゴルフボールを開示している。米国特許出願第10/773906号は本出願人の出願であり、ここに参照して組み入れるが、所定のスピンプロフィールを表す改良多層ゴルフボールに関するものである。このボールでは、全体として堅固な熱硬化性ポリブタジエン製外側コアで、比較的柔らかく低圧縮の内側コアを包んでいる。内側コアの硬度は外側コアの硬度よりも小さく、その比重は外側コアの比重以下である。内 50

側コアおよび外側コアを調製して組み合わせたコア全体の圧縮が約 50 より大きくなるようにする。

【0006】

米国特許出願第 09 / 853252 号は本出願人の出願であり、ここに参照して組み入れるが、3 層またはそれ以上の層のゴルフボールに関するものである。ここで、層は内側カバー層、外側カバー層、および中間カバー層である。外側カバー層は反応性液体材料から成る配合物を有し、カバー層の厚さは組み合わせると約 0.125 インチである。このようにして準備したゴルフボールは、通常のゴルフボールに較べて、反発係数 (「COR」) が実質的に等価が大きく、圧縮または曲げ弾性率が減少している。このようにして製造されたゴルフボールの COR は典型的には約 0.7 より大きく、Atti 圧縮は約 40

10

【0007】

米国特許出願第 10 / 279506 号は本出願人の出願であり、ここに参照して組み入れるが、内側コア、外側コアおよびカバーからなるゴルフボールに関するものである。ゴルフボールの少なくとも 1 つの層は、低圧縮、高 COR の材料で製造され、低変形性、高圧縮層で保持されている。このように製造されたゴルフボールは、高インパクト速度でも低インパクト速度でも COR が大きくなり、またグリーンサイドのプレイをうまく制御するために低圧縮になっている。

【0008】

米国特許第 6645089 号、米国特許出願公開第 2002 / 0019268 号および同第 2002 / 0042308 号は 6 層コアのゴルフボールに関するものである。各層の弾性係数は、センターから最外コア層に向けて大きくなっていく。

20

【0009】

米国特許第 6419595 号は、シングルコアおよび 4 つのカバー層を具備するゴルフボールに関するものである。最も内側のカバー層の硬度は 60 ショア D より小さく、つぎのカバー層の硬度は 45 ショア D より大きく、最も外側のカバー層の硬度は 3 番めのカバー層よりも硬い。

【0010】

ただし、センターからカバーへと大きくなる速度勾配を持たせてボールを競技者のスイング速度に適合させるゴルフボールが依然として望まれている。

30

【発明の開示】

【0011】

この発明は、コア、カバー、および、これらコアおよびカバーの間に配された少なくとも 1 つの中間層を有するゴルフボールに向けられている。このボールの中間層の枚数に制約はないが、典型的には 1 から 8 であり、ボールの各層の反発係数はそれぞれ異なっている。反発係数の勾配は、センターから最も外側の層に向かって、低から高となっている。すなわち、初速度の勾配がセンターからカバー層に向かって、低速から高速となっている。

【0012】

この発明の目的に関して、センターは最も内側のコア層であり、任意の外側のコア層は中間層と考える。

40

【0013】

この発明によれば、センターの COR 値は 0.800 未満であり、好ましくは、0.780 未満である。センターおよび第 1 の中間層を組み合わせた COR 値は少なくとも 0.500 であり、好ましくは、少なくとも、0.750 である。センター、第 1 の中間層および第 2 の中間層を組み合わせた COR 値は少なくとも 0.700 であり、好ましくは、少なくとも、0.760 である。ゴルフボール全体の組み合わせ COR 値は少なくとも 0.800 であり、好ましくは、0.805 である。

【0014】

この発明の他の側面によれば、4 層またはそれ以上の層を具備するゴルフボールについ

50

ては、サブアッセンブリの組み合わせC O R値は、当該サブアッセンブリに外側層を組み合わせた組み合わせC O R値より0.003だけ小さく、好ましくは、0.005だけ小さく、より好ましくは0.010だけ小さい。3層のゴルフボールについては、内側の2層の組み合わせC O R値は、すべての3層のC O R値より少なくとも0.015だけ小さく、より好ましくは0.018だけ小さく、最も好ましくは0.020だけ小さい。

【0015】

この発明の異なる側面によれば、1のサブアッセンブリから径方向につぎに大きいサブアッセンブリに対するC O Rの変化が、径方向につぎに大きなアッセンブリの厚さ当たりで、標準化されている。4層またはそれ以上の層を具備するゴルフボールについては、サブアッセンブリの標準化された組み合わせC O Rは、当該サブアッセンブリにつぎの外側層を加えたものの標準化組み合わせC O Rより1000分の1インチあたり0.00010だけ小さく、好ましくは、1000分の1インチあたり0.00020だけ小さく、より好ましくは1000分の1インチあたり0.00030だけ小さい。3層のゴルフボールについては、標準化C O Rは1000分の1インチあたり0.00020であり、好ましくは1000分の1インチあたり0.00030であり、より好ましくは1000分の1インチあたり0.00040である。

【0016】

この発明の他の側面によれば、各層の材料は、個別に、すなわち、サブアッセンブリと独立して、その下側の層と同じかまたは大きな反発係数を有する。

【0017】

多層ゴルフボールのセンターは任意の熱可塑性および/または熱硬化性ポリマーを有して良く、これには、それに限定されないが、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ尿素、高度に中和したポリマー、シリコン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、またはこれらのブレンド、メタローセンまたは他のシングルサイト触媒ポリマー、スチレンブロックコポリマー、アイオノマー、熱可塑性エラストマー、フルオロポリマー、スチレンブタジエンゴム、天然または合成ゴム、ブチルまたはハロブチル(halobutyl)ゴム、またはこれらのブレンドが含まれる。

【0018】

中間層はポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ尿素、高度に中和したポリマー、シリコン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、またはこれらのブレンドを有して良い。

【0019】

カバー層は、ポリマーの酸基、カチオンの適切なソース、および有機酸またはその塩の間の反応により製造された高度に中和されたポリマーを含んでよく、中和の程度は少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは100%である。カチオンの適切なソースは、マグネシウム、ナトリウム、亜鉛、リチウム、燐およびカルシウムから選ばれ、有機酸またはその塩はオレイン酸、オレイン酸塩、ステアリン酸、ステアリン酸塩、ベヘン酸、ベヘン酸塩、またはこれらの混合物である。カバー層は、ポリブタジエン、シス-トランス触媒、遊離基ソース、架橋剤、およびフィラーを含む反応混合物の生成物であってよい。

【0020】

カバーまたはコア層は、ポリブタジエンのようなジエンゴム、ペロキサイド開始剤、字アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛のような不飽和架橋剤、オプシオンとしてのシス-トランス触媒、およびフィラーを含む反応混合物の生成物であってよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

この発明は、コア、カバー、および、これらコアおよびカバーの間に配された少なくとも1つの中間層を有するゴルフボールに向けられている。ここでは、ゴルフボールアッセ

10

20

30

40

50

ンブリは少なくともセンターを有し、さらに1または複数の外側コアまたは中間層および外側カバーを含んでよい。任意の層のサブアセンブリは、当該層にその下側の内側層すべてを加えたものを指す。センター、中間層およびカバー層は異なるCORを有するように構築され、各サブアセンブリは、CORの勾配がセンターほど遅くカバーほど速くなるように構築される。

【0022】

図1において、多層ゴルフボール(40)は、コアすなわちセンター(42)、カバー層(46)、および中間層(44、48および50)を有している。第1のサブアセンブリはコア(42)である。第2のサブアセンブリはコア(42)および第1の中間層(44)の組み合わせである。以下同様である。

10

【0023】

センターのCORはボールの他の部分より遅い。各サブアセンブリのCORはその下のサブアセンブリより速いが、弾性率(modulus)が大きい必要はない。好ましくは、外側カバー層の弾性率は小さいが、弾力性(resilience)が大きい。1実施例では、センターは第1の中間層に密封された液体であり、外側層は高度に中和されたポリマーまたは熱硬化性ブタジエン調合物であり、これはハロゲン化有機硫黄化合物を含む。

【0024】

中間層は、マントル層、外側コア層、または内側カバー層であってよい。多層ゴルフボールは好ましくは全体で3~10の層を有し、より好ましくは3~6の層を有するが、層の数に制約はない。したがって、少なくとも1つの中間層があり、約8枚の中間層があってもよく、好ましくは約4枚の中間層がある。第1の中間層はセンターに最も近い。第2の中間層はつぎの中間層であり第1の中間層の外側の層である。

20

【0025】

反発係数(「COR」)は、ボールおよび比較的大きな物質の間の衝突の測度である。CORを測定する通常の1手法は、ゴルフボールまたはゴルフボールサブアセンブリ、空気砲、および静止垂直スチール板を用いる。スチール板は、約100ポンドすなわち約45kgの衝突表面荷重を与える。一对の弾道光スクリーンが空気砲およびスチール板の間に間隔を置いて配置される。ボールは空気砲からスチール板へと50ft/secから180ft/secのテスト測度の範囲に渡って発射される。とくに指摘されない限り、この出願で与えられるCORデータは125ft/secの測度で計測される。ボールがスチール板へと移動するときに、ボールが各光スクリーンを駆動して各光スクリーンで時間が測定される。これにより、入射時間間隔はボールの入射測度に比例する。ボールはスチール板に衝突して跳ね返り光スクリーンを通り、光スクリーンが光スクリーンの間を移動するのに要する時間を再度測定する。これにより、出射移動時間間隔はボールの出射測度に比例する。CORは出射移動時間感覚に入射移動時間間隔に対する比として計算される。

30

【0026】

上述のとおり、各サブアセンブリの初速度は、カバー方向のつぎに大きいサブアセンブリより小さいかまたはほとんど等しい。センターのCOR(COR_c)はすべての他のサブアセンブリより遅い。センターと第1の中間層のサブアセンブリのCOR(COR_{c1})は、センターのCOR(COR_c)より速いか、ほとんど等しい。同様に、センターのCOR(COR_c)はすべての他のサブアセンブリより遅い。センターと第1の中間層と第2の中間層のサブアセンブリのCOR(COR_{c2})は、センターと第1の中間層のCORより速いか、ほとんど等しい。

40

【0027】

125ft/secの場合、センターのCOR(COR_c)は0.800未満であり、好ましくは0.780未満である。センターと第1の中間層の組み合わせCOR(COR_{c1})は、センターのCOR(COR_c)より大きい。COR_{c1}は少なくとも0.780であり、好ましくは少なくとも0.790である。センターと第1の中間層と第2の中

50

間層の組み合わせ $COR(COR_{C2})$ はセンターと第1の中間層の組み合わせ $COR(COR_{C1})$ より速い。 COR_{C2} は少なくとも0.790であり、好ましくは少なくとも0.800である。4以上の層を具備するゴルフボールについては、各サブアッセンブリの COR 値は、カバー層に向かって次に大きなサブアッセンブリより約0.003だけ小さく、好ましくは、約0.005だけ小さく、より好ましくは約0.010だけ小さい。3層のゴルフボールについては、各サブアッセンブリの COR は、つぎに大きなサブアッセンブリより少なくとも約0.015だけ小さく、より好ましくは約0.018だけ小さく、最も好ましくは約0.020だけ小さい。

【0028】

この結果、多層ゴルフボールの初速度すなわち COR の勾配はセンターほど遅く、カバーほど速いものとなる。センターからカバーへの初速度の勾配はつぎのように表される。

$$V_C \quad V_{C1} \quad V_{C2} \quad V_{C3} \quad V_{C4} \quad V_{C5} \dots$$

【0029】

ボールが4層以上の層を具備するときには、 COR 勾配はつぎのように表される。

$$COR_C \quad COR_{C1} - 0.003; COR_{C1} \quad COR_{C2} - 0.003; COR_{C2} \quad COR_{C3} - 0.003 \dots$$

【0030】

ボールが3層を具備するときには、 COR 勾配はつぎのように表される。

$$COR_C \quad COR_{C1} - 0.015; COR_{C1} \quad COR_{C2} - 0.015$$

【0031】

他の実施例では、速度勾配は径方向の層厚当たりで標準化されて、「標準化 COR 」が、1のサブアッセンブリから径方向につぎに大きいサブアッセンブリに対する COR の変化を、当該つぎのサブアッセンブリの厚さで割ったものと定義される。ここで、報告される値は1000分の1インチ当たりの COR 変化として定義される。4層またはそれ以上の層を具備するゴルフボールについては、標準化 COR は、少なくとも0.00010であり、好ましくは0.00020であり、より好ましくは0.00030である。3層のゴルフボールについては、標準化 COR は少なくとも0.00020であり、好ましくは少なくとも0.00030であり、より好ましくは少なくとも0.00040である。

【0032】

1実施例では、ゴルフボールは、約0.820未満の COR で初速度がUSGA制約に合致するように構成される。

【0033】

他の実施例においては、各層は、単独で、その下の層の材料と同じかそれ以上の反発係数を有する。材料の COR は、0.25インチから1.68インチの間の、好ましくは、1.00インチから1.62インチの間の、より好ましくは、1.30インチから1.60インチの間の当該材料で成型された球の COR として定義され、上述のようにして COR が試験される。材料の COR はまたプラーク、ボタンまたはスラブ状の材料について例えばベイショア弾性、タンジェントデルタのように試験できる。これは動的機械解析により行う。反発係数の測定手法は、本出願人の出願に係る米国特許出願第10/914289号に記載されており、参照してここに組み入れる。125ft/secで、この発明にしたがって上述のように定義した COR 値では、材料の反発係数は、約0.500から約0.990の間であってよく、好ましくは約0.700から約0.900の間であってよく、より好ましくは約0.750から約0.850の間であってよい。層(センター、外側コア、中間層、内側または外側カバー等)を形成するために用いる材料の COR は、標準の球の COR に対して「外挿」すなわち標準化され、上述したように、複合サブアッセンブリに用いたのと同じ式を「材料 COR 」に用いる。例えば、1.500インチの4層ボール構造のソリッド球がセンター用、外側コア用、内側カバー用、他の中間層用、および外側カバー用の材料をそれぞれ用いて成型される。それらの COR の関係は、「内側コアの COR 」<「次の層の COR 」<「さらに次の層の COR 」<「外側カバーの COR 」というようなものである。

【 0 0 3 4 】

圧縮は、ゴルフボールの設計で重要なファクターをなす。例えば、センターおよび中間層の圧縮は、ボールのドライブ時のスピンレートおよびフィーリングを左右する。いくつかの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/偏向の測定、および実効弾性係数が含まれる。詳細は、Jeff Dalton、Compression by Any Other Name、Science and Golf IV、Proceedings of the World Scientific Congress of Golf (Eric Thain ed. Routledge、2002) (以下、「J. Dalton」)を参照されたい。Atti圧縮を、Riehle (コア)、Riehle (ボール)、100 kg 偏向、130 - 10 kg 偏向または実効弾性係数に変換するには「J. Dalton」に示された式を用いて行うことができる。同様に、この発明のゴルフボールは、弾性係数、硬度または圧縮の個々の展開に制約されない。ボールのディンプル面のコートまたはペイント層はここで検討する構造の部分または層とは考えない。米国特許第6746345号、同第6736737号、同6723008号、同6702695号および同6652392号の開示される「接着層」も同様に構造または層とは考えない。ここでは、一般に0.002"以下のいずれの層も構造の部分または層とは考えない。

【 0 0 3 5 】

多層ゴルフボールのセンターは流体 (ガスまたは液体) 充填コアを含んで良く、これは特許出願10/670514号および米国特許第6632147号に開示されており、参照してここに組み入れる。比重に応じて適宜にセンターに利用できる適切な流体は、空気、他の気体、水溶液、液体、ゲル、発泡体、ホットメルト、他の流体材料およびこれらの組み合わせを含む。適切な液体の例は、水中の塩、コーンシロップ、水および、コーンシロップ中の塩、グリコール、水またはオイルである。液体は、さらに、ペースト、コロイド懸濁液を含み、これはクレイ、パライト、水、または他の液体、または、水/グリコール混合物中の塩のようなものである。適切なゲルの例は、水ゼラチンゲル、ヒドロゲル、水/メチルセルロースゲル、コポリマーを基材とする材料から成るゲルであり、これは例えばスチレン-ブタジエン-スチレンゴムおよびパラフィンまたはナフタリンオイルである。適切なメルトの例は、ワックスおよびホットメルトである。ホットメルトは、通常の室温程度では、固体で温度が上昇すると液体になる材料である。融解温度が高いことが好ましい。なぜならば、内側コア、外側コアおよびカバーを成型するときに、液体コアが高温度に熱せられるからである。代替的には、液体は選択反応性液体系であってよく、これは結合して固体を形成する。適切な反応性液体は、シリケートゲル、寒天ゲル、過酸化物硬化ポリエステル樹脂、二部分エポキシ樹脂系、過酸化物硬化液体ポリブタジエンゴム配合物、反応性ポリウレタン、シリコンおよびポリエステルである。さらに、適切な流体は、低比重の液体、例えば、石油、植物性または動物性オイル、メタノール、エタノール、アンモニア等、または高比重の液体、例えば、グリセリン、および炭化テトラクロライドを含む。

【 0 0 3 6 】

センターは熱硬化性または熱可塑性材料、例えば、ポリウレタン、ポリ尿素、部分的にまたは十分に中和されたアイオノマー、熱硬化性ポリジエンゴム、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、エチレンプロピレンゴム、天然ゴム、バラタ、ブチルゴム、ホロブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、または任意のスチレンブロックコポリマー、例えば、スチレンエチレンブタジエンスチレンゴム等、メタローセンまたは他のシングルサイト触媒ポリオレフィン、ポリウレタンコポリマー、例えばシリコンを伴うものであり、上述のCORの基準を満たす範囲で採用できる。

【 0 0 3 7 】

上述の材料に加えて、この発明の範囲内の組成物は、1または複数のポリマーを組み入れて良い。この発明に使用して最適な付加的なポリマーの例は、これに限定されないが、

10

20

30

40

50

つぎのようなものである。すなわち、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、合成ゴム、熱可塑性加硫物、コポリマー性アイオノマー、ターポリマー性アイオノマー、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、コポリマー性ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマー、ポリアリーレート、ポリアクリレート、ポリフェニレンエーテル、衝突改質ポリフェニレンエーテル、高衝突ポリスチレン、フタル酸ジアリルポリマー、メタローセン触媒ポリマースチレン - アクリロニトリル (S A N) (オレフィン改質 S A N および アクリロニトリル - スチレン - アクリロニトリルを含む)、スチレン - マレイン酸無水物 (S / M A) ポリマー、スチレンコポリマー、官能性スチレンコポリマー、官能性スチレンターポリマー、スチレンターポリマー、セルロースポリマー、液晶ポリマー (L C P)、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー (E P D M)、エチレン - ビニルアセテートコポリマー (E V A)、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレンビニルアセテート、ポリ尿素、およびポリシロキサンまたはこれら種のメタローセン触媒ポリマーである。この発明の範囲内の組成物の付加的な材料として用いて好適なポリアミドは、つぎのようにして取得された樹脂を含む。(1)として、(a)ジカルボン酸例えば蔞酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、または1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を(b)ジアミン例えばエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、またはデカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルアミンまたはm-キシリレンジアミンで宿重合する。(2)として、環状ラクタム例えばイブシロンカプロラクタム、またはオメガラウロラクタムを開環重合する。(3)として、アミノカルボン酸例えば6-アミノカプロン酸、9-アミノカプロン酸、11-アミノカプロン酸または12-アミノカプロン酸を宿重合する。または、(4)として、環状ラクタムをジカルボン酸およびジアミンで共重合する。適切なポリアミドの具体的な例は、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、コポリマーナイロン、ナイロンM X D 6およびナイロン46である。

【0038】

この発明の範囲の組成物の付加的な材料として用いて好適な他の好ましい材料は、韓国のS K C h e m i c a l s社から商標名「S K Y P E L」で販売されているポリエステルエラストマー、または日本のK u r a r a y社から商標名「S E P T O N」で販売され、また英国のC h e s t e rのK r a t o n P o l y m e r s G r o u p社から「K R A T O N」で販売されているジブロックまたはトリブロックコポリマーである。上に上げたすべての材料はこの発明の範囲内で準備されたボール層の品質をかなり向上させる。

【0039】

アイオノマーも、この発明の範囲内の組成物にブレンドして好適なものである。適切なアイオノマーポリマーは(すなわちコポリマー、またはターポリマー型のアイオノマー)は - オレフィン / 不飽和 - d カルボン酸コポリマー型のアイオノマー樹脂またはターポリマー樹脂を含む。コポリマーアイオノマーは、 - オレフィンおよび3 ~ 8 個の炭素原子を有する , - 不飽和カルボン酸のコポリマー中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して取得する。適切な - オレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、および1 - ヘキセンである。適切な不飽和カルボン酸の例はアクリル、メタクリル、エタクリル、 - クロロアクリル、クロトン、マレイン、フマル、およびイタコン酸である。コポリマーアイオノマーの酸含量や中和の程度は種々であり、中和は上述した一価または二価のカチオンにより行われる。

【0040】

ターポリマーアイオノマーは、 - オレフィン、3 ~ 8 個の炭素原子を有する , - 不飽和カルボン酸および2 ~ 22 個の炭素原子を有する , - 不飽和カルボン酸塩のコポリマー中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して取得する。適切な - オレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、および1 - ヘキセンである。適切な不飽和カルボン酸の例はアクリル、メタクリル、エタクリル、 - クロロアクリル、クロトン、マレイン、フマル、およびイタコン酸である。ターポリマーアイオノマー

の酸含量や中和の程度は種々であり、中和は上述した一価または二価のカチオンにより行われる。適切なアイオノマー樹脂の例は、ウィルミントンのデュポン (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE) の商品名「SURLYN」として又はテキサスのアーピングのエクソン (Exxon) の IOTЕКとして製造されているものを含む。

【0041】

シリコーン材料も、この発明の範囲の組成物中にブレンドして好適なものである。これらは、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、またはポリマーであり、付加的な強化フィラーを伴っても伴わなくても良い。適切な1のタイプのシリコーン材料は、それら分子中に少なくとも2個の炭素原子を含むアルケン基を組みこむことができる。アルケン基の例はこれに限定されないがビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニルおよびデセニルを含む。アルケン価は、シリコーン構造のどの位置に配置されても良く、これには、構造の1または双方の末端が含まれる。このコンポーネントの残りの(すなわち非アルケンの)シリコーン結合有機基は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素基から独立して選択され、これは脂肪族の不飽和を含まない。これらの例は、それに限定されないが：アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシル；シクロアルキル基、例えば、シクロヘキシルおよびシクロヘプチル；アリール基例えばフェニル、トリル、およびキシリル；アラルキル基例えばベンジルおよびフェネチル；およびハロゲン化アルキル基例えば3, 3, 3-トリフルオロプロピルおよびクロロメチルである。この発明に用いて好適な他のタイプのシリコーン材料は、脂肪族の不飽和を伴わない炭化水素基を具備するものである。この発明の組成物を製造するのに使用して好適な具体的な例は、つぎのものである。トリメチルシロキシ-末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルヘキセニルシロキサンコポリマー；ジメチルヘキセニルシロキシ-末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルヘキセニルシロキサンコポリマー；トリメチルシロキシ-末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；トリメチルシロキシ-末端ブロック化メチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ-末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ-末端ブロック化メチルフェニルシロキサン；ジメチルビニルシロキシ-末端ブロック化メチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；および上述のコポリマーである。ただし、少なくとも1つの末端基がジメチルヒドロキシシロキシである。この発明の範囲の組成物に使用して好適な商業上入手可能なシリコーンは、ミシガン州ミッドランドのDow Corning社の「Silastic」、ニューヨーク州ウォーターフォードのGE Silicones社の「Blensil」、およびミシガン州アドリアンのWacker Silicones社の「Elastosil」がある。

【0042】

他のタイプのコポリマーもこの発明の範囲の組成物に付加することができる。エポキシモノマーを含み、また、この発明の範囲内で使用して好適な例は、ポリブタジエンブロックがエポキシ基を含む、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、ポリイソブレンブロックがエポキシを含む、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマーであり。これらエポキシ官能性コポリマーの商業的に入手可能な例は、日本国大阪のDaicel Chemical Industries社から販売されているESBS A1005、ESBS A1010、ESBS A1020、ESBS AT018、およびESBS AT019である。

【0043】

遅いコア用の好ましい実施例はポリブタジエン、SBR、ほとんどないジアクリル酸亜鉛(0-10部)、オプションとしてのジメチルアクリレート、または非亜鉛塩不飽和モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート(Sartomer社販売のSR-350)、過酸化物開始剤を含む。コアの他の調合は、本出願人の出願に係る米国特

許出願第 10 / 845721 号に開示されており、参照してここに組み入れる。代替的には、非過酸化物の硫黄による硫化調合を採用しても良い。これは例えば米国特許出願第 10 / 772689 号に開示されている。ここに参照して組み入れる。

【0044】

コアの径は約 0.100 インチから約 1.64 インチであり、好ましくは、約 1.00 インチから約 1.62 インチである。典型的なコアの径は、0.25 インチから 1.625 インチで、0.05 インチずつ大きくなる。慣用的なコアのサイズは、0.050 インチ、1.00 インチ、1.10 インチ、1.20 インチ、1.30 インチ、1.40 インチ、1.45 インチ、1.50 インチ、1.55 インチ、1.57 インチ、1.58 インチ、1.59 インチ、および、1.60 インチである。すなわち、コアのサイズに任意の 1 または複数の中間層を加えたものが、上述コアサイズと同一のサイズおよびサイズの範囲内にある。

10

【0045】

コア用の適切な他の材料は、これに限定されないがつぎのようなものである。

【0046】

(1) ポリウレタン、例えば、ポリオールとジイソシアネートまたはポリイソシアネートから準備され、米国特許第 5334673 号、同第 6506851 号および米国特許出願第 10 / 194059 号に開示されているもの。

(2) ポリ尿素、例えば、米国特許第 5484870 号および米国特許出願第 10 / 228311 号に開示されているもの。

20

(3) ウレタンまたは尿素セグメントを含む、ポリウレタン - 尿素ハイブリッド、ブレンドまたはコポリマー。

【0047】

多層ゴルフボールのコアは、好ましくは、少なくとも 1 つのポリイソシアネートと少なくとも 1 つの硬化剤との反応生成物を含むポリウレタンを有する。硬化剤は例えば 1 または複数のジアミン、1 または複数のポリオール、またはこれらの組み合わせを含んでよい。ポリイソシアネートは 1 または複数のポリオールと組み合わせてプレポリマーを形成しても良い。これは、上述の少なくとも 1 つの硬化剤と組み合わせられる。このように、ここで説明されるポリオールは、ポリウレタン材料の 1 または双方の要素として適切である。すなわち、プレポリマーおよび硬化剤の一部として使用して好適である。

30

【0048】

ゴルフボールのセンターおよび任意の層は高度に中和されたポリマー（「HN P」）から製造できる。HN P の酸部分は、典型的にはエチレンを塩基にしたアイオノマーであり、好ましくは約 70 % より多く、より好ましくは約 90 % より多く、最も好ましくは少なくとも約 100 % 中和されている。HN P も第 2 のポリマー成分とブレンドすることができ、この成分を、酸基を含む場合は、従来法に従って、本発明の有機脂肪酸（organic fatty acids）によって、又は両者によって中和することができる。第 2 のポリマー成分は、部分的に又は完全に中和されていてもよく、好ましくはアイオノマーコポリマー及びアイオノマーターポリマー、アイオノマー前駆体、熱可塑性物、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンゴム、パラタ、メタローセンで触媒したポリマー（グラフト化したもの及びグラフト化していないもの）、単一サイトポリマー、高結晶性酸ポリマー、カチオン性アイオノマー、等を含む。HN P ポリマーの材料硬度は、典型的には、約 20 および約 80 ショア D の間であり、曲げ弾性率は約 3,000 psi および約 200,000 の間である。

40

【0049】

この発明の 1 実施例では、HN P は、アイオノマーおよび/またはその酸先駆体であり、これは、好ましくは完全にまたは部分的に有機酸コポリマーまたはその塩により中和されている。酸コポリマーは好ましくは - オレフィン、例えばエチレン、 C_{3-8} 、
- エチレン不飽和カルボン酸、例えばアクリルまたはメタクリル酸コポリマーである。

50

【0050】

酸コポリマーをE/X/Yコポリマーと記載することができ、ここでEはエチレン、Xは、
 - エチレン系不飽和カルボン酸、かつYは柔軟化モノマーである。好ましい態
 様では、Xはアクリル酸又はメタクリル酸であり、YはC₁ - 8 アルキルアクリレート又
 はメタクリレートエステルである。Xは好ましくはポリマーの約1 ~ 約35重量%、より
 好ましくはポリマーの約5 ~ 約30重量%、最も好ましくはポリマーの約10 ~ 約20重
 量%の量で存在する。Yは好ましくはポリマーの約0 ~ 約50重量%、より好ましくはポ
 リマーの約5 ~ 約25重量%、最も好ましくはポリマーの約10 ~ 約20重量%の量で存
 在する。

【0051】

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

【0052】

アイオノマーは、典型的には、金属カチオン例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、
 マグネシウム、カルシウムまたは亜鉛により中和される。十分な有機酸または有機酸の塩
 を、適切な塩基とともに、酸コポリマーまたはアイオノマーに添加することにより、アイ
 オノマーが、加工性を損なうことなく、金属カチオンに対してよりかなり多くのレベルま
 で中和される。好ましくは、酸部分は約80%以上中和され、好ましくは90 - 100%
 中和され、最も好ましくは100%中和される。ただし、加工性を損なわない。これは、
 , - エチレン系不飽和カルボン酸コポリマーを例えば有機酸または有機酸の塩とも
 にメルトブレンドし、その後、十分な量のカチオン源を添加してすべての酸部分(酸コポ
 リマーおよび有機酸の酸部分を含む)の中和レベルを90%を越えて(好ましくは100
 %を越えて)増大させることにより達成される。

【0053】

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

【0054】

この発明のアイオノマーは、また、金属カチオンで部分的に中和されても良い。酸コポ
 リマーの酸部分は、カチオン、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム
 、カルシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛、アルミニウムまたはこれらの混合物により、約

10

20

30

40

50

1 から約 100%、好ましくは、少なくとも約 40 から約 100%、より好ましくは、少なくとも約 90 から約 100% 中和され、アイオノマーを生成する。

【0055】

この発明の酸コポリマーは、「直接」酸コポリマー、すべてのモノマーを同時に付加して重合させたコポリマー、または、既存のポリマーに酸含有モノマーをグラフト化させることにより、準備して良い。

【0056】

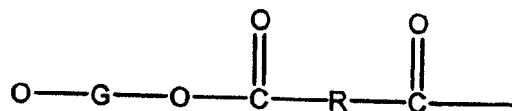
熱可塑性ポリマー成分、例えば、コポリエーテルエステル、コポリエステルエステル、コポリエーテルアミド、エラストマーポリオレフィン、スチレンジエンブロックコポリマーおよびそれらの水素化誘導体、コポリエステルアミド、熱可塑性ポリウレタン、例えばコポリポリエーテルウレタン、コポリエステルウレタン、コポリ尿素ウレタン、コポリ尿素ウレタニア、エポキシ塩基のポリウレタン、ポリカプロラクトン塩基のポリウレタン、ポリ尿素、およびポリカーボネート塩基のポリウレタンフィラー、および他の成分（含まれるのであれば）を酸部分を中和する前、途中、その後に、熱可塑性ポリウレタンにブレンドしてもよい。

10

【0057】

コポリエーテルエステルは、複数の反復長鎖ユニットおよび単鎖ユニットを有し、これがエステル結合により頭尾結合されており、長鎖ユニットはつぎの式で表され、

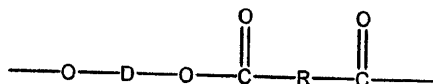
【化 1】



20

単鎖ユニットはつぎの式で表される。

【化 2】



30

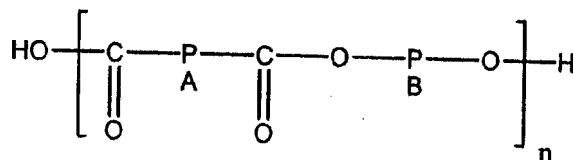
ここで、G は、約 400 - 8000 の分子量で炭素の酸素に対する比が 2.0 - 4.3 のポリ（アルキレンオキシド）グリコールから末端ヒドロキシル基を除去したのちに残っている二価のラジカルであり；R は、約 250 未満の分子量のジオールからヒドロキシル基を除去したのちに残っている二価のラジカルであり；単鎖エステルユニットの量が上記コポリエーテルエステルの約 15 - 95 重量%であるとする。好ましい、コポリエーテルエステルポリマーは、ポリエーテルセグメントがテトラヒドロフランの重合により得られ、ポリエステルセグメントがテトラメチレングリコールおよびフタル酸の重合により得られたものである。この発明では、エーテル：エステルのモル比は 90：10 から 10：80 に変化して良く、好ましくは 80：20 から 60：40 である。ショア D 硬度は 70 未満であり、好ましくは約 40 未満である。

40

【0058】

ポリエーテルアミドは、堅固なポリアミドセグメントおよび柔軟なポリエーテルセグメントの線形で規則的な鎖からなり、これはつぎの一般式で表される。

【化 3】



50

ここで P A は、4 - 20 個の炭素原子を有する鎖制約脂肪族カルボン二酸の存在下で、4 から 14 個の炭素原子を含む炭化水素基を有するラクタムまたはアミノ酸から、または、脂肪族 C₆ - C₈ ジアミンから生成された線形の飽和脂肪族ポリアミドシーケンスであり；このポリアミドは 300 から 15000 の平均分子量を有し；P B は、線形または分岐脂肪族ポリオキシアルキレングリコール、それらの混合物、またはそれらから誘導したコポリエーテルから生成したポリオキシアルキレンシーケンスであり、このポリオキシアルキレングリコールは 6000 以下の分子量を有し；n は、ポリエーテルアミドコポリマーの本来の粘度が約 0.6 から約 2.05 になるために十分な繰り返しユニットの数である。これらポリエーテルアミドを準備するために、ジカルボン酸ポリアミド、鎖端にある C O O H 基を、鎖端でヒドロキシル化されたポリオキシアルキレングリコールで、一般式 T i (O R)_x のテトラ - アルキルオルトチタンのような触媒の下で、反応させるステップを行う。ここで、R は、1 から 24 個の炭素原子を具備する線形分岐脂肪族炭化水素基である。ここでも、より多くのポリエーテルユニットをコポリエーテルアミドに組みこめばそれだけポリマーが柔らかくなる。エーテル：アミドの比は上述のエーテルの場合と同様であり、ショア D 硬度も同様である。

10

【0059】

エラストマーポリオレフィン、エチレンおよびより高次の主たるオレフィン例えばプロピレン、ヘキセン、オクテンおよびオプシオンとしての 1, 4 - ヘキサジエンおよびノまたはエチリデン、ノルボルネン、またはノルボルナジエンからなるポリマーである。エラストマーポリオレフィン、オプシオンとして無水マレイン酸、エポキシ、ヒドロキシ、アミン、カルボン酸、スルホン酸、またはチオール基で官能化されてもよい。

20

【0060】

熱可塑性ポリウレタンは、線形な、または鎖分岐されたポリマーであり硬質なブロックとソフトなエラストマーブロックとから構成される。これらは、柔らかなヒドロキシ末端のエラストマーポリエーテルまたはポリエステルをジイソシアネート、例えばメチレンジイソシアネート（「MDI」）、p - フェニレンジイソシアネート（「PPDI」）、またはトルエンジイソシアネート（「TDI」）で反応させて製造される。これらはグリコール、第二ジアミン、二酸、またはアミノアルコールにより鎖拡張できる。イソシアネートおよびアルコールの反応生成物は、ウレタンと呼ばれ、これらブロックは比較的硬く、高融解である。これら高融解ブロックがポリウレタンの熱可塑性の原因である。

30

【0061】

ブロックスチレンジエンコポリマーおよびその水素化誘導体はポリスチレンユニットとポリジエンユニットからなる。これらは、OH、NH₂、エポキシ、C O O H および無水物基のような部分により官能化されてもよい。ポリジエンユニットは、ポリブタジエン、ポリイソプレンまたはこれらのコポリマーから誘導される。コポリマーの場合、ポリオレフィンを水素化して飽和したゴム状のバックボーンセグメントを形成することが可能である。これら材料は、通常、S B S、S I S または S E B S 熱可塑性エラストマーと呼ばれ、無水マレイン酸により官能化できる。

【0062】

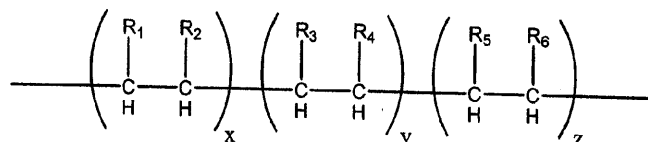
グラフト化メタローセン触媒ポリマーも、この発明の H N P とブレンドして好適なものである。グラフト化メタローセン触媒ポリマーは、通常、金属カチオンで中和されるが、有機酸またはその塩および適切な塩基により部分的にまたは完全に中和されてもよい。この発明のゴルフボールに有益なグラフト化メタローセン触媒ポリマーは、例えば、米国特許第 5703166 号、同 5824746 号、同 5981658 号、および同第 6025442 号に開示されているものであり、参照してこれを組み入れるが、これは、実験的な量の範囲で、DuPont 社から S U R L Y N（商標） N M O 525D、S U R L Y N（商標） N M O 524D および S U R L Y N（商標） N M O 499D として入手でき、これらは F U S A B O N D（商標）ファミリとして以前知られており、また、非グラフト化メタローセン触媒ポリマーをポスト重合反応させて所望の 1 または複数の側基を具備するグラフト化メタローセン触媒ポリマーを実現しても良い。この発明に用いるた

40

50

めに官能基をグラフト化できるメタローセン触媒ポリマーの例は、これに限定されないが、エチレンのホモポリマーおよびエチレンおよび第二オレフィン、好ましくは、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンおよびノルボルネンのコポリマーである。一般的に、この発明は、少なくとも1つのグラフト化メタローセン触媒ポリマーまたはポリマーブレンドを有する少なくとも1つの層を有するゴルフボールに関しており、ここで、グラフト化メタローセン触媒ポリマーは、つぎの式を有するメタローセン触媒ポリマーに官能基をグラフト化させて生成される。

【化4】



10

ただし、 R_1 は水素、分岐または直鎖アルキル例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、およびオクチル、カルボサイクリックまたは芳香族； R_2 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； R_3 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； R_4 は H 、 $C_n H_{2n+1}$ （ただし $n = 1 \sim 18$ ）、およびフェニルからなるグループから選択され、 R_4 中の0から5個の水素が置換体 $COOH$ 、 SO_3H 、 NH_2 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 SH 、シリコン、低次のアルキルエステルおよび低次のアルキルエーテルにより置換することができ、ただし、 R_3 および R_4 は二環のリングを形成できるものとし； R_5 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； R_6 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； x 、 y および z は各コモノマーの相対パーセントである。 x は、約1から約99パーセントの範囲であってよく、より好ましくは、約10から約70パーセントの範囲で良く、最も好ましくは約10から約50パーセントの範囲であって良い。 y は、99から1パーセントであってよく、好ましくは、90から30パーセントであってよく、最も好ましくは、90から50パーセントであってよい。 z は、約0から約49パーセントの範囲でよい。当業者は、酸部分が上述のポリマー中の配位子として働く場合には、上述のとおり有機脂肪酸により100%まで中和できることを理解するであろう。

20

30

【0063】

メタローセン触媒コポリマーまたはターポリマーはランダムまたはブロックであってよく、またイソタクティック、シンジオタクティック、またはアタクティックであってよい。イソタクティック、シンジオタクティック、またはアタクティックのポリマーを形成する側基を選択して、樹脂を形成する、種々のポリマー鎖の間の相互作用を決定して、ゴルフボールカバー、センター、または中間層に用いられる樹脂の最終的な特性を制御する。当業者には明らかなように、メタローセン触媒ランダムまたはブロックコポリマーまたはターポリマーから生成され、この発明に有益なグラフト化メタローセン触媒ポリマーも、ランダムまたはブロックのコポリマーまたはターポリマーであり、メタローセン触媒ポリマーのバックボーンと同一の立体規則性 (t a c t i c i t y) を有する。

40

【0064】

ここでは、用語「フレーズ分岐または直鎖アルキル」は、任意の置換または非置換の非環式の炭素含有化合物を意味する。アルキル基の例は、低次のアルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソ-プロピル、 n -ブチル、イソ-ブチル、または t -ブチル；高次のアルキル、例えば、オクチル、ノニル、デシル等；および低次のアルキレン、例えば、エチレン、プロピレン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、ノルボルネン、ノネン、デセン等である。

【0065】

さらに、このようなアルキル基は、1または複数の水素が官能基により置換された種々の置換体を含んでも良い。官能基は、これに限定されないが、ヒドロキシル、アミノ、カ

50

ルボキシル、スルホンアミド、エステル、燐酸塩、チオール、ニトロ、シラン、およびハロゲン（フッ素、塩素、臭素および要素）であるが、多くを語る必要はないであろう。

【0066】

ここで、用語「置換または非置換カルボサイクリック」は、環式の炭素含有化合物を意味し、これには、とくに限定するものではないが、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロペプチル等がある。このような環式基は、1または複数の水素が官能基により置換された種々の置換体を含んでも良い。官能基は、上述のものを含み、また、1 - 28個の炭素原子の低次のアルキル基を含む。この発明の環式基は、ヘテロ原子を含んでも良い。

【0067】

上述のとおり、 R_1 および R_2 は、アルキル、カルボサイクリックまたはアリール基、例えば、1 - シクロヘキシルプロピル、ベンジルシクロヘキシルメチル、2 - シクロヘキシルプロピル、2, 2 - メチルシクロヘキシルプロピル、2, 2 - メチルフェニルプロピル、および 2, 2 - メチルフェニルブチルの任意の組み合わせも表す。

【0068】

この発明に有益な非グラフト化メタローセン触媒ポリマーは、AFFINITY（商標）ポリオレフィンプラスチックの商標名およびENGAGE（商標）ポリオレフィンエラストマーの商標名でそれぞれDow Chemical社およびDuPont-Dow社から商業的に入手できる。他の商業的に入手可能なメタローセン触媒ポリマーも利用できる。例えば、Exxon社から商業的に入手可能なEXACT（商標）、およびDow社から商業的に入手可能なINSIGHT（商標）である。EXACTおよびINSIGHT系列のポリマーはメタローセン触媒技術を利用することに起因する新しい流体力学的な特性や他の特性を有する。メタローセン触媒ポリマーは、マサチューセッツ州、ハイアニスのSentinel Products社から、圧縮性形容の発泡シートとして容易に入手できる。

【0069】

この発明に有益なモノマーは、これに限定されないが、官能基として、スルホン酸、スルホン酸誘導体、例えば、クロロスルホン酸、ビニルエーテル、第一、第二および第三アミン、モノカルボン酸、ジカルボン酸、部分的または完全にエステル誘導されたモノカルボン酸およびジカルボン酸、ジカルボン酸の無水物、およびジカルボン酸の環式イミドを有するおれフィンモノマーである。

【0070】

さらに、メタローセン触媒ポリマーは、スルホン化、カルボキシル化またはアミンまたはヒドロキシ基の付加により、官能化されてもよい。スルホン化、カルボキシル化またはヒドロキシ基の付加により、官能化されたメタローセン触媒ポリマーは、塩基と反応させてアニオンアイオノマーに変換できる。同様に、アミンの付加により官能化されたメタローセン触媒ポリマーは、アルキルハロゲン化物、酸または酸誘導体と反応させてカチオンアニオンアイオノマーに変換できる。

【0071】

最も好ましいモノマーは、マレイン酸無水物であり、これは、一旦、ポスト重合反応によりメタローセン触媒ポリマーに結合され、さらに反応させて、他の側基または官能基を含むグラフト化メタローセン触媒ポリマーを形成することができる。例えば、水と反応させて、無水物をジカルボン酸に変換し；アンモニア、アルキルまたは芳香族アミンと反応させてアミドを生成し；アルコールと反応させてエステルを生成し；塩基と反応させてアニオンアイオノマーを生成する。

【0072】

この発明のHNIPは、シングルサイトおよびメタローセン触媒と、これから生成したポリマーとをブレンドしてもよい。ここで、「シングルサイト触媒」は、米国特許第6150462号に開示されるようなものであり、参照してここに組み入れるが、これは、重合サイトのステアリックおよび電子的な特性に影響を与えて二次的な重合種の生成を阻む補助的な配位子を含む触媒を指す。用語「メタローセン触媒」は、補助的な配位子が置換ま

10

20

30

40

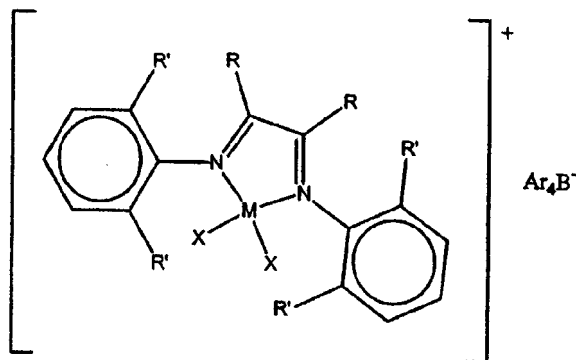
50

たは非置換シクロペンタジエニル基を含むシングルサイト触媒であり、用語「非メタローセン触媒」はメタローセン触媒以外のシングルサイト触媒を指す。

【 0 0 7 3 】

非メタローセン触媒は、これに限定されないが、以下のものである。まず、Brookhart触媒であり、つぎの構造式を有する。

【 化 5 】



10

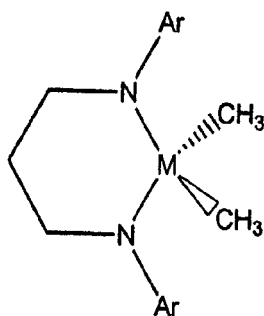
ここでMはニッケルまたはパラジウムであり；RおよびR'は独立な水素、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビル；Arは(CF₃)₂C₆H₃であり、Xはアルキル、メチル、水素化物、またはハロゲン化物である。

20

【 0 0 7 4 】

つぎに、McConville触媒であり次の構造式を有する。

【 化 6 】



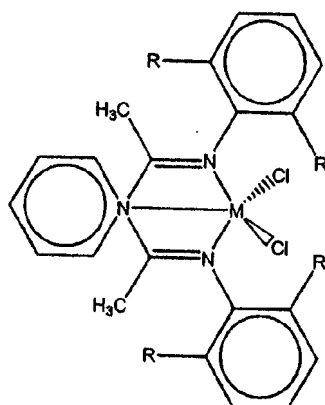
30

ここで、Mはチタンまたはジルコンである。

【 0 0 7 5 】

つぎに、2,6-ビス(イミノ)ポリジル配位子を具備する鉄(II)およびコバルト(II)錯体であり、つぎの構造式を有する。

【 化 7 】



40

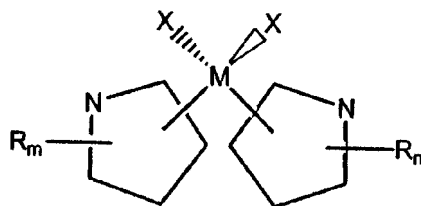
50

ここで、Mは金属であり、Rは水素、アルキルまたはヒドロカルビルである。

【0076】

ピロールを配位子として具備するチタンまたはジルコン錯体もシングルサイト触媒として働く。これら錯体はつぎの構造式を有する。

【化8】



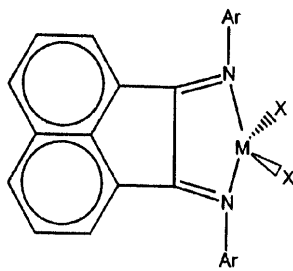
10

ここで、Mは金属原子であり；mおよびnは独立に1～4であり、芳香族環に結合された置換基の数を示し；R_m および R_n は独立して水素またはアルキルであり；Xはハロゲン化物またはアルキルである。

【0077】

他の例はニッケルおよびパラジウムのジイミド錯体であり、つぎの構造式を有する。

【化9】



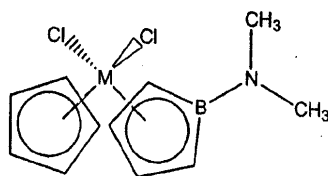
20

ここで、Arは芳香族、Mは金属、Xはハロゲン化物またはアルキルである。

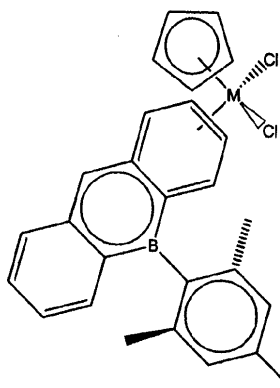
【0078】

第IV族または第V族の金属のボラタベンゼン錯体もシングルサイト触媒として働く。これらはつぎの構造式を有する。

【化10】



および



40

ここで、Bはホウ素であり、Mは金属原子である。

50

【 0 0 7 9 】

ここでは、用語「シングルサイト触媒ポリマー」は、シングルサイト触媒を用いて重合した任意のポリマー、コポリマー、またはターポリマー、とくに任意のポリオレフィンを指す。用語「非メタローセン触媒ポリマー」は、メタローセン触媒以外のシングルサイト触媒を用いて重合した任意のポリマー、コポリマー、またはターポリマー、とくに任意のポリオレフィンを指す。上述の触媒は、非メタローセンシングルサイト触媒の例である。用語「メタローセン触媒ポリマー」は、メタローセン触媒を用いて重合した任意のポリマー、コポリマー、またはターポリマー、とくに任意のポリオレフィンを指す。

【 0 0 8 0 】

ここでは、用語「シングルサイト触媒ポリマーブレンド」は、シングルサイト触媒ポリマーと、任意の他のタイプのポリマー、とくにアイオノマーとの任意のブレンド、ならびに、シングルサイト触媒ポリマーと他のシングルサイト触媒ポリマーとの任意のブレンドとを指す。これにはメタローセン触媒ポリマーも含まれるが、これに限定されない。

【 0 0 8 1 】

用語「グラフト化シングルサイト触媒ポリマー」および「グラフト化シングルサイト触媒ポリマーブレンド」は、シングルサイト触媒ポリマーがポスト重合反応されて少なくとも1つの官能基をシングルサイト触媒ポリマー上にグラフト化した、任意のシングルサイト触媒ポリマーまたはシングルサイト触媒ポリマーブレンドを指す。「ポスト重合反応」は、重合反応によりポリマーが生成された後に起こる任意の反応である。

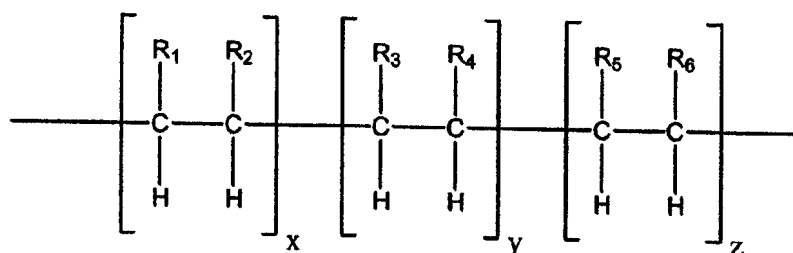
【 0 0 8 2 】

シングルサイト触媒ポリマーは、グラフト化することができ、ポリマー例えば、非グラフト化シングルサイト触媒ポリマー、グラフト化シングルサイト触媒ポリマー、アイオノマー、および熱可塑性エラストマーとブレンドできる。好ましくはシングルサイト触媒ポリマーはこの発明の少なくとも1つのアイオノマーとブレンドされる。

【 0 0 8 3 】

この発明のゴルフボールに有益なグラフト化シングルサイト触媒ポリマーは、非グラフト化シングルサイト触媒ポリマーをポスト重合反応させて所望の1または複数の側基を具備するグラフト化シングルサイト触媒ポリマーを提供する。この発明に使用するために官能基をグラフト化できるシングルサイト触媒ポリマーの例は、これに限定されないが、エチレンおよびプロピレンのホモポリマー、および、エチレンおよび第二オレフィン、好ましくはプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、およびノルボルネンのコポリマーである。この発明に有益なモノマーは、これに限定されないが、スルホン酸、スルホン酸誘導体、例えばクロロスルホン酸、ビニルエーテル、ビニルエステル、第一、第二および第三アミン、エポキシ、イソシアネート、モノカルボン酸、ジカルボン酸、部分的にまたは完全にエステル誘導されたモノカルボン酸およびジカルボン酸、ジカルボン酸の無水物、およびジカルボン酸の環式イミドである。一般的に、この発明のこの実施例は、少なくとも1つのグラフト化シングルサイト触媒ポリマーまたはポリマーブレンドを含む少なくとも1つの層を有するゴルフボールであり、グラフト化シングルサイト触媒ポリマーは、官能基をつぎの構造式を有するシングルサイト触媒ポリマーにグラフト化させて製造される。

【 化 1 1 】



ただし、 R_1 は水素、分岐または直鎖アルキル例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル

、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、およびオクチル、カルボサイクリック、芳香族、またはヘテロ環式化合物であり； R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次アルキル、カルボサイクリック、芳香族、またはヘテロ環式化合物であり； R_4 は H 、 $C_n H_{2n+1}$ （ただし $n = 1 \sim 18$ ）、およびフェニルからなるグループから選択され、 R_4 中の 0 から 5 個の水素が置換体 $COOH$ 、 SO_3H 、 NH_2 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 SH 、シリコン、低次のアルキルエステルおよび低次のアルキルエーテルにより置換することができ、ただし、 R_3 および R_4 は二環のリングを形成できるものとし； R_5 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； R_6 は水素、 $C_1 - C_5$ を含む低次のアルキル、カルボサイクリックまたは芳香族； x 、 y および z は各コモノマーの相対パーセントである。 x は、約 1 から約 100 パーセントの範囲であってよく、より好ましくは、約 1 から約 70 パーセントの範囲で良く、最も好ましくは約 1 から約 50 パーセントの範囲であって良い。 y は、約 99 から約 0 パーセントであってよく、好ましくは、約 9 から約 30 パーセントであってよく、最も好ましくは、約 9 から約 50 パーセントであってよい。 z は、約 0 から約 50 パーセントの範囲でよい。当業者は、酸部分が上述の構造中の配位子として働く場合には、上述のとおり有機脂肪酸により 100% まで中和できることを理解するであろう。

【0084】

この発明の HNP は高結晶性酸コポリマーおよびその誘導体（これは通常金属カチオンまたは有機脂肪酸およびその塩により中和して良い）、または、高結晶性酸コポリマーとそのアイオノマー誘導体と少なくとも 1 つの付加的な材料、好ましくは、酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体のブレンドとブレンドして良い。ここで、用語「高結晶性酸コポリマー」は「プロダクト・バイ・プロセス」として定義され、その定義では、約 5 から約 35 重量パーセントのアクリルまたはメタクリル酸を含むエチレン/カルボン酸コポリマーから生成された酸コポリマーまたはそのアイオノマー誘導体である。ただし、そのコポリマーは、約 $130^{\circ}C$ から約 $200^{\circ}C$ の温度、約 20000 psi 好ましくは 25000 psi より大きな圧力で重合され、約 70 パーセントまで、好ましくは 100 パーセントまでの酸基が金属イオン、有機脂肪酸、およびその塩、またはその混合物により中和されている。このコポリマーのメルトインデックス（「MI」）は約 20 から約 300 g / 10 分、好ましくは、約 20 から約 200 g / 10 分であり、コポリマーが中和される際、得られる酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体の MI は約 0.1 から約 30.0 g / 10 分となる。

【0085】

適切な高結晶性酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体組成物およびその製造方法は、米国特許第 5580927 号に開示されており、参照してここに組み入れる。

【0086】

この発明に採用する高結晶性酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体は、好ましくは、約 5 から約 35 パーセント、より好ましくは、約 9 から約 18 パーセント、最も好ましくは、約 10 から約 13 パーセントの重量部の酸基を含むコポリマーから生成される。ただし、約 75 パーセントまで、最も好ましくは約 60 パーセントまでの酸基が有機脂肪酸、その塩、または金属イオン、例えばナトリウム、リチウム、マグネシウムまたは亜鉛イオンにより中和される。

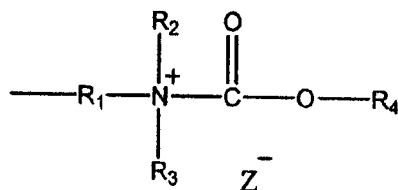
【0087】

一般に、高結晶性酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体は低温でその塩基ポリマーを重合して生成するが、その圧力は通常酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体を生成するのに用いる圧力と等価である。通常酸コポリマーは典型的には少なくとも約 $200^{\circ}C$ から約 $270^{\circ}C$ 、好ましくは約 $220^{\circ}C$ の重合温度、約 23000 から約 30000 psi の圧力で重合される。これに対して、この発明で採用される高結晶性酸コポリマーおよびそのアイオノマー誘導体は、約 $200^{\circ}C$ 未満、好ましくは約 $130^{\circ}C$ から約 $200^{\circ}C$ の重合温度、約 20000 から約 50000 psi の圧力で生成される酸コポリマーから製造される。

【 0 0 8 8 】

この発明のHNIPは、カチオンアイオノマー例えば米国特許第6193619号に開示されているようなものとブレンドしてもよい。その内容は、参照してここに組み入れる。具体的には、カチオンアイオノマーは、つぎのような式、

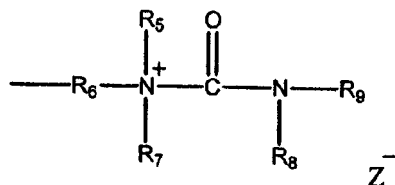
【 化 1 2 】



10

または、つぎのような式の構造を有する。

【 化 1 3 】



ここで、 $\text{R}_1 - \text{R}_9$ は、直鎖または分岐鎖のアルキル、カルボサイクリック、または芳香族の有機部分であり； Z は、アルキル化および／または四級化に続いて生成される負電荷共役イオンである。カチオンアイオノマーは上述した有機脂肪酸により100%まで四級化されてよい。

20

【 0 0 8 9 】

さらに、そのようなアルキル基は、1または複数の水素が官能基により置換された種々の置換体を含んでも良い。官能基は、これに限定されないが、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、アミド、エステル、エーテル、スルホン基、シロキサン、シロキシル、シラン、スルホニルおよびハロゲンである。

【 0 0 9 0 】

ここで、約20個までの炭素原子を有する置換および非置換カルボサイクリック基は、環状炭素含有化合物を意味し、これに限定されないが、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等である。このような環状基は、1または複数の水素が官能基により置換された種々の置換体を含んでも良い。そのような官能基は上述したものを含み、さらに上述の低次のアルキル基を含む。この発明の環状基はさらにヘテロ原子を含んでよい。

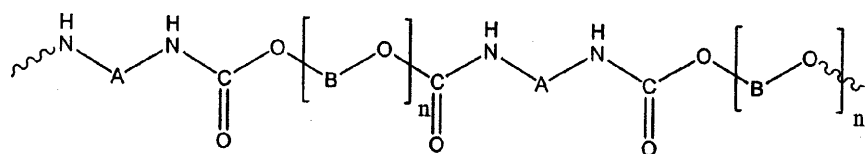
30

【 0 0 9 1 】

この発明のHNIPはポリウレタンおよびポリ尿素アイオノマーとブレンドしてもよい。これは、アニオン部分または基、例えば米国特許第6207784号に開示されているものであり、参照してここに組み入れる。典型的には、このような基はポリウレタンまたはポリ尿素アイオノマーのジイソシアネートまたはジイソシアネート成分に組みこまれる。アニオン基はポリウレタンまたはポリ尿素アイオノマーのポリオールまたはアミン成分に結合されても良い。好ましくは、アニオン基は、スルホン、カルボキシルまたはリン酸基に基づく。また1種類以上のアニオン基をポリウレタンまたはポリ尿素に組み入れても良い。ジイソシアネート部分にアニオン基を結合させたアニオンポリウレタンアイオノマーの例はつぎの式の化学構造を有する。

40

【 化 1 4 】



50

ここで、 $A = R - Z^- M^{+x}$; Rは直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; Zは、 SO_3^- 、 CO_2^- 、または HPO_3^- ; MはIA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、VII BまたはVIIIBの金属 ; $x = 1 \sim 5$; Bは、直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; $n = 1 \sim 100$ である。好ましくは、 M^{+x} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 Ti^{+x} 、 W^{+x} 、または Hf^{+x} の1つである。

【0092】

ポリウレタンのポリオール成分にアニオン基が結合しているアニオン性ポリウレタンアイオノマーの例は、上述に構造式により特徴付けられ、Aは直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; B = $R - Z^- M^{+x}$; Rは直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; Zは、 SO_3^- 、 CO_2^- 、または HPO_3^- ; MはIA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、VII BまたはVIIIBの金属 ; $x = 1 \sim 5$; $n = 1 \sim 100$ である。好ましくは、 M^{+x} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 Ti^{+x} 、 W^{+x} 、または Hf^{+x} の1つである。

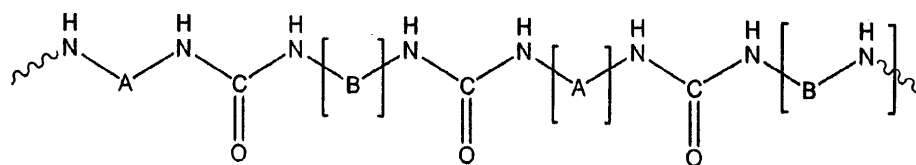
10

【0093】

ジイソシアネート成分にアニオン基を結合させた適切なアニオンポリ尿素アイオノマーはつぎの化学構造式に従う化学構造を有する。

20

【化15】



ここで、 $A = R - Z^- M^{+x}$; Rは直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; Zは、 SO_3^- 、 CO_2^- 、または HPO_3^- ; MはIA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、VII BまたはVIIIBの金属 ; $x = 1 \sim 5$; Bは、直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; $n = 1 \sim 100$ である。好ましくは、 M^{+x} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 Ti^{+x} 、 W^{+x} 、または Hf^{+x} の1つである。

30

【0094】

ポリ尿素のアミン成分にアニオン基を結合させた適切なアニオンポリ尿素アイオノマーは上述の化学構造により特徴付けられ、ここで、Aは、直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; B = $R - Z^- M^{+x}$; Rは直鎖または分岐脂肪族基、置換の直鎖または分岐脂肪族基、または芳香族または置換芳香族基 ; Zは、 SO_3^- 、 CO_2^- 、または HPO_3^- ; MはIA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、VII BまたはVIIIBの金属 ; $x = 1 \sim 5$; $n = 1 \sim 100$ である。好ましくは、 M^{+x} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 Ti^{+x} 、 W^{+x} 、または Hf^{+x} の1つである。アニオンポリウレタンおよびポリ尿素アイオノマーも上述の有機脂肪酸により100%まで中和してもよい。

40

【0095】

この発明に有益なアニオンポリマーは米国特許第6221960号に開示されているようなものであり、参照してここに組み入れるが、これは中和可能なヒドロキシルおよび/または脱アルキル化可能なエーテル基を有する任意のホモポリマー、コポリマーまたはターポリマーであり、ここでは、中和可能または脱アルキル化可能な基の少なくとも一部が

50

金属イオンにより中和または脱アルキル化される。

【0096】

ここで、「中和可能」または「脱アルキル化可能」な基は、ポリマー鎖から側鎖しているヒドロキシルまたはエーテル基であって、金属イオン、好ましくは金属イオンの塩基で、中和されることが可能、または脱アルキル化されることが可能なものを指す。これら中和されたポリマーでは、ゴルフボールの性能に重要な特徴、たとえば、弾力性、衝撃強さ、耐久性および耐摩擦性が改善される。適切な金属塩基は、金属カチオンおよび塩基イオンを含む。このような塩基の例は、水酸化物、カーボネート、アセテート、酸化物、硫化物等である。

【0097】

具体的な塩基は、中和または脱アルキル化されるヒドロキシルまたはエーテル化合物の性質に依存して採用され、当業者は容易に決定できる。好ましいアニオン塩基は水酸化物、カーボネート、酸化物およびアセテートである。

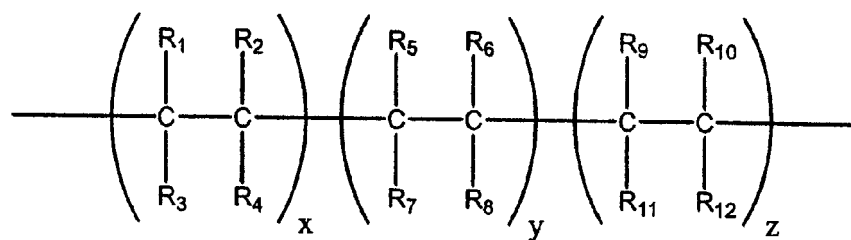
【0098】

金属イオンは、アニオン塩基とイオン化合物を形成する任意の金属イオンであってよい。金属は、具体的に限定されないが、アルカリ金属、好ましくは、リチウム、ナトリウム、またはカリウム；アルカリ土類金属、好ましくは、マグネシウムまたはカルシウム；遷移金属、好ましくは、チタン、ジルコン、または亜鉛；および第Ⅲ族および第Ⅴ族の金属である。金属イオンは+1から+5の電荷を有して良い。最も好ましくは、金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム、チタン、タングステン、またはカルシウムであり、塩基は水酸化物、カーボネートまたはアセテートである。

【0099】

この発明に有益なアニオンポリマーは中和可能なヒドロキシルおよび/または脱アルキル化可能なエーテル基を含むものである。事例としてのポリマーは、いくつか例を挙げると、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリ(p-ヒドロキシメチレンスチレン)、およびp-メトキシスチレンである。当業者には、そのようなポリマーが多数あり、この発明の組成物に利用できることは容易に理解できる。一般に、アニオンポリマーはつぎの化学構造式により記述される。

【化16】



ここで、 R_1 は OH 、 $\text{OC}(\text{O})\text{R}_a$ 、 $\text{O}-\text{M}^{+V}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{R}_b$ 、 $(\text{CHR}_z)_n$ 、 R_b 、またはアリールであり、 n は少なくとも1、 R_a は低次のアルキル、 M は金属イオン、 V は1～5の整数、 R_b は OH 、 $\text{OC}(\text{O})\text{R}_a$ 、 $\text{O}-\text{M}^{+V}$ 、 R_z は低次のアルキルまたはアリールであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は同様に置換される。好ましくは、 n は1～12であり、より好ましくは1～4である。

【0100】

用語「置換」は、ここでは、1または複数の水素原子が官能基により置換されていることを意味する。官能基は、これに限定されないが、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、スルホン、アミド、エーテル、エーテル、燐酸、チオール、ニトロ、シラン、およびハロゲン、その他、当業者がよく精通している多くの他の官能基である。

【0101】

用語「アルキル」または「低次のアルキル」は、ここでは、1～30個の炭素原子を含む基であり、好ましくは、1～10個の炭素原子を含む。

【0102】

この発明に有益なアニオンポリマーでは、 R_1 の中和可能または脱アルキル化可能な基の少なくとも一部が、有機脂肪酸、その塩、金属塩基またはその混合物により中和または脱アルキル化されて対応するアニオン部分を形成する。中和または脱アルキル化される、中和可能または脱アルキル化可能な基の部分は約1から100重量パーセント、好ましくは、約50から100重量パーセント、より好ましくは約90から約100の間であってよい。

【0103】

中和または脱アルキル化は、ポリマーをまず溶かし、そののち金属イオンを押出機中に添加することにより行う。中和または脱アルキル化の程度は、添加する金属イオンの量を調製して制御する。当業者が採用できる任意の中和または脱アルキル化の手法を適宜に採用してもよい。

【0104】

1実施例では、アニオンポリマーは、上述の化学構造の3つのホモポリマーユニットの任意の1つをユニットとして繰り返す。好ましい実施例では、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素であり R_1 はヒドロキシルである。すなわち、このアニオンポリマーはヒドロキシル基の一部が金属塩基により中和されているポリビニルアルコールホモポリマーである。他の好ましい実施例では、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素であり R_1 は $OC(O)R_a$ であり、 R_a はメシルである。すなわち、このアニオンポリマーはメチルエーテル基の一部が金属イオンにより脱アルキル化されているポリビニルアセテートホモポリマーである。

【0105】

アニオンポリマーは、異なる置換体を有する2つの異なる繰り返しユニットからなるコポリマー、または3つの異なる繰り返しユニットからなるターポリマーであってもよい。ユニットは上述の構造式で記述される。この実施例では、ポリマーはランダムコポリマー、交互コポリマー、またはブロックコポリマーであってよい。ここで用語「コポリマー」はターポリマーも含む。

【0106】

他の実施例では、アニオンポリマーはコポリマーであり、ただし、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、上述の R_2 に対して定義されたグループからそれぞれ独立に選択されている。コポリマーの第1ユニットはポリマーの約1から約99重量パーセントをなし、好ましくは、約5から約50重量パーセントをなしてよく、第2ユニットはポリマーの約99から約1重量パーセントをなし、好ましくは、約95から約50重量パーセントをなしてよい。1実施例では、アニオンポリマーは、ユニット(Ia)およびユニット(Ib)のランダム、交互またはブロックコポリマーであり、ここで、 R_1 はヒドロキシルであり、残りのR基の各々は水素である。すなわち、このポリマーはエチレンおよびビニルアルコールのコポリマーである。他の実施例では、アニオンポリマーは、ユニット(Ia)およびユニット(Ib)のランダム、交互またはブロックコポリマーであり、ここで、 R_1 は $OC(O)R_5$ であり、 R_5 はメチルであり、残りのR基の各々は水素である。すなわち、このポリマーはエチレンおよびビニルアセテートのコポリマーである。

【0107】

他の実施例では、アニオンポリマーは、上述化学構造式のように中和可能または脱アルキル化可能なエーテル基を有するアニオンポリマーであり、ここで、 R_1 、 R_9 および R_b および R_z は上述の定義のとおりであり； R_{10-11} は上述 R_2 について定義したグループから個別に選択したものであり； R_{12} はOHまたは $OC(O)R_{13}$ であり、 R_{13} は低次アルキルであり；x、y、およびzは異なるユニットの相対重量パーセントを示す。xは、約99から約50重量パーセントの範囲であってよく、yは、約1から約50重量パーセントの範囲であってよく、zは、約0から約50重量パーセントの範囲でよい。中和可能な基 R_1 の少なくとも一部は中和される。zがゼロより大きいとき、基 R_{10} の一部は所望のとおり完全にまたは部分的に中和できる。

【0108】

具体的には、このアニオンポリマーおよびそのブレンドは、アニオンポリマーおよびアイオノマーの互換性のあるブレンドを含んで良く、これは例えば上述したアイオノマーおよびエリレンアクリルメタクリル酸アイオノマーおよびこれらのターポリマーである。これはSURLYN（商標）およびIOTEK（商標）の商標名でDuPont社およびExxon社から商業的に販売されている。

【0109】

この発明のゴルフボールに有益なアニオンポリマーブレンドは、他のポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンおよびビニルアルコールのコポリマー、ポリ（エチルエチレン）、ポリ（ヘブチルエチレン）、ポリ（ヘキシルデシルエチレン）、ポリ（イソペンチルエチレン）、ポリ（ブチルアクリレート）、ポリ（2-エチルブチルアクリレート）、ポリ（ヘブチルアクリレート）、ポリ（2-メチルブチルアクリレート）、ポリ（3-メチルブチルアクリレート）、ポリ（N-オクタデシルアミド）、ポリ（オクタデシルメタクリレート）、ポリ（プトキシエチレン）、ポリ（メトキシエチレン）、ポリ（ペンチロキシエチレン）、ポリ（1,1-ジクロロエチレン）、ポリ（4-[(2-プトキシエトキシ)メチル]スチレン）、ポリ[オキシ(エトキシメチル)エチレン]、ポリ（オキシエチルエチレン）、ポリ（オキシテトラメチレン）、ポリ（オキシトリメチレン）、ポリ（シラン）およびポリ（シラザン）、ポリアアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、スチレンブロックコポリマー、ポリエーテルアミド、ポリウレタン、主鎖ヘテロ環状ポリマー、およびポリ（フランテトラカルボン酸ジイミド）、ならびにこれらが属するクラスのポリマーである。

10

20

【0110】

この発明のアニオンポリマー組成物の曲げ弾性率は、典型的には、約500psiから約300,000psiであり、好ましくは、約2000から約200,000psiである。このアニオンポリマー組成物の材料硬度は、典型的には、少なくとも約15ショアAであり、好ましくは約30ショアAから80ショアDであり、より好ましくは約50ショアAから60ショアDである。アニオンポリマー組成物の損失正接または散逸率は、損失係数(loss modulus)の動的剪断蓄積係数(dynamic shear storage modulus)に対する比であり、典型的には約1未満であり、好ましくは約0.01未満であり、より好ましくは約0.001未満である。ただし、約23°Cで測定した。アニオンポリマー組成物の比重は典型的には約0.7より大きく、好ましくは約1より大きい。約23°Cにおけるアニオンポリマー組成物の動的剪断蓄積係数すなわち蓄積係数は典型的には少なくとも約10000dyn/cm²である。

30

【0111】

ベースゴムは典型的には天然ゴムまたは剛性ゴムである。好ましいベースゴムは、少なくとも40%のシス構造の1,4-ポリブタジエンである。より好ましくは、ベースゴムは項ムーニ粘度のゴムを含む。所望の場合には、ポリブタジエンに、当業界で知られている他のエラストマー、例えば、天然ゴム、ポリスチレンゴムおよび/またはスチレンブタジエンゴムを混合してコアの特性を修正してもよい。

【0112】

架橋剤は、不飽和脂肪酸の金属塩、例えば、3~8の炭素原子の不飽和脂肪酸、例えばアクリル酸またはメタクリル酸の亜鉛塩またはマグネシウム塩である。適切な架橋剤は金属塩ジアクリレート、ジメタクリレートおよびモノメタクリレートであり、金属はマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ナトリウム、リチウムまたはニッケルである。

40

【0113】

架橋剤は、100部のゴムあたり、約15から約30部、好ましくは、約19から約25部、最も好ましくは約20から約24部存在する。この発明のコア組成物は、所望の場合には、少なくとも1つの有機または無機シス-トランス触媒を含んでポリブタジエンのシス-アイソマーをトランス-アイソマーに変換してもよい。

【0114】

50

開始剤は硬化サイクルで分解する重合開始剤として知られている。適切な開始剤は、ペルオキシド化合物、例えば、1, 1 - ジ - (t - ブチルペロキシ)、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、a - a ビス (t - ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 (t - ブチルパーオキシ) ヘキサンまたはジ - t - ブチルペルオキシドおよびこれらの混合物である。

【0115】

フィラーは、コアの密度、その他の特性を修正する化合物または組成物であり、典型的には、タングステン、酸化亜鉛、硫化バリウム、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、金属、金属酸化物および塩、リグリンド (典型的には約30メッシュに粉碎したリサイクルコア材料)、高ムーニー粘度ゴムリグリンド等のような材料である。

10

【0116】

この発明のゴルフボールセンターは種々の構造を含んでも良い。例えば、センターは単一の層または複数の層を含んでもよい。センターは、張力をかけたエラストマー材料でも良い。この発明の他の実施例では、ゴルフボールは少なくとも1つの付加的なソリッドの外側コア層に包まれたソリッドセンターを含む。このような「二重」コアは、内側カバー層および外側カバー層を含む「二重」カバーにより包まれる。

【0117】

外側コア層の少なくとも1つが、高ムーニー粘度ゴムを含む弾力性ゴムベース成分により形成され、架橋剤が、100部あたり約20から約40部存在し、また、100部あたり約30から約38部存在し、最も好ましくは、100部あたり約37部存在する。用語「100部あたり」(parts per hundred)はゴムの基準にした重量部である。

20

【0118】

この発明のゴルフボールが中間層例えば外側コア層または内側カバー層を含む場合には、これらの層のいずれかまたはすべてが熱可塑性および熱硬化性材料を含んで良く、もちろん、これに限定されないが、好ましくは、1または複数の中間層がある場合には、これらが任意の適切な材料、例えばエチレンと不飽和モノカルボン酸のイオン性コポリマーを含むことができ、これはウィルミントンのデュポン (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE) の登録商標 SURLYN として又はエクソン (Exxon) の IOTEK 又は ESCOR として入手可能である。これらは 30

亜鉛、ナトリウム、リチウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、ニッケル等により部分的に中和したメタクリル酸又はアクリル酸とエチレンとのコポリマー又はターポリマーであり、これらの塩は2~8の炭素原子を有するオレフィンと3~8の炭素原子を有する不飽和カルボン酸との反応生成物である。コポリマーのカルボン酸基は全て又は部分的に中和されていてもよく、かつメタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸を含むことができる。

【0119】

このゴルフボールは同様に1または複数のホモポリマーまたはコポリマー内側カバー材料を有してよく、これはつぎのようなものである。

【0120】

40

(1) ビニル樹脂、例えば塩化ビニルの重合によって製造したもの、又は塩化ビニルと酢酸ビニル、アクリルエステル又は塩化ビニリデンとの共重合によって製造したもの；

(2) ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン及びコポリマー、例えばエチレンメチルアクリレート、エチレンエチルアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレンメタクリル酸又はエチレンアクリル酸又はプロピレンアクリル酸及び単一サイト触媒又はメタローセン触媒を使用して製造したコポリマー及びホモポリマー；

(3) ポリウレタン、例えばポリオールとジイソシアネート又はポリイソシアネートから製造したもの及び米国特許第5, 334, 673号に開示されているもの；

(4) ポリ尿素、例えば米国特許第5, 484, 870号に記載されているもの；

50

(5) ポリアミド、例えばポリ(ヘキサメチレンアジパミド)及びその他のジアミンと二塩基酸から製造したもの、及びアミノ酸、例えばポリ(カプロラクタム)から製造したもの、及びポリアミドとSURLYN、ポリエチレン、エチレンコポリマー、エチル-プロピレン-非共役ジエンターポリマー、及び類似物とのブレンド；

(6) アクリル樹脂及びこれらの樹脂とポリ塩化ビニル、エラストマー、及び類似物とのブレンド；

(7) 熱可塑性物、例えばウレタン；オレフィン系熱可塑性ゴム、例えばポリオレフィンとエチレン-プロピレン-非共役ジエンターポリマーとのブレンド；スチレンとブタジエン、イソプレン又はエチレン-ブチレンゴムのブロックコポリマー；又はコポリ(エーテル-アミド)、例えばフィラデルフィアのエルフアトケム(ELF Atochem of Philadelphia, PA)が市販するPEBAX； 10

(8) ポリフェニレンオキシド樹脂又はポリフェニレンオキシドと高耐衝撃性ポリスチレンとのブレンドであってゼネラルエレクトリック社(General Electric Company of Pittsfield, MA)によりNORYLの商標名で市販されているもの；

(9) 熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/グリコール変性及びエラストマーであってデュポン社(E. I. DuPont de Nemours & Co. of Wilmington, DE)により商標名HYTRELの名称で、またゼネラルエレクトリック社(General Electric Company of Pittsfield, MA)によりLOMODの名称で市販されているもの； 20

(10) アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、スチレン無水マレイン酸、ポリエチレン、エラストマー、及び類似物を有するポリカーボネート、及びアクリロニトリルブタジエンスチレン又はエチレン酢酸ビニル又は他のエラストマーを有するポリ塩化ビニルを含むブレンド及び混合物；及び

(11) 熱可塑性ゴムとポリエチレン、プロピレン、ポリアセタール、ナイロン、ポリエステル、セルロースエステル、及び類似物とのブレンド。

【0121】

好ましくは、内側カバーはつぎのようなポリマーを含む。すなわち、エチレン、プロピレン、ブテン-1又はヘキサン-1を塩基とするホモポリマー又はコポリマーであって官能性モノマー、例えばアクリル酸及びメタクリル酸を含むもの及び完全に又は部分的に中和したアイオノマー樹脂及びこれらのブレンド、メチルアクリレート、メチルメタクリレートホモポリマー及びコポリマー、イミド化した、アミノ基を含むポリマー、ポリカーボネート、強化ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、高耐衝撃性ポリスチレン、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリ(フェニレンスルフィド)、アクリロニトリル-ブタジエン、アクリル-スチレン-アクリロニトリル、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンビニルアルコール)、ポリ(テトラフルオロエチレン)及びこれらのコポリマーであって官能性モノマーを含むもの、及びこれらのブレンド。適切なカバー組成物はさらにポリエーテル又はポリエステル熱可塑性ウレタン、熱硬化性ポリウレタン、低モジュラスアイオノマー、例えば酸を含むエチレンコポリマーアイオノマーを含み、Eがエチレンであり、Xが約0~50重量%存在するアクリレート又はメタクリレートを塩基とする柔軟化モノマーであり、かつYが約5~35重量%存在するアクリル酸又はメタクリル酸であるE/X/Yターポリマーを含む。好ましくは、飛距離を最大化するように設計された低スピンレートの実施例では、アクリル酸またはメタクリル酸を約16~35重量%含み、アイオノマーを高弾性率のアイオノマーにする。高スピンの実施例では、内側カバー層は、酸が約10~15重量%存在するアイオノマーを含み、また軟化用のモノマーを含む。さらに、高密度ポリウレタン(「HDPE」)、低密度ポリウレタン(「LDPE」)、LLDPE、およびポリオレフィンのホモポリマーおよびコポリマーが種々のゴルフボール層に適切である。 30 40 50

【0122】

1 実施例において、外側カパーは、好ましくは、少なくとも1つのイソシアネート、ポリオール、および少なくとも1つの硬化剤の反応生成物を含む、ポリウレタン組成物である。当業者が利用可能ないずれのポリイソシアネートも本発明に従って使用するのに適している。ポリイソシアネートの例示は以下を含むがこれに限定されない：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（“MDI”）；ポリマーMDI；カルボジイミド-変性液状MDI；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（“H₁₂MDI”）；p-フェニレンジイソシアネート（“PPDI”）；m-フェニレンジイソシアネート（“MPDI”）；トルエンジイソシアネート（“TDI”）；3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート（“TODI”）；イソホロンジイソシアネート（“IPDI”）；ヘキサメチレンジイソシアネート（“HDI”）；ナフタレンジイソシアネート（“NDI”）；キシレンジイソシアネート（“XDI”）；p-テトラメチルキシレンジイソシアネート（“p-TMXDI”）；m-テトラメチルキシレンジイソシアネート（“m-TMXDI”）；エチレンジイソシアネート；プロピレン-1,2-ジイソシアネート；テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート；シクロヘキシルジイソシアネート；1,6-ヘキサメチレン-ジイソシアネート（“HDI”）；ドデカン-1,12-ジイソシアネート；シクロブタン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート；1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキシルジイソシアネート；HDIのトリイソシアネート；2,4,4'-トリメチル-1,6-ヘキサレンジイソシアネートのトリイソシアネート（“TMDI”）；テトラセンジイソシアネート；ナフタレンジイソシアネート；アントラセンジイソシアネート；トルエンジイソシアネートのイソシアヌレート；ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン；及びこれらの混合物。ポリイソシアネートは、1以上のイソシアネート基、例えばジイソシアネート、トリイソシアネートおよびテトライソシアネートを有するものとして、当業者には知られている。好ましくは、ポリイソシアネートは、MDI、PPDI、TDI、又はこれらの混合物を含み、より好ましくはポリイソシアネートはMDIを含む。本明細書で使用する用語「MDI」は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリマーMDI、カルボジイミド変性液状MDI、及びこれらの混合物を意味し、かつさらに使用したジイソシアネートが「低遊離（low free）モノマー」であることができることは「遊離」モノマーの量が低いイソシアネート基であること、典型的には遊離モノマー基の量が約0.1%より低いことを当業者が理解すると理解すべきである。「低遊離モノマー」ジイソシアネートの例は、これに限定されないが、低遊離モノマーMDI、低遊離モノマーTDI、及び低遊離モノマーPPDIである。

【0123】

少なくとも一つのポリイソシアネートは約14%より少ない未反応のNCO基を有することが必要である。好ましくは該少なくとも一つのポリイソシアネートは約7.5%より多くない、より好ましくは約7.0%より少ないNCOを有する。

【0124】

当業者が利用可能ないずれのポリオールも、この発明に従って使用するのに適している。ポリオールの例は、これに限定されないが、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン（部分的に/完全に水素添加した誘導体を含む）、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、及びポリカーボネートポリオールである。好ましい実施例では、ポリオールはポリエーテルポリオールを含む。その例は、これに限定されないが、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（“PTMEG”）、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及びこれらの混合物である。炭化水素鎖は飽和又は不飽和結合及び置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。好ましくは、この発明のポリオールはPTMEGを含む。

【0125】

他の実施例では、この発明のポリウレタン材料にポリエステルポリオールが含まれる。

適切なポリエステルポリオールは、これに限定されないが、ポリエチレンアジペートグリコール；ポリブチレンアジペートグリコール；ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール；*o*-フタレート-1,6-ヘキサンジオール；ポリ（ヘキサメチレンアジペート）グリコール；及びこれらの混合物である。炭化水素鎖は飽和又は不飽和結合、又は置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。

【0126】

他の実施例では、この発明のポリウレタン材料にポリカプロラクトンポリオールが含まれる。適切なポリカプロラクトンポリオールは、これに限定されないが、1,6-ヘキサンジオール-開始ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール開始ポリカプロラクトン、トリメチロールプロパン開始ポリカプロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカプロラクトン、1,4-ブタンジオール開始ポリカプロラクトン、PTMEG開始ポリカプロラクトン、及びこれらの混合物である。炭化水素鎖は飽和又は不飽和の、又は置換又は未置換の芳香族及び環状基を有することができる。

10

【0127】

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

【0128】

ポリアミン硬化剤もこの発明のポリウレタン組成物中に使用して好適であり、製品ボールの耐切断性、耐剪断性、および耐衝撃性が改善することがわかっている。好ましいポリアミン硬化剤は、これに限定されないが、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミン及びこのアイソマー；3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン及びこのアイソマー、例えば3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン；4,4'-ビス-（sec-ブチルアミノ）-ジフェニルメタン；1,4-ビス-（sec-ブチルアミノ）-ベンゼン、4,4'-メチレン-ビス-（2-クロロアニリン）；4,4'-メチレン-ビス-（3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン）（“MCDEA”）；ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート；N,N'-ジアルキルジアミノジフェニルメタン；p,p'-メチレンジアニリン（“MDA”）；m-フェレンジアミン（“MPDA”）；4,4'-メチレン-ビス-（2-クロロアニリン）（“MOCA”）；4,4'-メチレン-ビス-（2,6-ジエチルアニリン）（“MDEA”）；4,4'-メチレン-ビス-（2,3-ジクロロアニリン）（“MDCA”）；4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン；2,2'-3,3'-テトラクロロジアミノジフェニルメタン；トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート；及びこれらの混合物である。好ましくはこの発明の硬化剤は、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミン及びそのアイソマー、例えばバトンルーージュのアルバマール社（Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA）から入手可能なEthacure（登録商標）300である。適切なポリアミン硬化剤は第1及び第2アミンの両者を含み、好ましくは、その分子量は約64～約2000の範囲である。

20

30

40

【0129】

少なくとも一つのジオール、トリオール、テトラオール、又はヒドロキシ末端硬化剤を上述のポリウレタン組成物に添加することができる。適切なジオール、トリオール、及びテトラオール基は以下を含む：エチレングリコール；ジエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール；1,3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン；1,3-ビス-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕ベンゼン；1,3-ビス-〔2-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕エトキシ〕ベンゼン；1,4-ブタンジオール；1,5-ペンタンジオール；1,6-ヘキサンジオール；レゾルシノール-ジ-

50

(- ヒドロキシエチル) エーテル; ヒドロキノン - ジ - (- ヒドロキシエチル) エーテル; 及びこれらの混合物である。好ましいヒドロキシ - 末端硬化剤は 1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン; 1, 3 - ビス - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] ベンゼン; 1, 3 - ビス - {2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} ベンゼン; 1, 4 - ブタンジオール、及びこれらの混合物である。好ましくは、ヒドロキシ - 末端硬化剤の分子量は約 48 ~ 約 2000 の範囲である。ここで、分子量は、絶対重量平均文四郎であり、当業者が理解するとおりのものである。

【0130】

ヒドロキシ末端及びアミン硬化剤の両者は、一又は複数の飽和、不飽和、芳香族、及び環状基を含むことができる。さらに、ヒドロキシ末端及びアミン硬化剤は一又は複数のハロゲン基を含むことができる。ポリウレタン組成物を硬化剤のブレンド又は混合物によって製造することができる。しかしながら所望の場合には、ポリウレタン組成物を単一の硬化剤で製造することができる。

10

【0131】

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

【0132】

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

20

【0133】

使用可能な飽和のジイソシアネートは、これに限定されないが、エチレンジイソシアネート; プロピレン - 1, 2 - ジイソシアネート; テトラメチレン - 1, 4 - ジイソシアネート; 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート(“HDI”); 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート; 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート; ドデカン - 1, 12 - ジイソシアネート; ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート; シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート; シクロヘキサン - 1, 3 - ジイソシアネート; シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート; 1 - イソシアネート - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアネートメチルシクロヘキサン; イソホロンジイソシアネート(“IPDI”); メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート; HDI のトリイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジイソシアネートのトリイソシアネート(“TMDI”)。最も好ましい飽和ジイソシアネートは 4, 4' - ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート(“HMDI”) 及びイソホロンジイソシアネート(“IPDI”) である。

30

【0134】

この発明で使用するのに適した飽和ポリオールは、これに限定されないが、ポリエーテルポリオール、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール及びポリ(オキシプロピレン)グリコールである。適切な飽和ポリステルポリオールは、ポリエチレンアジベートグリコール、ポリエチレンプロピレンアジベートグリコール、ポリブチレンアジベートグリコール、ポリカーボネートポリオール及びエチレンオキシドでキャップしたポリオキシプロピレンジオールである。この発明で有用な飽和ポリカプロラクトンポリオールは、ジエチレングリコール開始ポリカプロラクトン、1, 4 - ブタンジオール開始ポリカプロラクトン、1, 6 - ヘキサジオール開始ポリカプロラクトン; トリメチロールプロパン開始ポリカプロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカプロラクトン、およびポリテトラメチルエーテルグリコール開始ポリカプロラクトンである。最も好ましい飽和ポリオールは PTMEG 及び PTMEG 開始ポリカプロラクトンである。

40

50

【 0 1 3 5 】

適切な飽和硬化剤は、1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロピレングリコール；トリメタノールプロパン；テトラ - (2 - ヒドロキシプロピル) - エチレンジアミン；シクロヘキシルジメチロールのアイソマーのアイソマー及び混合物、シクロヘキサンプス (メチルアミン) のアイソマーのアイソマー及び混合物；トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン；2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン；ジエチレングリコールジ - (アミノプロピル) エーテル；4, 4' - ビス - (s e c - ブチルアミノ) - ジシクロヘキシルメタン；1, 2 - ビス - (s e c - ブチルアミノ) シクロヘキサン；1, 4 - ビス - (s e c - ブチルアミノ) シクロヘキサン；イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、1 - メチル - 2, 4 - シクロヘキシルジアミン、1 - メチル - 2, 6 - シクロヘキシルジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、イミド - ビス - プロピルアミン、ジアミノシクロヘキサンのアイソマーのアイソマー及び混合物、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、及びジイソプロパノールアミン。最も好ましい飽和硬化剤は1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキシルジメチロール及び4, 4' - ビス - (s e c - ブチルアミノ) - ジシクロヘキシルメタンである。

10

20

【 0 1 3 6 】

この発明の組成物はポリ尿素ベースのものでもよく、これらは、明らかにポリウレタンベースのものと異なるが、ゴルフボール部品に用いられるときには所望の空力特性や美観特性をもたらす。ポリ尿素ベースの組成物は好ましくはその性質上飽和である。

【 0 1 3 7 】

特定の理論に拘束されるものではないが、ポリウレタンプレポリマー中の長鎖ポリオールセグメントを長鎖ポリエーテルジアミンオリゴマーソフトセグメントで置換してポリ尿素プレポリマーを形成することにより、せん断性、切断性及び反発弾性が改良され、かつ他の成分に対する接着性が改良されると、現在考えられている。したがって、この発明のポリ尿素組成物はイソシアネートと硬化剤により架橋されたポリアミンプレポリマーとの反応生成物からなる。例えば、この発明のポリ尿素ベースの組成物は、少なくとも1つのイソシアネートと、少なくとも1つのポリエーテルアミンと、少なくとも1つのジオール硬化剤または少なくとも1つのジアミン硬化剤とから準備されてよい。

30

【 0 1 3 8 】

当業者に利用可能な全てのポリエーテルアミンが、このポリ尿素プレポリマー中に使用して好適である。ポリエーテルアミンはとくにプレポリマー中で好適である。ここでは、用語「ポリエーテルアミン」は、ポリエーテル主鎖の末端に結合した第1アミノ基を含むポリオキシアルキレンアミンを少なくとも意味する。しかしながら、イソシアネートとアミンの反応が早く、かつ多くの尿素生成物が不溶性であることから、ジアミンとポリエーテルアミンの選択は、ポリ尿素プレポリマーの形成を可能にするものに限られる。1実施例では、ポリエーテル主鎖は、テトラメチレン、プロピレン、エチレン、トリメチロールプロパン、グリセリン、及びこれらの混合物に基づく。

40

【 0 1 3 9 】

適切なポリエーテルアミンは、これに限定されないが、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリ (エチレンオキシド末端オキシプロピレン) エーテルジアミン、トリエチレングリコールジアミン、プロピレンオキシドをベースとするトリアミン、トリメチロールプロパンをベースとするトリアミン、グリセリンをベースとするトリアミン、及びこれらの混合物である。1実施例では、プレポリマーを製造するために使用するポリエーテルアミンは J E F F A M I N E (商標) D 2 0 0 0 (H u n t s m a n 社製、オースチン、テキサス) である。

50

【 0 1 4 0 】

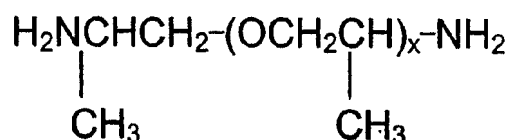
この発明で使用するポリエーテルアミンの分子量は約 1 0 0 ~ 約 5 0 0 0 の範囲にある。ここで一又は複数の数値又は数値範囲について使用する用語「約」は、範囲内の全ての数値を含み、これらの全ての数値を意味すると理解すべきである。1 実施例では、ポリエーテルアミンの分子量は約 2 3 0 又はそれより大きい。他の実施例では、ポリエーテルアミンの分子量は約 4 0 0 0 又はそれより小さい。さらに他の実施例では、ポリエーテルアミンの分子量は約 6 0 0 又はそれより大きい。さらに他の実施例では、ポリエーテルアミンの分子量は約 3 0 0 0 又はそれより小さい。さらに他の実施例では、ポリエーテルアミンの分子量は約 1 0 0 0 ~ 約 3 0 0 0 であり、より好ましくは約 1 5 0 0 ~ 約 2 5 0 0 である。ポリエーテルアミンの分子量が低いと固形ポリ尿素を形成しがちであるので、大きい分子量のオリゴマー、たとえば J E F F A M I N E D 2 0 0 0 が好ましい。

10

【 0 1 4 1 】

1 実施例では、ポリエーテルアミンは以下の一般的な構造を有する：

【 化 1 7 】



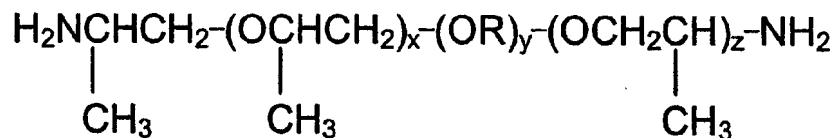
20

ここで、繰り返し単位の数 x は約 1 ~ 約 7 0 の範囲の値を有する。より好ましくは、繰り返し単位は約 5 ~ 約 5 0 であり、さらに好ましくは約 1 2 ~ 約 3 5 である。

【 0 1 4 2 】

他の実施例では、ポリエーテルアミンは以下の一般的な構造を有する：

【 化 1 8 】



30

ここで、繰り返し単位の数 x 及び z は組み合わせて約 3 . 6 ~ 約 8 の値を有し、繰り返し単位 y は約 9 ~ 約 5 0 の範囲の値を有し、 R は $-(\text{CH}_2)_a-$ であり、式中 a は約 1 ~ 約 1 0 の繰り返し単位であってもよい。

【 0 1 4 3 】

さらに他の実施例では、ポリエーテルアミンは以下の一般的な構造を有する：

【 化 1 9 】



40

ここで、 R は $-(\text{CH}_2)_a-$ であり、式中 a は約 1 ~ 約 1 0 の繰り返し単位であってもよい。

【 0 1 4 4 】

先に簡単に述べたように、アミンとイソシアネートとの反応が早いために、多くのアミンはイソシアネートとの反応に不適切である。特に短鎖のアミンは早く反応する。しかしながら、ある態様では、立体障害を有する第 2 ジアミンはプレポリマーで使用するのに適

50

している可能性がある。いずれの特定の理論に束縛されるものではないが、高度の立体障害を有するアミン、例えば窒素原子に結合した第3ブチル基を有するアミンは、障害がないか又はその程度が低いアミンより反応速度が遅くなると考えられる。例えば、4,4'-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ジシクロヘキシルメタン(CLEARLINK(商標) 1000)は、イソシアネートと組み合わせてポリ尿素プレポリマーを製造するのに適している可能性がある。

【0145】

当業者が利用可能ないずれのイソシアネートも、ポリ尿素プレポリマー中に使用して好適である。本発明で使用するイソシアネートは、分子当たり2又はそれより多いイソシアネート(NCO)基を有する脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、これらのいずれかの誘導体、及びこれらの化合物の組合せを含む。イソシアネートは、有機ポリイソシアネート末端プレポリマー、低級遊離イソシアネート、及びこれらの混合物であることができる。イソシアネートを含む反応性の成分はいずれのイソシアネート官能性単量体、二量体、三量体、又はこれらの多量体付加物、プレポリマー、疑似プレポリマー、又はこれらの混合物を含むことができる。イソシアネート官能性化合物は、モノイソシアネート又は2又はそれより多いイソシアネート官能基を含むポリイソシアネートを含むことができる。

10

【0146】

適切なイソシアネートを含む成分は以下の一般式を有するジイソシアネートを含む： $O=C=N-R-N=C=O$ 、式中Rは好ましくは約1～約20の炭素原子を含む環状、芳香族、又は直鎖若しくは分岐した炭化水素部分である。ジイソシアネートはさらに一又は複数の環状基又は一又は複数のフェニル基を含むこともできる。多環式基又は芳香族基が存在する場合、環状基又は芳香族基の間のスペーサーとして、約1～約10の炭素原子を含む直鎖及び/又は分岐した炭化水素が存在することができる。ある場合には、環状基又は芳香族基は2-、3-、及び/又は4-位、又はオルト-、メタ-及び/又はパラ-位においてそれぞれ置換されていてもよい。置換した基は、これに限定されないが、ハロゲン、第1、第2、又は第3炭化水素基、又はこれらの混合物である。

20

【0147】

この発明で 사용할ことができるジイソシアネートの例は、これに限定されないが、2,2'-、2,4'-、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を含む置換した及び異性体混合物；3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)；トルエンジイソシアネート(TDI)；ポリマーMDI；カルボジイミド-変性液状4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート；パラ-フェニレンジイソシアネート(PDI)；メタ-フェニレンジイソシアネート(MDI)；トリフェニルメタン-4,4'-及びトリフェニルメタン-4,4"-トリイソシアネート；ナフチレン-1,5-ジイソシアネート；2,4'-、4,4'-、及び2,2'-ビフェニルジイソシアネート；ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(PMDI)；MDIとPMDIの混合物；PMDIとTDIの混合物；エチレンジイソシアネート；プロピレン-1,2-ジイソシアネート；テトラメチレン-1,2-ジイソシアネート；テトラメチレン-1,3-ジイソシアネート；テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)；オクタメチレンジイソシアネート；デカメチレンジイソシアネート；2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；ドデカン-1,12-ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；シクロブタン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,2-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート；メチル-シクロヘキレンジイソシアネート(HTDI)；2,4-メチルシクロヘキサジイソシアネート；2,6-メチルシクロヘキサジイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート；2,4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート；1,3,5-シクロヘキサントリイソシアネート；イソシアネートメチルシクロヘキサジイソシアネート；1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン；イソ

30

40

50

シアネートエチルシクロヘキサンイソシアネート；ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサンジイソシアネート；4，4'-ビス（イソシアネートメチル）ジシクロヘキサン；2，4'-ビス（イソシアネートメチル）ジシクロヘキサン；イソホロンジイソシアネート（IPDI）；HDIのトリイソシアネート；2，2，4-トリメチル-1，6-ヘキサンジイソシアネートのトリイソシアネート（TMDI）；4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H₁₂MDI）；2，4-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート；2，6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート；1，2-、1，3-、及び1，4-フェニレンジイソシアネート；芳香族脂肪族イソシアネート、例えば1，2-、1，3-、及び1，4-キシレンジイソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート（m-TMXDI）；パラ-テトラメチルキシレンジイソシアネート（p-TMXDI）；いずれかのポリイソシアネートの三量化したイソシアヌレート、例えばトルエンジイソシアネートのイソシアヌレート、ジフェニルメタンジイソシアネートの三量体、テトラメチルキシレンジイソシアネートの三量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、及びこれらの混合物；いずれかのポリイソシアネートの二量化したウレジオン、例えばトルエンジイソシアネートのウレジオン、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレジオン、及びこれらの混合物；上記のイソシアネート及びポリイソシアネートから誘導した変性したポリイソシアネート；及びこれらの混合物である。

10

【0148】

この発明で使用することができる飽和ジイソシアネートの例は、これに限定されないが、エチレンジイソシアネート；プロピレン-1，2-ジイソシアネート；テトラメチレン-ジイソシアネート；テトラメチレン-1，4-ジイソシアネート；1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）；オクタメチレンジイソシアネート；デカメチレンジイソシアネート；2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；ドデカン-1，12-ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；シクロブタン-1，3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1，2-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1，3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1，4-ジイソシアネート；メチル-シクロヘキシルジイソシアネート（HTDI）；2，4-メチルシクロヘキサジイソシアネート；2，6-メチルシクロヘキサジイソシアネート；4，4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート；2，4，4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート；1，3，5-シクロヘキサントリイソシアネート；イソシアネートメチルシクロヘキサンイソシアネート；1-イソシアネート-3，3，5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン；イソシアネートエチルシクロヘキサンイソシアネート；ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサジイソシアネート；4，4'-ビス（イソシアネートメチル）ジシクロヘキサン；2，4'-ビス（イソシアネートメチル）ジシクロヘキサン；イソホロンジイソシアネート（IPDI）；HDIのトリイソシアネート；2，2，4-トリメチル-1，6-ヘキサンジイソシアネートのトリイソシアネート（TMDI）；4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H₁₂MDI）；2，4-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート；2，6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート；及びこれらの混合物。芳香族脂肪族イソシアネートも光安定な物質を製造するために使用することができる。これらのイソシアネートの例は以下を含む：1，2-、1，3-、及び1，4-キシレンジイソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート（m-TMXDI）；パラ-テトラメチルキシレンジイソシアネート（p-TMXDI）；いずれかのポリイソシアネートの三量化したイソシアヌレート、例えばトルエンジイソシアネートのイソシアヌレート、ジフェニルメタンジイソシアネートの三量体、テトラメチルキシレンジイソシアネートの三量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、及びこれらの混合物；いずれかのポリイソシアネートの二量化したウレジオン、例えばトルエンジイソシアネートのウレジオン、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレジオン、及びこれらの混合物；上記のイソシアネート及びポリイソシアネートから誘導した変性したポリイソシアネート；及びこれらの混合物である。さらに、芳香族脂肪族イソシアネートを、本発明の目的のために、先

20

30

40

50

に挙げた飽和イソシアネートのいずれかと混合することができる。

【0149】

イソシアネートとポリエーテルアミンのポリ尿素プレポリマーにおける未反応のNCO基の数を変化させて、反応の速度、得られた組成物の硬度等の因子を制御することができる。例えば、イソシアネートとポリエーテルアミンのポリ尿素プレポリマーにおける未反応のNCO基の数を約14%より小さくすることができる。1実施例では、ポリ尿素プレポリマーは約5%～約11%の未反応のNCO基を有し、より好ましくは約6%～約9.5%の未反応のNCO基を有する。1実施例では、未反応のNCO基の割合は約3%～約9%である。代替的には、未反応のNCO基の割合は約7.5%又はそれより低く、より好ましくは約7%又はそれより低い。他の実施例では、未反応のNCO基の割合は約2.5%～約7.5%、より好ましくは約4%～約6.5%である。

10

【0150】

生成された状態で、ポリ尿素プレポリマーが、プレポリマーの約10重量%から約20重量%の遊離イソシアネートモノマーを含んでもよい。この結果、1実施例では、ポリ尿素プレポリマーから遊離イソシアネートモノマーを除去しても良い。例えば、除去後、プレポリマーは1%またはそれ未満の遊離イソシアネートモノマーを含むことになる。他の実施例では、プレポリマーは約0.5重量%または逸れ未満の遊離イソシアネートモノマーを含んでもよい。

【0151】

ポリエーテルアミンを追加のポリオールとブレンドしてコポリマーを形成し、これを過剰のイソシアネートと反応させてポリ尿素プレポリマーを製造することもできる。1実施例では、コポリマーの約30重量%より少ないポリオールを飽和ポリエーテルアミンとブレンドする。他の実施例では、コポリマーの約20重量%より少ない、好ましくはコポリマーの約15重量%より少ないポリオールを、飽和ポリエーテルアミンとブレンドする。当業者に利用可能ないずれかの飽和ポリオール、例えばポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、炭化水素ポリオール、他のポリオール、及びこれらの混合物が、本発明に従ってブレンドするのに適している。これらのポリマーの分子量は約200～約4000であることができるが、約1000～約3000であることができ、より好ましくは約1500～約2500であることができる。

20

30

【0152】

ポリ尿素組成物を、ポリ尿素プレポリマーを単一の硬化剤またはそのブレンドで架橋して製造することができる。この発明で使用する硬化剤は、好ましくは、アミン-末端硬化剤、より好ましくは第2ジアミン硬化剤であり、これにより、組成物が単一の尿素結合のみを含むようになる。1実施例では、アミン-末端硬化剤の分子量は約64又はそれより大きい。他の実施例では、アミン-末端硬化剤の分子量は約2000又はそれより小さい。上述のとおり、所定のアミン-末端硬化剤を互換性のあるアミン-末端凝固点降下剤またはその混合物により改質してもよい。

【0153】

適切なアミン-末端硬化剤は、これに限定されないが、エチレンジアミン；ヘキサメチレンジアミン；1-メチル-2,6-シクロヘキシルジアミン；テトラヒドロキシプロピレンエチレンジアミン；2,2,4-及び2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン；4,4'-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ジシクロヘキシルメタン；1,4-ビス-(sec-ブチルアミノ)-シクロヘキサン；1,2-ビス-(sec-ブチルアミノ)-シクロヘキサン；4,4'-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ジシクロヘキシルメタンの誘導体；4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジアミン；1,4-シクロヘキサン-ビス-(メチルアミン)；1,3-シクロヘキサン-ビス-(メチルアミン)；ジエチレングリコールジ-(アミノプロピル)エーテル；2-メチルペンタメチレン-ジアミン；ジアミノシクロヘキサン；ジエチレントリアミン；トリエチレンテトラミン；テトラエチレンペンタミン；プロピレンジアミン；1,3-ジアミノプロパン；ジメチルアミ

40

50

ノプロピルアミン；ジエチルアミノプロピルアミン；イミド - ビス - プロピルアミン；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；イソホロンジアミン；4, 4' - メチレンビス - (2 - クロロアニリン)；3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミン；3, 5 - ジメチルチオ - 2, 6 - トルエンジアミン；3, 5 - ジエチルチオ - 2, 4 - トルエンジアミン；3, 5 - ジエチルチオ - 2, 6 - トルエンジアミン；4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン及びその誘導体；1, 4 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ベンゼン；1, 2 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ベンゼン；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 - アミノベンゾエート；ポリテトラメチレンオキシド - ジ - p - アミノベンゾエート；4, 4' - メチレンビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチレンアニリン)；4, 4' - メチレンビス - (2, 6 - ジエチルアニリン)；メタ - フェニレンジアミン；パラ - フェニレンジアミン；シクロヘキシルジメトール；及びこれらの混合である物。1実施例では、アミン - 末端硬化剤は4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジシクロヘキシルメタンである。

10

20

30

【0154】

適切な飽和アミン - 末端硬化剤は、これに限定されないが、エチレンジアミン；ヘキサメチレンジアミン；1 - メチル - 2, 6 - シクロヘキシルジアミン；テトラヒドロキシプロピレンエチレンジアミン；2, 2, 4 - 及び2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン；4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジシクロヘキシルメタン；1, 4 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - シクロヘキサン；1, 2 - ビス - (sec - ブチルアミノ) - シクロヘキサン；4, 4' - ビス - (sec - ブチルアミノ) - ジシクロヘキシルメタンの誘導体；4, 4' - ジシクロヘキシルメタレンジアミン；1, 4 - シクロヘキサン - ビス - (メチルアミン)；1, 3 - シクロヘキサン - ビス - (メチルアミン)；ジエチレングリコールジ - (アミノプロピル) エーテル；2 - メチルペンタメチレンジアミン；ジアミノシクロヘキサン；ジエチレントリアミン；トリエチレンテトラミン；テトラエチレンペンタミン；プロピレンジアミン；1, 3 - ジアミノプロパン；ジメチルアミノプロピルアミン；ジエチルアミノプロピルアミン；イミド - ビス - プロピルアミン；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；イソホロンジアミン；トリエチレンテトラミン；及びこれらの混合物である。1実施例では、アミン - 硬化剤は約64又はそれより大きい分子量を有する。さらに、上記のポリエーテルアミンのいずれかを、ポリ尿素プレポリマーと反応させる硬化剤として使用することができる。

【0155】

適切な触媒は、これに限定されないが、ビスマス触媒、オレイン酸、トリエチレンジアミン (DABCO (商標) - 33LV)、ジ - ブチルすずジラウレート (DABCO (商標) - T12) およびアセチル酸である。最も好ましい触媒は、ジ - ブチルすずジラウレート (DABCO (商標) - T12) である。DABCO (商標) 製品は、Air Products and Chemicals 社により製造されている。

【0156】

熱可塑性材料は他の熱可塑性材料とブレンドしてもよいが、熱硬化性材料は、ブレンドが不可能でない場合でも、熱硬化性材料が生成された後に均一にブレンドすることは困難である。好ましくは、飽和ポリウレタンは、カバー組成物および/または中間層組成物の約1%から約100%、より好ましくは、約10%から約75%を有する。カバーおよび/または中間層組成物の約90%から約10%、より好ましくは、約90%から約25%は以下に説明するように1または複数の他のポリマーおよび/または他の材料から構成されてよい。このようなポリマーは、これに限定されないが、ポリウレタン/ポリ尿素アイオノマー、ポリウレタンまたはポリ尿素、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリアミドおよびポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアクリリンである。とくに言及がない場合には、パーセントは対象のゴルフボール層の全組成物の重量パーセントである。

40

【0157】

50

ポリウレタンプレポリマーは、少なくとも一つのポリオール、例えばポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート又はポリエステルと少なくとも一つのイソシアネートとを組み合わせる製造される。熱硬化性ポリウレタンは、少なくとも一つのポリウレタンプレポリマーをポリアミン、トリオール又はテトラオールから選択する硬化剤で硬化して取得できる。熱可塑性ポリウレタンは、少なくとも一つのポリウレタンプレポリマーをジオール硬化剤で硬化して取得できる。ジオール及び／又はジオールのブレンドで硬化したウレタンエラストマーのいくつかはゴルフボールカバーが必要とする耐衝撃性を有するウレタンエラストマーを生成しないので、硬化剤の選択は臨界的である。ジオールで硬化したウレタンエラストマー配合物にポリアミン硬化剤をブレンドすると耐衝撃性及び耐切断性が改良された熱硬化性ウレタンが得られる。

10

【0158】

熱可塑性ポリウレタンに適切な材料をブレンドして熱可塑性目的物を生成することができる。これらの追加材料の例は、アイオノマー、例えば上記のSURLYN(商標)、ESCOR(商標)及びIOTEK(商標)コポリマーを含むことができる。

【0159】

この発明のゴルフボールのカバー及び／又は中間層の製造において飽和ポリウレタンと組み合わせることができる他の適切な材料は、イオン性又は非イオン性ポリウレタン及びポリ尿素、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリアミド及びポリエステル。例えば、カバー及び／又は中間層を、少なくとも一つの飽和ポリウレタンと熱可塑性又は熱硬化性イオン性及び非イオン性ウレタン及びポリウレタン、カチオン性ウレタンアイオノマー及びウレタンエポキシド、イオン性及び非イオン性ポリ尿素及びこれらのブレンドとのブレンドから製造することができる。適切なウレタンアイオノマーの例は「ゴルフボールカバー」と題する米国特許第5,692,974号に開示されており、参照してここに組み入れる。適切なポリウレタンの他の例は米国特許第5,334,673号に記載されている。適切なポリ尿素的例は米国特許第5,484,870号に記載されており、エポキシ基含有硬化剤で硬化された適切なポリウレタンの例は米国特許第5,908,358号に記載されており、参照してこれらの開示をここに組み入れる。

20

【0160】

種々の追加的な成分を、この発明のカバー組成物に添加することもできる。これらは、これに限定されないが、白色顔料、例えばTiO₂、ZnO、光学的明色化剤、界面活性剤、処理補助剤、発泡剤、UV安定剤、及び光安定剤である。飽和ポリウレタンは耐褪色性がある。しかしながら、天候によって機械特性が劣化するのに対して耐性があるわけではない。UV吸収剤および光安定剤を付加して、飽和ポリウレタンエラストマーの引張り強さおよび伸びを維持させることができる。適切なUV吸収剤及び光安定剤は、これに限定されないが、TINUVIN(商標)328、TINUVIN(商標)213、TINUVIN(商標)765、TINUVIN(商標)770及びTINUVIN(商標)622である。好ましいUV吸収剤はTINUVIN(商標)328であり、好ましい光安定剤はTINUVIN(商標)765である。TINUVIN(商標)製品は、Ciba-Geigy社から入手可能である。染料、光学的明色化剤及び蛍光顔料を、この発明に従って製造したポリマーで製造したゴルフボールカバー中に含むことができる。これらの追加的な成分を、それらの所望の目的を達成するいずれの量においても添加することができる。

30

40

【0161】

この発明のポリウレタンのために当業者に知られている任意の手法を採用できる。1つの慣用的に採用される手法は、ワンショット法として知られており、ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤を同時に混合するものである。この手法では、得られる混合物は非均一であり、製造業者にとって製品組成物の分子構造の制御が困難となる。好ましい混合方法はプレポリマー法として知られている。この方法では、硬化剤を添加する前にポリイソシアネートとポリオールを別々に混合する。この方法によりより均一な混合物が得られ、その結果よりコンシステントなポリマー組成物が得られる。この発明の層を製造する

50

他の適切な方法は、反応射出成形（“RIM”）、液状射出成形（“LIM”）、成分を予め反応させて射出成形可能な熱可塑性ポリウレタンを製造し次いで射出成形する方法であり、これらのすべては当業者に公知である。

【0162】

ポリウレタン組成物に添加することが可能な付加的な成分はUV安定剤および他の染料、さらには、蛍光増白剤および蛍光染料および顔料である。このような付加的な成分は、それらの所望の目的を達成するいずれの量においても添加することができる。

【0163】

ウレタンエラストマー材料を形成するために採用される注型可能な反応性液体は、当該技術において周知の種々の塗布方法、例えば、スプレー、圧縮成型、ディッピング、スピ
ンコーティング、注型、または流動コーティング法を採用して、コア上に塗布できる。
適切なコーティング手法の例が米国特許第5,733,428号に開示されており、参照
してここに組み入れる。

10

【0164】

外側カバーは、好ましくは、材料を混合し成型金型に案内して内側カバーの回りに形成される。粘度を、その時間にわたって、測定することが重要である。この測定により、成型金型に充填し、個を一方の反対に導入し、さらに成型金型を閉じるという後続のステップが適切なタイミングで行われ、コアおよびカバー反対の融合の芯だしが実現され、全体の一体性が達成される。コアを成型金型に導入するのに適切な硬化ウレタンミックスの粘度範囲は、約2000cPおよび約3000cPの間であり、好ましい範囲は約800
0pCから15000cPの間であることが判明している。

20

【0165】

カバーの製造を開始するために、モーターで駆動するミキサーを取り付けた混合ヘッド内で、ラインを通じて計量した量の硬化剤及びプレポリマーを供給することによって、プレポリマーと硬化剤の混合を行う。予熱した金型の上半体を充填しかつ各金型の開口に移動するセンタリングピンを使用して取り付けユニットに置く。後で、下半体の金型、又は一連の下半体の金型は、キャビティに導入したのと同量の混合物を保持する。反応材料が上半体の金型に約40～約80秒存在した後、コアを制御した速度で落下させ、ゲル状の反応混合物にする。

【0166】

ボールカップがボールのコアを減圧（又は部分的な真空）によって保持する。約40～約80秒間ゲル化した後で、金型の両半体にコアを置き、真空を解除してコアを離す。コア及び固化したカバーの半体を有する金型の半体をセンタリング取り付け具からはずし、反転させて第2の金型の半体に合わせ、該第2の金型に導入された選択した量の反応性ポリ尿素プレポリマー及び硬化剤は合わせる前の適切な時間にゲル化を開始する。

30

【0167】

同様に、米国特許第5006297号及び米国特許第5334673号の両者は、この発明で使用する注型可能な反応性液体を適用するのに使用することができる適切な成形技術を開示している。さらに、米国特許第6180040号および同第6180722号は二重コアゴルフボールを準備する方法を開示している。これらは参照して個々に組み入れ
る。なお、この発明の方法はこれらの技術に限定されない。

40

【0168】

この発明に従って準備されたボールは、所望の特性に応じて、通常の構造のボールと較べて、実質的に同一のまたは大きな弾力性または反発係数（「COR」）を実現し、そのうえで、圧縮または弾性率を減少させる。さらに、この発明に従って準備されたボールは、通常のボールと較べたときに、圧縮を増大させることなく、実質的に弾力性またはCORを大きくさせる。この弾力性の他の測度は、「損失正接」すなわちtanであり、これは物体の動的剛性を測定して得られる。損失正接およびそのような動的特性の用語は典型的にはASTM D4092-90に従って記述される。そして、低損失正接は、クラブからゴルフボールに加えられたエネルギーの多くが、動的エネルギーに変換されたことを

50

意味する。すなわち、エネルギーが発射測度は長い飛距離に変換されたことを意味する。ゴルフボールの剛性または圧縮剛性は例えば動的剛性により測定できる。大きな動的剛性は、大きな圧縮剛性を意味する。所望の圧縮剛性のゴルフボールを製造するために、架橋反応生成物の動的剛性は約 50000 N/m - 50 °C 未満でなければならない。好ましくは、その動的剛性は約 10000 から約 40000 N/m - 50 °C の間であり、より好ましくは、その動的剛性は約 20000 から約 30000 N/m - 50 °C の間でなければならない。

【0169】

ゴルフボールの各部分の成型プロセスおよび組成は典型的には材料特性の勾配をもたらす。先行技術で採用されていた手法は、一般に、硬度を調製して勾配を実現している。硬度は、静的な弾性率の定量手法であり、ゴルフボール使用、すなわち、クラブによる打撃に関連する変形速度での材料の弾性率を表さない。ポリマーサイエンスの分野で周知のように、時間 - 温度重畳原理を用いて代替変形速度をエミュレートできる。ポリブタジエンを含むゴルフボール部分については、0 °C から - 50 °C の間の温度で 1 - Hz 発振が、ゴルフボールの衝突速度と数量的に等価であると考えられている。したがって、0 °C から - 50 °C の温度、好ましくは、- 20 °C から - 50 °C の損失正接および動的剛性を測定すれば、ゴルフボールの性能を正確に推定できる。

【0170】

この発明の他の実施例では、この発明のゴルフボールは、実質的に球形であり、そのカバーは外側表面に複数のディンプルを有している。

【0171】

米国特許出願第 10 / 203015 号すなわち米国特許出願公開第 2003 / 0114565 号および米国特許出願第 10 / 108793 号すなわち米国特許出願公開第 2003 / 0050373 号は、ソフトで高柔軟性のアイオノマーを開示しており、参照してその開示内容をここに組み入れる。このアイオノマーは、好ましくは、少なくとも、1 つの E / X / Y コポリマーからなる酸コポリマーであり、ここで、E はエチレン、X は、
- エチレン系不飽和カルボン酸、かつ Y は柔軟化コモノマーである。X は好ましくはポリマーの 2 ~ 30 重量% (より好ましくは 4 ~ 20 重量%、最も好ましくは 5 ~ 15 重量%) の量で存在する。Y は好ましくはポリマーの 17 ~ 40 重量% (より好ましくは 20 ~ 40 重量%、最も好ましくは 24 ~ 35 重量%) の量で存在する。好ましくは、ベース樹脂のメルトインデックス (MI) は少なくとも 20 または少なくとも 40 であり、より好ましくは、少なくとも 75 であり、最も好ましくは少なくとも 150 である。この発明に含まれる具体的なソフトな弾力性のあるアイオノマーは、有益な物理特性のメルトプロセス可能なポリマーをもたらす MI および中和レベルの、部分的に中和されたエチレン / (メタ) アクリル酸 / ブチル (メタ) アクリレートコポリマーである。これらコポリマーは少なくとも部分的に中和されている。好ましくは、少なくとも 40 またはより好ましくは少なくとも 55、さらにより好ましくは約 70、最も好ましくは約 80 の酸コポリマー中の酸部分が 1 または複数のアルカリ金属、遷移金属またはアルカリ土類金属カチオンにより中和されている。この発明のアイオノマーを製造するのに有益なカチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、または亜鉛またはこれらカチオンの組み合わせである。

【0172】

この発明は、また、「改質」ソフト、弾力性熱可塑性アイオノマーに関し、これは、(a) 酸コポリマーまたは上述のように製造されたメルトプロセス可能なアイオノマーと (b) 1 または複数の有機酸またはその塩とのメルトブレンドを含み、すべての酸 (a) および (b) のうちの 80 % より多く、好ましくは 90 % より多くのものが中和されている。好ましくは、すべての酸 (a) および (b) の 100 % がカチオン源により中和されている。好ましくは、酸 (a) および (b) の中和に必要とされる量より多くのカチオン源が、酸 (a) および (b) を中和するのに用いられる。脂肪酸または脂肪酸塩とブレンドすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0173】

有機酸またはその塩が、コポリマーの柔軟性を増大させるのに十分なだけ添加される。好ましくは、コポリマーの残存のエチレン結晶性を実質的に除去するのに十分な量、有機酸またはその塩が添加される。

【0174】

好ましくは、有機酸またはその塩は、コポリマーおよび有機酸の全量に対して少なくとも約5%（重量ベース）だけ添加される。より好ましくは、有機酸またはその塩は少なくとも約15%、さらにより好ましくは少なくとも約20%添加される。好ましくは、有機酸は、コポリマーおよび有機酸の全量に対して約50%（重量ベース）まで添加される。より好ましくは、有機酸またはその塩は約40%まで、さらにより好ましくは約35%まで添加される。非揮発性（non-volatile）、非移行性（non-migratable）の有機酸は、好ましくは、1または複数の脂肪族、単官能性有機酸またはその塩であり、以下に記述されるとおりであり、具体的には、36個未満の炭素原子を有する、1または複数の脂肪族、単官能性飽和または不飽和有機酸であり、好ましくは、ステアリン酸またはオレイン酸である。脂肪酸または脂肪酸塩が最も好ましい。

10

【0175】

脂肪酸（塩）改質のプロセスは当技術分野で知られている。例えば、この発明の改質された高中和のソフト弾力性の酸コポリマーアイオノマーは、つぎの（a）および（b）により製造できる。

（a）（1）柔軟化モノマーまたは他の手段を添加して結晶性を破壊させた、エチレン、 $C_3 - 8$ - エチレン系不飽和カルボン酸コポリマーまたはそのメルトプロセス可能なアイオノマーに、（2）実質的に弾力性を増強させ残存のエチレン結晶性を破壊（好ましくは除去）するにたる非揮発性、非移行性の有機酸を、同時に、または順次にメルトブレンドし、同時にまた順次に、

20

（b）すべての酸部分（酸コポリマー中の酸部分、および非揮発性、非移行性有機酸が有機酸であればその有機酸中の酸部分を含む）の中和レベルを所望のレベルにするのに十分な量のカチオン源を添加する。

【0176】

組成物中のX対Yの重量比は少なくとも約1：20である。好ましくは、X対Yの重量比は少なくとも約1：15であり、より好ましくは約1：10である。さらに組成物中のX対Yの重量比は約1：1.67までであり、より好ましくは、約1：2までである。最も好ましくは、組成物中のX対Yの重量比は約1：2.2までである。

30

【0177】

この発明でアイオノマーを生成するために使用される酸コポリマーは好ましくは「直接」酸コポリマー（高レベルの軟化モノマーを含む）である。上述のとおり、酸コポリマーは少なくとも部分的に中和され、好ましくは組成物中の少なくとも約40%のXが中和される。より好ましくは少なくとも約55%のXが中和される。さらに好ましくは少なくとも約70%、最も好ましくは少なくとも約80%のXが中和される。コポリマーが高度に中和される場合（例えば、少なくとも45%、好ましくは50%、55%、70%または80%の酸部分）、酸コポリマーのMIを十分に大きくして、中和された樹脂のMIが、ASTM D-1238、条件Eで100°C、2160グラムの重さで、測定できるようにする。好ましくは、得られたMIは少なくとも0.1であり、好ましくは少なくとも0.5であり、より好ましくは少なくとも1.0またはそれ以上である。好ましくは、高度に中和したコポリマーについて、酸コポリマーベースの樹脂のMIは少なくとも20または少なくとも40、少なくとも70であり、より好ましくは、少なくとも150である。

40

【0178】

酸コポリマーは好ましくはアルファオレフィン、具体的には $C_3 - 8$ 、 $C_3 - 8$ - エチレン系不飽和カルボン酸、具体的にはアクリル酸およびメタクリル酸、およびアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択された柔軟化モノマーを含み、アルキル

50

基は1 - 8の炭素原子を含むコポリマーである。「柔軟化」は結晶性が破壊（ポリマーの結晶性が少なくなる）されることを意味する。アルファオレフィン $C_2 - C_4$ のアルファオレフィンであるが、この発明に使用するに際してはエチレンが最も好ましい。したがってアルファオレフィンとしてエチレンを中心に説明する。

【0179】

酸コポリマーは、アルファオレフィンがエチレンの場合、E/X/Yコポリマーとして記述でき、ここで、Eはエチレン、Xは、
- エチレン系不飽和カルボン酸、かつYは柔軟化モノマーである。Xは好ましくはポリマーの2 ~ 30重量%（より好ましくは4 ~ 20重量%、最も好ましくは5 ~ 15重量%）の量で存在する。Yは好ましくはポリマーの17 ~ 40重量%（より好ましくは20 ~ 40重量%、最も好ましくは24 ~ 35重量%）の量で存在する。

10

【0180】

高レベルの酸（X）を伴うエチレン酸コポリマーは、モノマー・ポリマー層分離に起因して、連続して重合するように準備するのが困難である。ただし、米国特許第5028674号に記載されている「共溶媒法」（*co-solvent technology*）を採用して、または、低酸を伴うコポリマーを準備できる圧力よりいくらか大きな圧力を採用することにより、この困難を回避できる。

【0181】

具体的な酸コポリマーはエチレン/（メタ）アクリル酸/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、およびエチレン/（メタ）アクリル酸/メチル（メタ）アクリレートターポリマーである。

20

【0182】

採用される有機酸は、脂肪族、モノ官能性（飽和、不飽和または多不飽和）有機酸であり、具体的には36個未満の炭素原子を具備するものである。脂肪酸または脂肪酸塩が好ましい。塩は広範囲のうちのいずれのものでもよく、具体的には、有機酸のバリウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、ビスマス、カリウム、ストロンチウム、マグネシウムまたはカルシウムの塩である。この発明に有益な具体的な有機酸は、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、およびリノール酸である。

30

【0183】

オプションのフィラー要素は上述の要素のブレンドの密度を調製するために選択され、その選択は、部品（例えば、カバー、アントル、コアー、センター、多層コアーまたはボール中の中間層）ごとに異なり、また所望のゴルフボールの種類（例えばワンピース、ツーピース、スリーピースまたはマルチピースボール）ごとに異なる。これについては以下に詳述する。

【0184】

一般に、フィラーは約4 g/cm³を上回る密度、好ましくは5 g/cm³を上回る密度の無機物であり、組成物の全重量を基準にして0から役60重量%の間の量だけ存在する。有益なフィラーの例は、酸化亜鉛、硫化バリウム、ケイ酸鉛、炭化タングステン、その他、ゴルフボールに用いられる周知の他のフィラーである。フィラー材料は非反応性またはほとんど非反応性であって、かつ硬質化させたり圧縮を大きくしたりするものでなく、また著しく反発係数を減少させたりしないことが好ましい。

40

【0185】

この発明の実施するうえで有益な付加的なオプションの添加物は、酸コポリマーワックス（例えばAllied wax AC143で、これはエチレン/16 - 18%アクリル酸コポリマーで、平均分子量が2040と考えられている）であり、これは、フィラー材料（例えばZnO）とエチレンコポリマーの酸部分との間の反応を阻止するのに役立つ。他のオプションの添加物はTiO₂であり、これは漂白剤、光沢剤、界面活性剤、処理助剤として用いられる。

50

【0186】

アイオノマーは通常のアイオノマーコポリマー（ジ - 、ター - 等）とブレンドしてもよく、周知の手法を用いて製品特性を所望のものに調整する。ブレンドしても、依然として、従来のアイオノマーをベースにしてブレンドした場合に較べて硬度が小さく、弾性率が大きい。

【0187】

また、アイオノマーは非イオン性熱可塑性樹脂とブレンドして製品特性を調製しても良い。非イオン性の熱可塑性樹脂は、これら例示に限定されないが、熱可塑性エラストマー例えばポリウレタン、ポリ - エーテル - エステル、ポリ - アミド - エーテル、ポリエーテル - 尿素、PEBA X（ポリエーテル - ブロック - アミドをベースにしたブロックコポリマーの族で、A t o c h e mから商業的に入手できる）、シチレン - ブタジエン - スチレン（SBS）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、その他、ポリアミド（オリゴマーまたはポリマー）、ポリエステル、ポリオレフィン（PE、PP、E/Pコポリマー等を含む）、種々のコモノマーを伴うエチレンコポリマー（これは例えばビニルアセテート、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、エポキシ官能化モノマー、CO等）、マレイン酸無水物グラフト化、エポキシ化等を伴う官能価コポリマー、EPDMのようなエラストマー、メタローセン触媒PEおよびコポリマー、熱硬化性エラストマーの粉碎粉末、その他を含む。そのような熱可塑性ブレンドでは、第1の熱可塑性材料は約1%から約99%の重量であってよく、また、第2の熱可塑性材料は約99%から約1%の重量であってよい。

10

20

【0188】

さらに、米国特許出願第10/269341号すなわち米国特許出願公開第2003/0130434号、および米国特許第6653382号の組成物hz、ソリッド球に形成されたときにCORを増大させる。これらは参照してここに組み入れる。

【0189】

この発明の熱可塑性組成物は、ポリマーを含み、これが、1.50から1.54インチの径の球を形成し、この球を初速度125フィート/秒で発射させ、初速度地点から3フィート離れたスチール板に当て、その跳ね返り速度を決定し、跳ね返り速度を初速度で割って反発係数（COR）とする、A t t i圧縮は100を上回る。

30

【0190】

この発明の熱可塑性組成物は好ましくは（a）36個未満の炭素原子を有する、脂肪族、モノ官能性有機酸、（b）エチレン、 $C_3 - C_8$ の、 - エチレン系不飽和カルボン酸コポリマーおよびそのアイオノマーを含む。ただし、（a）および（b）の酸すべての90%を上回る部分、好ましくは100%近くの部分が中和されている。

【0191】

熱可塑性組成物は、好ましくは、（1）エチレン、 $C_3 - C_8$ の、 - エチレン系不飽和カルボン酸コポリマー（これは軟化モノマーまたは他の手段を高酸レベルまで添加して結晶性を破棄させたもの）と、（2）非揮発性、非移行性の薬剤、例えば残留エチレン件招請を実質的にまたは完全に抑制する性能により選択された有機酸（または塩）とからなる、メルトプロセス可能な、高中和（90%を越え、好ましくは100%で、さらに好ましくは100%を越える）のポリマーである。有機酸（または塩）以外の薬剤を用いても良い。

40

【0192】

酸コポリマーまたはアイオノマーを十分な量の具体的な有機酸（またはその塩）により改質することにより、加工性や伸びや耐久性のような特性を損なうことなく、酸コポリマーを高度の中和できることが知られている。この発明に利用される有機酸は、脂肪族、モノ官能性、飽和または不飽和、有機酸であり、具体的には、36個未満の炭素原子を具備するものであり、さらに具体的には、非揮発性かつ非移行性があり、イオン性配列の柔軟化特性およびエチレン結晶抑圧特性を有するものである。

【0193】

50

十分な有機酸を添加することにより、アイオノマーを生成するための酸コポリマー中の 90%を上回る、100%近くの、また好ましくは100%の酸部分が中和でき、この際、加工性や伸び、耐久性のような特性を損なうことがない。

【0194】

メルトプロセス可能な、高中和の酸コポリマーアイオノマーはつぎのようにして製造できる。

(a)(1)エチレン、
、
-エチレン系不飽和C₃-₈カルボン酸コポリマーまたはそのメルトプロセス可能なアイオノマー(アイオノマーは処理不能すなわちメルトプロセス不能なレベルまで中和されていない)に、(2)36個未満の炭素原子を有する1または複数の脂肪族、モノ官能性、飽和または不飽和有機酸またはその塩をメルトブレンドし、さらに同時に、または順次に、

(b)すべての酸部分(酸コポリマー中および有機酸中のものを含む)の中和レベルを90%を越え、好ましくは100%近く、より好ましくは100%に増加させるに足る量のカチオン源を添加する。

【0195】

好ましくは、この発明の高中和熱可塑性はつぎのようにして製造される。

(a)(1)柔軟化モノマーまたは他の手段を添加して結晶性を破壊させた、エチレン、
、
-エチレン系不飽和C₃-₈カルボン酸コポリマーまたはそのメルトプロセス可能なアイオノマーに、(2)実質的に残存のエチレン結晶性を除去するにたる非揮発性、非移行性の有機酸を、メルトブレンドし、同時に、または順次に、

(b)すべての酸部分(酸コポリマー中の酸部分、および非揮発性、非移行性有機酸が有機酸であればその有機酸中の酸部分を含む)の中和レベルを90%を越え、好ましくは100%近く、より好ましくは100%のレベルにするのに十分な量のカチオン源を添加する。

【0196】

この発明でアイオノマーを製造するために用いられる酸コポリマーは好ましくは「直接」酸コポリマーである。酸コポリマーは好ましくはアルファオレフィン、具体的にはC₃-₈、
、
-エチレン系不飽和カルボン酸、具体的にはアクリル酸およびメタクリル酸、コポリマーである。それらはオプションとして第3の柔軟化モノマーを含んで良い。「柔軟化」は結晶性が破壊(ポリマーの結晶性が少なくなる)されることを意味する。適切な「柔軟化」コモノマーはアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択された柔軟化モノマーであり、アルキル基は1-8の炭素原子を含む。

【0197】

酸コポリマーは、アルファオレフィンがエチレンの場合、E/X/Yコポリマーとして記述でき、ここで、Eはエチレン、Xは
、
-エチレン系不飽和カルボン酸、かつYは柔軟化コモノマーである。Xは好ましくはポリマーの3~30重量%(より好ましくは4~25重量%、最も好ましくは5~20重量%)の量で存在し、Yは好ましくはポリマーの0~30重量%(より好ましくは3~25重量%、または10~23重量%)の量で存在する。

【0198】

球は完全に中和されたアイオノマーAおよびBから準備された。

【表 1】

表 1

サンプル	樹脂タイプ (%)	酸タイプ (%)	カチオン (%中和)	M. I. (g/10 分)
1 A	A (60)	オレイン (40)	Mg (100)	1.0
2 B	A (60)	オレイン (40)	Mg (105) *	0.9
3 C	B (60)	オレイン (40)	Mg (100)	0.9
4 D	B (60)	オレイン (40)	Mg (105) *	0.9
5 E	B (60)	ステアリン (40)	Mg (100)	0.85

10

A - 76.9%エチレン、14.8%通常のブチルアクリレート、8.3%アクリル酸。

B - 75%エチレン、14.9%通常のブチルアクリレート、10.1%アクリル酸。

(*) は、カチオンが、樹脂および有機酸中のすべての酸の105%が中和されるに足ることを示す。

【0199】

これら組成物は1.53インチの球に成型され、そのデータはつぎの表のとおりである。

【表 2】

20

表 2

サンプル	Atti 圧縮	COR@125ft/s
1 A	75	0.826
2 B	75	0.826
3 C	78	0.837
4 D	76	0.837
5 E	97	0.807

【0200】

30

さらに、商業的に入手かのような高度に中和されたポリマー HNP 1 および HNP 2 のテストはつぎの特性を示した。

【表 3】

表 3

材料特性		
	HNP 1	HNP 2
比重 (g/cm ³)	0.966	0.974
メルトフロー、190°C、10-Kg 荷重	0.65	1.0
ショアDフレックスバー (40時間)	47.0	46.0
ショアDフレックスバー (2週間)	51.0	48.0
曲げ弾性率、psi (40時間)	25800	16100
曲げ弾性率、psi (2週間)	39900	21000
DSC融解点 (°C)	61.0	61/101
湿度 (ppm)	1500	4500
重量%Mg	2.65	2.96

40

【表 4】

表 4

ソリッド球データ					
材料	HNP 1	HNP 2	HNP 2 a	HNP 1 a	HNP 1 a / HNP 2 a (50:50 ブレンド)
比重(g/cm ³)	0. 9 5 4	0. 9 5 9	1. 1 5 3	1. 1 4 6	1. 1 4 8
フィラー	なし	なし	タングステン	タングステン	タングステン
圧縮	1 0 7	8 3	8 6	6 2	7 2
COR	0. 8 2 7	0. 8 5 3	0. 8 4 4	0. 8 0 6	0. 8 2 2
シヨアD	5 1	4 7	4 9	4 2	4 5
シヨアC			7 9	7 2	7 5

10

これら材料はこの発明の好ましいセンターおよび / またはコア層の組成物での例である。これらはカバー層として用いても良い。

【0201】

この発明のゴルフボール部品、とくにコア（センターおよび / または外側コア層）はエチレンと、
、
- 不飽和カルボン酸とのコポリマーから製造されて良い。他の実施例では、これらは、エチレンと、
、
- 不飽和カルボン酸と、
n - アルキルアクリレートとのターポリマーから製造されて良い。好ましい実施例では、
n - アルキルアクリレートは
n - ブチルアクリレートである。さらに、好ましい形態では、コポリマーまたはターポリマーはベース樹脂の 5 p h r を越える脂肪酸塩のレベルを含む。好ましい脂肪酸塩はオレイン酸マグネシウムまたはステアリン酸マグネシウムである。

20

【0202】

中間層のカルボン酸は金属イオンで 1 0 0 % 中和されることが強く望まれる。カルボン酸を中和するために用いる金属イオンは、当分野で知られている任意に金属イオンでよい。好ましくは金属イオンはマグネシウムイオンを含む。中間層に用いられる材料が 1 0 0 % 中和されていない場合、得られる弾力特性、例えば COR および初速度は十分でなく、この発明による初速度や飛距離特性の改善はもたらされないかもしれない。

【0203】

ゴルフボール部品は、コポリマーまたはターポリマーの 3 つの成分を種々のレベルで有し、これは、約 6 0 から約 9 0 % のエチレン、約 8 から約 2 0 重量 % の、
、
- 不飽和カルボン酸、および 0 % から約 2 5 % の n - アルキルアクリレートである。コポリマーまたはターポリマーは所定量の脂肪酸塩を含んでも良い。脂肪酸塩は好ましくはオレイン酸マグネシウムである。これら材料は D u P o n t 社から D u P o n t H P F （商標）の商標名の下で商業的に入手できる。

30

【0204】

1 実施例では、センターおよび / またはコア層（または他の中間層）は、約 8 1 重量 % のエチレンおよび約 1 9 重量 % のアクリル酸のコポリマーを有する。ここで、1 0 0 % のカルボン酸基はマグネシウムイオンで中和されている。コポリマーは少なくとも 5 p h r のオレイン酸マグネシウムを含む。この層として使用して好適な材料は D u P o n t 社から D u P o n t H P F S E P 1 3 1 3 - 4 （商標）の商標名で入手できる。

40

【0205】

第 2 の好ましい実施例では、コアおよび / またはコア層（または他の中間層）は、約 8 5 重量 % のエチレンおよび約 1 5 重量 % のアクリル酸のコポリマーを有する。ここで、1 0 0 % の酸基はマグネシウムイオンで中和されている。コポリマーは少なくとも 5 p h r のオレイン酸マグネシウムを含む。この層として使用して好適な材料は D u P o n t 社から D u P o n t H P F S E P 1 3 1 3 - 3 （商標）の商標名で入手できる。

【0206】

第 3 の好ましい実施例では、コアおよび / またはコア層（または他の中間層）は、約 8

50

8重量%のエチレンおよび約12重量%のアクリル酸のコポリマーを有する。ここで、100%の酸基はマグネシウムイオンで中和されている。コポリマーは少なくとも5phrのオレイン酸マグネシウムを含む。この層として使用して好適な材料はDuPont社からDuPont HPF AD1027(商標)の商標名で入手できる。

【0207】

さらに他の好ましい実施例では、コアおよび/またはコア層(または他の中間層)は、ボールをバランスさせるように目標の比重へと調整される。例えば、約1.61オンスの重量で約1.68インチの径のゴルフボールについて、目標の比重は約1.125である。目標の比重がゴルフボールのサイズおよび重量に左右されることは当業者によく理解されている。比重は、無機フィラーを用いて所望の目標に調整される。内側カバー層を所望の比重にするために用いられる好ましいフィラーは、これに限定されないが、タングステン、酸化亜鉛、硫化バリウム、および酸化チタンである。他の適切なフィラーは、具体的には、ナノまたは複合材料であり、米国特許第6793592号および米国特許出願第10/037987号に開示されるものであり、参照してこれを含める。

10

【0208】

上述の組成物から生成されたいくつかの好ましいゴルフボール層を、DuPont HPF RX-85(商標)、DuPont HPF SEP 1313-3(商標)、またはDuPont HPF 1313-4(商標)を用いたゴルフボールセンター上に成型した。1)DuPont HPF RX-85(商標)は約88重量%のエチレンおよび約12重量%のアクリル酸のコポリマーであり、酸基の100%がマグネシウムイオンにあり中和されている。この材料はさらに固定量のオレイン酸マグネシウムを含む。この材料はタングステンを用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の局面で測定)は約58から約60である。2)DuPont HPF SEP 1313-3(商標)は約85重量%のエチレンおよび約15重量%のアクリル酸のコポリマーであり、酸基の100%がマグネシウムイオンにあり中和されている。この材料はさらに固定量のオレイン酸マグネシウムを含む。この材料はタングステンを用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の局面で測定)は約58-60である。3)DuPont HPF SEP 1313-4(商標)は約81重量%のエチレンおよび約19重量%のアクリル酸のコポリマーであり、酸基の100%がマグネシウムイオンにあり中和されている。この材料はさらに固定量のオレイン酸マグネシウムを含む。この材料はタングステンを用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の局面で測定)は約58-60である。

20

30

【0209】

センター/コア/層は、ターポリマーの3つの成分を種々のレベルで有し、これは、約60から約80%のエチレン、約8から約20重量%の、-不飽和カルボン酸、および0%から約25%のn-アルキルアクリレートである。ターポリマーも所定量の脂肪酸塩、好ましくはオレイン酸マグネシウムを含んでよい。これら材料はDuPont社からDuPont HPF(商標)の商標名の下で商業的に入手できる。好ましい実施例では、この発明に使用して好適なターポリマーは、約75%から80重量%のエチレン、約8%から約12重量%のアクリル酸、および約8%から17重量%のn-ブチルアクリレートからなる。カルボン酸のすべてはマグネシウムイオンにより中和され、少なくとも5phrのオレイン酸マグネシウムを含む。

40

【0210】

他の実施例では、カバー層が、約70から75重量%のエチレン、約10.5重量%のアクリル酸、および15.5%から約16.5重量%のn-ブチルアクリレートからなるターポリマーを含む。ターポリマーも所定量のオレイン酸マグネシウムを含んでよい。この層に使用して好適な材料はDuPont HPF(商標) AD1027の商標の下で販売されている。

【0211】

他の実施例では、センター/コア/層が、約88重量%のエチレンおよび約12重量%

50

のアクリル酸からなるコポリマーを含み、100%のアクリル酸がマグネシウムイオンにより中和されている。センター/コア/層も所定量のオレイン酸マグネシウムを含んでよい。この実施例に使用して好適な材料は、DuPont社により実験製品番号SEP 1264-3として製造された。好ましくは、センター/コア/層は不活性フィラーを用いて目標の1.125の比重に調合してカバー層の性能特性への影響を最小化して密度を調整する。所望の比重を得るためにセンター/コア/層に調合するために用いる好ましいフィラーは、これに限定されないが、タングステン、酸化亜鉛、硫化バリウム、および酸化チタンである。

【0212】

第一セットの中間層は、DuPont HPF (商標) AD1027を用いてコア上に成型された。これは、約73から74%のエチレン、約10.5%のアクリル酸、および15.5%から約16.5重量%のn-ブチルアクリレートからなるターポリマーであり、100%の酸基がマグネシウムイオンにより中和されている。さらにターポリマーは5phrを超える固定量のオレイン酸マグネシウムを含んでよい。この材料は硫化バリウムおよび酸化チタンを用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の曲面で測定)は約58-60である。

10

【0213】

第二セットの層は、DuPont 実験用HPF (商標) SEP1264-3を用いて実験用コアの各々の上に成型された。これは、約88%のエチレン、および約12%のアクリル酸からなるターポリマーであり、100%の酸基がマグネシウムイオンにより中和されている。さらにコポリマーは5phrを超える固定量のオレイン酸マグネシウムを含んでよい。この材料は酸化亜鉛を用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の曲面で測定)は約61-64である。

20

【0214】

第一セットのカバーは、DuPont HPF (商標) 1000を用いてコア/層部品の各々の上に成型された。これは、約75から76%のエチレン、約8.5%のアクリル酸、および15.5%から約16.5重量%のn-ブチルアクリレートからなるターポリマーであり、100%の酸基がマグネシウムイオンにより中和されている。さらにターポリマーは少なくとも5phrの固定量のステアリン酸マグネシウムを含む。この材料は硫化バリウムおよび酸化チタンを用いて約1.125の比重に調合される。この材料のショアD硬度(内側カバー層の曲面で測定)は約60-62である。

30

【0215】

1実施例では、センターまたは内側コアを製造してゴルフボールの製造を開始する。内側コア、中間層、およびカバーは、圧縮成型、射出成型により製造される。この種のセンター、中間層およびカバーを製造する手法はこの技術分野で周知である。センターおよび外側コアならびにカバーに用いられる材料は、所望の競技特性を達成するように選択される。センターおよび外側コアの材料はかなり材料特性が異なっており、センターおよび外側コアの材料の間に所定に関係ができ、ボールの所望の競技特性が達成される。

【0216】

1実施例では、センターは、第1のショアD硬度、第1の弾性率、第1の比重および第1のベイショア弾力性の第1の材料から製造される。外側コアまたは中間層は、第2のショアD硬度、第2の弾性率、第2の比重および第2のベイショア弾力性の第1の材料から製造される。好ましくは、第1の材料の材料特性は、第1のショアD硬度が第2のショアD硬度から少なくとも10ポイント異なるもの、第1の弾性率が第2の弾性率から少なくとも10%異なるもの、第1の比重が第2の比重から少なくとも0.1異なるもの、または第1のベイショア弾力性が第2のベイショア弾力性から少なくとも10%異なるものからなるグループから選択された少なくとも1つと等しい。より好ましくは、第1の材料はこれら材料特性の関係をすべて満たす。

40

【0217】

さらに、第1の材料は、約30から約80の間の第1のショアD硬度、約5000ps

50

i から約 100,000 psi の第 1 の弾性率、約 0.8 から約 1.6 の間の第 1 の比重、および約 30% を超える第 1 のベシヨア弾力性を有することが好ましい。

【0218】

他の実施例では、第 1 のシヨア D 硬度は第 2 のシヨア D 硬度より小さく、第 1 の弾性率は第 2 の弾性率より小さく、第 1 の比重は第 2 の比重より小さく、かつ第 1 のベシヨア弾力性は第 2 のベシヨア弾力性より小さい。他の実施例では、第 1 の材料特性は第 2 の材料特性より大きい。第 1 の材料特性および第 2 の材料特性の間の関係は所望の競技特性に左右される。

【0219】

適切なセンターおよび外側コア材料は、有機脂肪酸およびその塩または金属カチオン、またはこれらの組み合わせにより中和した、HN P、熱硬化性材料、例えば、ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン；熱可塑性材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミドまたはポリエステル；または熱可塑性エラストマーである。適切な熱可塑性エラストマーは、PEBA X (商標)、HYTEL (商標)、熱可塑性ウレタン、および KRATON (商標) であり、これらはそれぞれ Elf - Atochem 社、DuPont 社、BF Goodrich 社、および Shell 社から商業的に入手できる。センターおよび外側コア材料は成型材料から製造してもよい。適切な成型材料は、これに限定されないが、ウレタン、尿素、エポキシ、または硬化材である。

【0220】

カバーは、ゴルフボールカバーとして用いられる通常の方法から所望の性能特性に応じて選択される。カバーは 1 または複数の層からなってもよい。カバー材料、例えば、アイオノマー樹脂、アイオノマー樹脂のブレンド、熱可塑性または熱硬化性ウレタン、およびバラタを、当技術分野で知られ、また上述したように、採用できる。他の実施例では、上述の層に、付加的な層を加えてもよく、また、既存の層を多材料により製造してもよい。

【0221】

センタが流体充填センターにより構成される場合には、センターが先に製造されて中間層がセンタの周りに成型される。通常の方法をこの処理に採用できる。そして、外側コアおよびカバーがその上に形成され、これは上述のとおりである。センターコア中の流体は、広範囲の材料でよく、例えば、空気、水溶液、液体、ゲル、泡、ホットメルト、その他の流体材料及びそれらの組合せである。ボールの特性パラメータ、例えば、慣性モーメントまたはスピン減衰レートを修正するために流体を変更する。適切な液体の例は、塩水のような水溶液、コーンシロップ、塩水とコーンシロップ、グリコールと水又は油である。液体はさらにペースト、粘土の様なコロイド懸濁液、バライト、水又はその他の液体中のカーボンブラック、又は、塩水 / グリコール混合物であってよい。適当なゲルの例は、水ゼラチンゲル、ヒドロゲル、水 / メチルセルロースゲル及び、スチレン - ブタジエン - スチレンゴムの様な材料をベースとしたコポリマーゴム及びパラフィン系及び / 又はナフテン系オイルである。適当なメルトの例は、ワックス及びホットメルトである。ホットメルトは、室温又は凡そ室温で固体であって、昇温度で液体となる材料である。液体コアは、内側コア、外側コア及びカバーの成形中に高温に加熱されるので、高い融点温度が望ましい。或いは又、液体は、固体を形成する為に組合わせる選択的反応性液体体系であってよい。適当な反応性液体の例は、シリケートゲル、アガーゲル、過酸化物硬化ポリエステル樹脂、二成分系エポキシ樹脂、過酸化物硬化液体ポリブタジエンゴム組成物である。

【0222】

「実効圧縮定数」は「EC」とも表記され、これは、コアに用いられる任意の単一の材料から製造した 1.50 インチ径の球に 100 Kg の加重下の偏位の比であり、式 $EC = F / d$ により表される。ここで F は 100 Kg の加重であり、d はミリメートルで表される偏位である。テスト球が内側コア材料のみの場合には、内側コア材料単独の実効圧縮定数が EC_{IC} で表記される。テスト球が外側コア材料のみの場合には、外側コア材料単独の実効圧縮定数が EC_{OC} で表記される。内側コアおよび外側コアの定数 EC_{IC} および E

10

20

30

40

50

C_{oc} の和は定数 $E C_s$ である。テスト球が内側および外側コア材料の場合には、コア実効圧縮定数が $E C_c$ で表記される。コア実効圧縮定数が C_c が、内側コアおよび外側コアの定数 $E C_{ic}$ および $E C_{oc}$ の和 $E C_s$ でより小さいときに、非常に好ましいコアが製造されることが判明した。コア実効圧縮定数が C_c が、内側コアおよび外側コアの定数 $E C_{ic}$ および $E C_{oc}$ の和 $E C_s$ の約 90% より小さいことが推奨される。より好ましくは、コア実効圧縮定数が C_c が、内側コアおよび外側コアの定数 $E C_{ic}$ および $E C_{oc}$ の和 $E C_s$ の 50% より小さい。内側コア材料と外側コア材料との比や内側コアと外側コアの幾何形状は、これらコア実効圧縮定数を実現するように選択される。

【0223】

得られたゴルフボールの反発係数は典型的には約 0.7 より大きく、好ましくは約 0.75 より大きく、さらに好ましくは約 0.78 より大きい。また、このゴルフボールの A_{tti} 圧縮は典型的には少なくとも約 40、好ましくは約 50 から約 120、より好ましくは約 60 から 100 である。ゴルフボール硬化ポリブタジエン材料の硬度は典型的には少なくとも約 15 ショア A であり、好ましくは約 30 ショア A および 80 ショア D の間であり、より好ましくは約 50 ショア A および 60 ショア D の間である。

10

【0224】

有機脂肪酸およびその塩により中和した HNP に加えて、コア組成物は、少なくとも約 40 の弾力性インデックスを有する少なくとも 1 つのゴム材料を含んでよい。したがって、弾力性ゴルフボールを製造するポリマーはこの発明に好適であり、これに限定されないが、テキサス州オレンジの Bayer 社から商業的に入手できる CB23、CB22 や、イタリアの Enichem 社から商業的に入手できる BR60 やオハイオ州アクロンの Goodyear 社から商業的に入手できる 1207 である。

20

【0225】

さらに、非加硫ゴム、例えば、ポリブタジエンは、この発明にしたがって準備されたゴルフボールにおいて、約 40 および約 80 の間のムーニ粘度を有し、より好ましくは約 45 から約 65、最も好ましくは約 45 から約 55 の間のムーニ粘度を有する。ムーニ粘度は典型的には ASTM - D 1646 にしたがって測定される。

【0226】

この発明にしたがってゴルフボールを製造する場合、典型的には、ゴルフボールは、約 60 パーセントを超えるディンプル領域、好ましくは約 65 パーセントを越え、より好ましくは約 75 パーセントを越えるディンプル領域を有する。ゴルフボールのカバーの曲げ弾性率は、ASTM 手法 D 6272098、手順 B で測定したときに、典型的には約 500 psi を越え、好ましくは、約 500 psi から約 150,000 psi である。上述のとおり、外側カバー層は好ましくは比較的柔らかなポリウレタン材料から形成される。具体的には、外側コア層の材料の材料硬度は、ASTM - D 2240 で測定したときに、約 45 ショア D 未満であり、好ましくは約 40 ショア D 未満であり、より好ましくは約 25 および約 40 ショア D の間であり、最も好ましくは約 30 および約 40 ショア D の間である。ケーシングの材料硬度は好ましくは約 70 ショア D 未満であり、より好ましくは約 30 から約 70 ショア D の間であり、最も好ましくは約 50 から約 65 ショア D の間である。

40

【0227】

好ましい実施例では、中間層の材料硬度は、約 40 および約 70 ショア D の間であり、外側カバー層の材料硬度は約 40 ショア D 未満である。より好ましい実施例では、中間層の材料硬度の外側コア層の材料硬度に対する比は、1.5 より大きい。

【0228】

「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、とくに当業者としては、基本的に異なることを理解されたい。材料硬度は、ASTM - D 2240 に記載された手順によって定義されており、一般に、硬度を測定すべき材料から形成させた平坦な「スラブ」または「ボタン」の硬度を測定するものである。ゴルフボール（または、他の球体表面）上で直接測定するときの硬度は、完全に異なる測定であり、従って、異なる硬

50

度値を生ずる。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多くの要因に由来する。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。

【0229】

1 実施例では、この発明のセンターは約50および約90の間であり、より好ましくは約60～約85、最も好ましくは約65～約85のアッティ圧縮を有する。センターの全体の外径（「OD」）は約1.590インチより小さく、好ましくは1.580インチより大きくなく、より好ましくは約1.540インチ～約1.580インチ、最も好ましくは約1.525インチ～約1.570インチである。この発明のゴルフボールのケーシングのODは、好ましくは1.580インチから約1.640インチの間であり、より好ましくは約1.590インチ～約1.630インチ、最も好ましくは約1.600インチ～約1.630インチである。

10

【0230】

本多層ゴルフボールの全体の外径はいかなる大きさでもよい。全米ゴルフ協会（「USGA」）の規定は競技用のゴルフボールの最小の大きさを1.680インチに制限している。最大直径に関する規定はない。しかしながら、遊びにはいかなる大きさのゴルフボールも使用することができる。本ゴルフボールの好ましい直径は約1.680インチ～約1.800インチである。より好ましい直径は約1.680インチ～約1.760インチである。最も好ましい直径は約1.680インチ～約1.740インチである。

20

【0231】

この発明のゴルフボールの慣性モーメント（「MOI」）は約70 - 95 g・cm²、好ましくは、約75 - 93 g・cm²、より好ましくは、約76 - 90 g・cm²、もしゴルフボールの慣性モーメントを小さくする必要がある場合でも、MOIは85より大きくする必要があり、好ましくは83より大きくする必要がある。高MOIのボールについては、MOIは86未満に摺る必要がある、好ましくは89未満である。MOIは、典型的には、コネチカット州、コリンズビルのInertia Dynamic社製造の型番MOI-005-104慣性モーメント装置により測定される。この装置はPCとCOMポートで接続されてMOI装置ソフトウェアバージョン2により駆動される。

【0232】

米国特許第6193619号、同第6207784号、および同6221960号mおよび米国特許出願第09/594031号（2000年6月15日出願）、同第09/677871号（2000年10月3日出願）、および同第09/447652号（1999年11月23日出願）を参照してここに組み入れる。

30

【0233】

この発明の高度に中和されたポリマーはゴルフ用品、例えば、パター、アイアンおよびウッドのようなゴルフクラブのインサート、およびゴルフシューズおよびその部品に採用してもよい。

【0234】

さらに他の実施例では、コアは、シス-トランス変換触媒、ポリブタジエンを具備する弾力性ポリマー成分、フリーラジカル源、オプションとしての架橋剤およびフィラーまたは双方を含む反応生成物を有する。好ましくは、ポリブタジエン反応生成物を用いて少なくともゴルフボールのコアの一部を形成し、さらに、下記はコアを準備するための実施例に関するものである。好ましくは、反応生成物の-50°Cで測定して第1の動的剛性は0°Cで測定した第2の動的剛性より約130パーセント小さい。より好ましくは、第1の動的剛性は第2の動的剛性より約125パーセント小さい。最も好ましくは、第1の動的剛性は第2の動的剛性より約110パーセント小さい。

40

【0235】

シス-トランス変換には、有機イオウまたは金属含有有機イオウ化合物、イオウまたは金属を含有しない置換または非置換芳香族有機化合物、無機スルフィド化合物、芳香族有

50

機金属化合物、またはこれらの混合物のようなシス - トランス変換触媒が必要である。シス - トランス変換触媒成分はここに記述される 1 または複数のシス - トランス変換触媒を含んで良い。例えば、シス - トランス変換触媒は有機硫黄成分および無機硫化物成分のブレンドであってよい。

【0236】

好ましい有機硫黄成分は、4, 4' - ジフェニルジスルフィド、4, 4' - ジトリルジスルフィド、または 2, 2' - ベンズアミドジフェニルジスルフィド、またはこれらのブレンドである。付加的に好ましい有機硫黄成分は、これに限定されないが、ペンタクロロチオフェノール、亜鉛ペンタクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノールの非金属塩、例えばペンタクロロチオフェノールのアンモニア塩、マグネシウムペンタクロロチオフェノール、コバルトペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、亜鉛ペンタフルオロチオフェノール、および、これらのブレンドである。好ましい候補はペンタクロロチオフェノール（オハイオ州ストウの Struck Tool 社から入手できる）、亜鉛ペンタクロロチオフェノール（カリフォルニア州のサンフランシスコの Chinachem 社から入手できる）、およびこれらのブレンドである。付加的な例は本出願人の出願に係る米国特許出願第 10 / 882130 号に記載されており、参照してここに組み入れる。

10

【0237】

この有機硫黄シス - トランス変換触媒が存在する場合、このものは、好ましくは全弾性ポリマー成分を基準として少なくとも約 12 パーセントのトランス - ポリブタジエンアイソマーを含むように該反応生成物を製造するのに十分な量で存在するが、典型的には全弾性ポリマー成分を基準として約 32 パーセントを超えるトランス - ポリブタジエンアイソマーを含むように製造するのに十分な量で存在する。他の実施例において、金属 - 含有有機硫黄成分を、本発明に従って使用できる。適当な金属 - 含有有機硫黄成分は、ジエチルジチオカルバメート、ジアミルジチオカルバメートおよびジメチルジチオカルバメートまたはこれらの混合物の、カドミウム、銅、鉛、およびルテニウム類似体を包含するが、これらに制限されない。付加的に好適な例は本出願人の出願に係る米国特許第 10 / 402592 号に見いだせる。

20

【0238】

硫黄または金属を含まない、適当な置換または無置換の芳香族有機成分は、4, 4' - ジフェニルアセチレン、アゾベンゼン、またはこれらの混合物を含むが、これらに制限されない。該芳香族有機基は、好ましくはそのサイズにおいて、 $C_6 \sim C_{20}$ なる範囲にあり、またより好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ なる範囲にある。適当な無機硫化物成分は、硫化チタン、硫化マンガン、および鉄、カルシウム、コバルト、モリブデン、タングステン、銅、セレン、イットリウム、亜鉛、錫、およびビスマスの類似の硫化物を包含するが、これらに限定されない。

30

【0239】

該シス - トランス変換触媒は、また第 V I A 族成分を含むこともできる。元素硫黄および重合体硫黄は、例えばオハイオ州、シャルドンの Elastochem 社から、市販品として入手できる。硫黄触媒化合物の例は、PB(RM-S)-80 元素硫黄および PB(CRST)-65 重合体硫黄を含み、これら各々は、Elastochem 社から入手できる。「TELLROY」という商品名のテルル触媒の例および「VANDEx」という商品名のセレン触媒の例は、各々 RT Vanderbilt 社から市販品として入手できる。

40

【0240】

フリーラジカル源は、しばしば、フリーラジカル開始剤とも呼ばれるが、組成物および手法に必要である。フリーラジカル源は、典型的にはパーオキサイド、好ましくは有機パーオキサイドである。適切なフリーラジカル源は、ジ - t - アミルパーオキサイド、ジ(2 - t - ブチル - パーオキシイソプロピル)ベンゼンパーオキサイド、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、a - a ビス(t - ブチルパーオキサイド)ジイソプロピルベンゼ

50

ン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、2, 5 - ジ - (t - ブチルパーオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレート、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド等、およびこれらの任意の混合物である。

【0241】

架橋剤を含ませて反応生成物の硬度を増大させる。適切な架橋剤は、不飽和脂肪酸またはモノカルボン酸の1または複数の金属塩、例えば、亜鉛、アルミニウム、ナトリウム、リチウム、ニッケル、カルシウム、またはマグネシウムのアクリレート塩等、およびその混合物を含む。好ましいアクリレートは、亜鉛アクリレート、亜鉛ジアクリレート (Z D A)、亜鉛メタクリレート、および亜鉛ジメタクリレート (Z D M A) およびこれらの混合物を含む。架橋剤は、弾性ポリマー要素中のポリマーチェーンの一部を架橋するに足る量だけ含まれていなければならない。これは、例えば、架橋剤の種類は量を変更して達成でき、当業者には周知である。

10

【0242】

この発明の組成物は、また、コアまたはカバの密度および/または比重を調整するためにポリブタジエン材料に加えられるフィラーを含んでも良い。フィラーは典型的にはポリマーまたは鉱物性粒子である。フィラーの例は、沈降水和シリカ、クレー、タルク、アスベスト、ガラス繊維、アラミド繊維、マイカ、メタ珪酸カルシウム、硫酸バリウム、硫化亜鉛、リトボン、ケイ酸塩、炭化珪素、珪藻土、ポリ塩化ビニル、炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属、例えば、チタン、タングステン、アルミニウム、ビスマス、ニッケル、モリブデン、鉄、鉛、銅、ホウ素、コバルト、ベリリウム、亜鉛、錫、合金、例えば、スチール、黄銅、青銅、炭化ホウ素ホイスカー、炭化タングステンホイスカー、金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、粒子炭素質材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コットンフロク、天然ピチューメン、セルロースフロク、レザー繊維、マイクロバルーン、例えば、ガラス、セラミック、フライアッシュ、およびこれらの組み合わせである。

20

【0243】

酸化防止剤を、オプションとして、この発明により製造したセンター中のポリブタジエン中に含ませても良い。酸化防止剤は、ポリブタジエンの酸化による劣化を排除ないし防止する化合物である。この発明において有用な酸化防止剤は、これに限定されないが、無水キノリン酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、およびフェノール型の酸化防止剤である。

30

【0244】

他のオプションの構成成分、例えば、促進剤、具体的には、テトラメチルチウラム、しゃく解剤、処理助剤、可塑剤、染料および顔料、その他当業者に周知の他の添加物をこの発明によりそれらが用いられる目的を達成するのに十分な量だけ使用しても良い。

【0245】

この発明により準備されたゴルフボールのコアまたはコアの一部のPGA圧縮は、典型的には、球表面で測定して、約160またはそれ未満であり、好ましくは、約10から約150であり、より好ましくは約15から約140であり、最も好ましくは約20から約120である。圧縮を測定する種々の等価的な方法が存在する。例えば、70 A t t i 圧縮 (以前に「PGA圧縮」とも呼んでいる) は100 k g の負荷、36 K g f / m m の「バネ定数」で3.2 m m のたわみのセンター硬度と等価である。1実施例では、ゴルフボールコアのたわみは130 k g - 10 k g テストで約3.3 m m から7 m m である。種々の圧縮測定手法は J . D a t t o n の論文に検討されており、上述してとおりである。

40

【0246】

上述した適切なコア材料のうちの任意のものをボール上の任意の他の層に用いてよい。

【0247】

中間層は、熱可硬化性ポリブタジエンまたは他のジエンゴムベースの調合、熱可塑性ま

50

たは熱硬化性ポリウレタン、ポリ尿素、部分的にまたは完全に中和されたHN P、メタローセン触媒または他のシングルサイト触媒ポリマーを含むポリオレフィン、シリコーンを含むポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルアミド、およびポリエステルアミドのような材料を含んでよい。中間層の適切な厚さについてはすでに検討した。

【0248】

外側カバーはポリブタジエン、架橋剤、フリーラジカル源、および高比重フィラーを含む。このようなポリブタジエンベースの材料の例はつぎのようなものである。

100部のポリブタジエンポリマー

5 - 10部の金属アクリレートまたはメタクリレート架橋剤

5部の密度調製用材料としての酸化亜鉛

2部のフリーラジカル源としてのジクミルペロキサイド

X部の金属粉末フィラー、例えばタングステンまたは他の重い金属である。ただし、Xは、バッチの所望比重に左右される。Xは数、整数および実数である。

【0249】

好ましい実施例では、外側カバー層は、イオン例えばMg、Na、Zn、Li、K、Caまたはこれらの混合物により完全に中和されたHN P、1または複数の脂肪酸またはそのマグネシウム塩とを含み、脂肪酸はオレイン酸、ステアリン酸、またはベヘン酸である。これら材料は、DuPont社からHPF1000または2000として商業的に入手でき、整った球は0.800から0.853のCORを有し、ショアD硬度は48から51である。

【0250】

この発明の多層ゴルフボールは、従来のゴルフボールと異なるものであるが、従来のものは、比較的速いコアと、(a) Titleistゴルフボールにより例示されるような、より速い内側カバー層、および、より遅い外側カバー層、または(b) TitleistゴルフボールおよびNewingゴルフボールに例示されるような、より遅い内側カバー層、および、より速い外側カバー層とを有するもの、その他である。速度勾配が混在する他の二重コアゴルフボールもあるが、これらはセンターからカバー層へとCOR値が徐々に増大するものではない。この発明では、コアを比較的遅くすることにより継続したセンターから中間層の各々の材料の弾力性をより大きくできる。具体的には、この多層ゴルフボールは、通常のゴルフボールに較べて、増大したスイング速度におけるCORのロスをより大きくする。反発係数がより小さなセンター材料は、スイング速度が大きくなり、変形量が大きくなるときに、次第に作用する。従来例では、これは漸進的に硬くなる材料を用いて実現されるだけであったが、ここで初めて、著しく弾力性があり曲げ弾性率の小さな材料を中間層および低弾力性の最内カバーを製造するためのカバー層に使用できる。したがって、この発明は、新奇な競技特性を有し、具体的なスイング速度で既存のゴルフボールより有益なCORを実現する、新しく、また改善されたゴルフボールの構造に関する。

【表5】

表5：比較4層サンプル

ボール 名称	サイズ (インチ)	CoR(C)	$\frac{\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}}{\text{CoR(C1)}}$	$\frac{\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}}{\text{CoR(C2)}}$	$\frac{\text{CoR(C2)} - \text{CoR(C3)}}{\text{CoR(C3)}}$	$\frac{[\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}] / \text{T(C1)}}{\times 10^{-3}}$	$\frac{[\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}] / \text{T(C2)}}{\times 10^{-3}}$	$\frac{[\text{CoR(C2)} - \text{CoR(C3)}] / \text{T(C3)}}{\times 10^{-3}}$
Nike One	1.395 / 1.487 / 1.590 / 1.682	0.824	0.007	0.002	0.007	0.152	0.039	0.152
Titleist 4 Piece	1.000 / 1.549 / 1.619 / 1.681	0.765	-0.040	-0.009	0.006	-0.145	-0.250	0.194

【表 6】

表 5 (続) : 比較 3 層サンプルおよび発明サンプル

ボール 名称	サイズ (インチ) センター/中間/カバー	CoR(C)	CoR(C) - CoR(C1)	CoR(C1) - CoR(C2)	$[\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}] /$ $[\text{T(C)} - \text{T(C1)}]$ $\times 10^{-3}$	$[\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}] /$ $[\text{T(C1)} - \text{T(C2)}]$ $\times 10^{-3}$
Newing EZ Drive	1.390 / 1.522 / 1.683	0.756	-0.007	-0.042	-0.106	-0.519
Hibrid Everio	1.448 / 1.558 / 1.683	0.754	-0.010	-0.031	-0.182	-0.492
Taylormade Inergel Pro Distance	1.487 / 1.582 / 1.684	0.771	-0.002	-0.017	-0.042	-0.340
Tour Special Metal Mix	1.389 / 1.539 / 1.681	0.766	-0.019	-0.013	-0.253	-0.183
Strata Professional Control	1.481 / 1.572 / 1.681	0.770	-0.006	-0.010	-0.130	-0.182
Super Newing	1.437 / 1.568 / 1.681	0.780	-0.011	-0.013	-0.167	-0.228
Maxfli EXT	1.479 / 1.580 / 1.684	0.799	-0.008	-0.009	-0.157	-0.180
Titleist 3 Piece 発明	1.549 / 1.620 / 1.681 1.530 / 1.620 / 1.681	0.803 0.780	-0.012 -0.015	0.007 -0.015	-0.333 -0.333	0.222 -0.484

10

ここで、C = センターを含むサブアッセンブリ

20

C 1 = センターおよび 1 の中間層を含むサブアッセンブリ

C 2 = センターおよび 2 つの中間層のサブアッセンブリすなわち 3 層ボール

C 3 = すべての 4 つの層を有するボール

【 0 2 5 1 】

作業例における他の事柄、または、とくに明言しなくとも、すべての数値範囲、量、値、百分率、例えば材料の量についてのこれら、および明細書中の他のものは、たとえその値、量または範囲に関連して用語「約」が表示されていなくとも、「約」がその前に配置されているように読むことができる。したがって、そうでないと示されていない限り、明細書および特許請求の範囲に表される数のパラメータは近似的であり、これは、この発明により得られることが企図される所望の特性に応じて変化する。最低限でも、もちろん均等論の適用を制約するものではないが、各数のパラメータは記録されている有効数字の数や通常の丸め処理に照らして解釈されるべきである。

30

【 0 2 5 2 】

この発明の広範な範囲を示す数的範囲およびパラメータは近似的であるけれども、具体例において示された数値は可能な限り正確に記録した。任意の数値は、それでも、それぞれのテスト計測に見いだされる標準偏差に必然的に起因する誤差を含む。さらに、種々のスコープの数値範囲が示される場合には、例示された値を含めた値の任意の組み合わせが利用できる」と理解されたい。

【 0 2 5 3 】

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

40

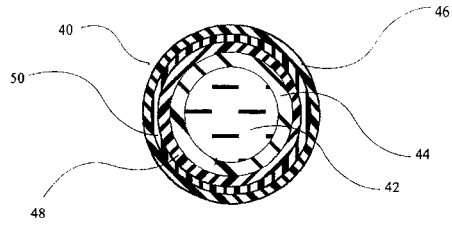
【図面の簡単な説明】

【 0 2 5 4 】

【図 1】コアがより遅くカバー層がより速い速度勾配を具備する多層ゴルフボールを示す図である。

50

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ハーバート シー . ボーム
アメリカ合衆国、0 2 0 6 1 マサチューセッツ州、ノーウェル、ジャッジス ヒル ドライブ
3 4
- (72)発明者 マイケル ジェイ . サリバン
アメリカ合衆国、0 2 8 0 6 ロードアイランド州、バーリントン、リバー オーク ロード 3
- (72)発明者 スチーブン アオヤマ
アメリカ合衆国、0 2 7 3 8 マサチューセッツ州、マリオン、パークウェイ レイン 5 5、ピ
ー . オウ . ボックス 9 3 2
- (72)発明者 ダイビッド エイ . ブルペット
アメリカ合衆国、0 2 1 1 8 マサチューセッツ州、ボストン、イー スプリング フィールド
エス ティー . 4 5
- (72)発明者 デレク エイ . ラッド
アメリカ合衆国、0 2 7 4 3 マサチューセッツ州、アクシネット、レオナード ストリート 2
2 9

【 外国語明細書 】

MULTI-LAYER GOLF BALL HAVING VELOCITY GRADIENT
FROM SLOWER CENTER TO FASTER COVER

5

FIELD OF THE INVENTION

This invention is related to multi-layer golf balls having a coefficient of restitution gradient that progresses from a slower center to a faster cover.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

Two-layer golf balls are typically made with a single solid core encased by a cover. These balls are generally most popular among recreational golfers, because they are durable and provide maximum distance. Typically, the solid core is made of polybutadiene cross-linked with zinc diacrylate and/or similar crosslinking agents. The cover material is a tough, cut-proof blend of one or more materials known as ionomers, such as SURLYN®, sold commercially by DuPont or IOTEK®, sold commercially by Exxon.

15

Multi-layer golf balls may have multiple core layers, multiple intermediate layers, and/or multiple cover layers. They tend to overcome some of the undesirable features of conventional two-layer balls, such as hard feel and less control, while maintaining the positive attributes, such as increased initial velocity and distance. Further, it is desirable that multi-layer balls have a "click and feel" similar to wound balls.

20

Additionally, the spin rates of golf balls affect the overall control of the balls in accordance to the skill level of the players. Low spin rates provide improved distance, but make golf balls difficult to stop on shorter shots, such as approach shots to greens. High spin rates allow more skilled players to maximize control of the golf ball, but adversely affect driving distance. To strike a balance between the spin rates and the playing characteristics of golf balls, additional layers, such as intermediate layers, outer core layers and inner cover layers are added to the solid core golf balls to improve the playing characteristics of the ball.

25

The patent literature discloses a number of multi-layer golf balls. U.S. Pat. App. Ser. No. 10/773,906 which is commonly owned and incorporated herein by reference in its entirety, is

30

directed to an improved multi-layer golf ball displaying certain spin profile. The ball has a generally rigid, thermosetting polybutadiene outer core surrounding a relatively soft, low compression inner core. The inner core has a hardness that is less than the hardness of the outer core, and a specific gravity that is less than or equal to the specific gravity of the outer core. The inner core and outer core are formulated to provide a combined overall core compression of greater than about 50.

U.S. Pat. App. Ser. No. 09/853,252, which is commonly owned and incorporated by reference in its entirety, is directed to golf balls having a cover comprising three or more layers: an inner cover layer, an outer cover layer, and an intermediate cover layer. The outer cover layer comprises a composition formed of a reactive liquid material, and the combination of the thickness of the cover layers is about 0.125 inch. Golf balls prepared accordingly can exhibit substantially the same or higher coefficient of restitution ("COR"), with a decrease in compression or flexural modulus, compared to golf balls of conventional construction. The resultant golf balls typically have a COR of greater than about 0.7 and an Atti compression of at least about 40.

U.S. Pat. App. Ser. No. 10/279,506, which is also commonly owned, and incorporated by reference in its entirety, is directed to a golf ball comprising an inner core, an outer core, and a cover. At least a layer of the golf ball is made from a low compression, high COR material, and is being supported by a low deformation, high compression layer. The resulting golf ball has high COR at high and low impact speeds and low compression for controlled greenside play.

U.S. Pat. No. 6,645,089 to Tsuoda *et al.* and U.S. Pub. Pat. App. Nos. 2002/0019268 and 2002/0042308 by Tsunoda, *et al.* are directed to a golf ball comprising a 6-layer core. The modulus of elasticity of each layer of the core progresses from lower to higher modulus in the direction from the center to the outermost core layer.

U.S. Pat. No. 6,419,595 to Maruko *et al.* is directed to a 5-piece golf ball comprising a single core and 4 cover layers. The innermost cover layer has less than 60 Shore D hardness, the next cover layer has greater than 45 Shore D hardness, and the outermost cover layer is harder than the third cover layer.

However, there remains a need to provide multi-layer golf balls having velocity gradient that progresses from a slower center to a faster cover to match the balls to the players' swing speed.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is directed to a multi-layer golf ball comprising a core, a cover layer, and at least one intermediate layer between the core and the cover layer. The ball may have an unlimited number of intermediate layers, but typically will have from 1 to 8 and each layer of the ball has a different coefficient of restitution value. The coefficient of restitution gradient from the center to the outermost layer is from low to high, or the initial velocity gradient from the center to the cover layer is from slow to fast.

For the purposes of this patent, the center is the innermost core layer and any outer core layer will be considered an intermediate layer.

According to the present invention, the center has a COR value of less than 0.800, preferably less than 0.780. The center and the first intermediate layer have a combined COR value of at least 0.500, preferably at least 0.750. The center, the first intermediate layer, and the second intermediate layer have a combined COR value of at least 0.700, more preferably at least 0.760. The golf ball has a combined COR value of at least 0.800, preferably at least 0.805.

In another aspect of the invention, for golf balls with four layers or more the combined COR of a subassembly is 0.003 lower than the combined COR of that subassembly plus the next outer layer, preferably 0.005, and more preferably 0.010. For golf balls with three layers, the COR of the inner two layers is at least 0.015 lower than the COR for all three layers, and more preferably 0.018 lower and most preferably 0.020 lower.

In a different aspect of the invention, the change in COR is normalized as the change in COR from one subassembly to the next larger subassembly in the radial direction per the thickness of the next larger assembly in the radial direction. For golf balls with four layers or more, the normalized combined COR of a subassembly is 0.00010 per thousandth of an inch less than the normalized combined COR of that subassembly plus the next outer layer, preferably 0.00020 per thousandth, and more preferably 0.00030 per thousandth. For golf balls with three layers, the normalized COR is 0.00020 per thousandth, preferably 0.00030 per thousandth and more preferably 0.00040 per thousandth.

In another aspect of the invention, the material of each individual layer taken alone or independent of the subassembly has a coefficient of restitution that is higher than or the same as the coefficient of restitution of the layer beneath it.

The center of the multi-layer golf ball may comprise any thermoplastic and/or thermosetting polymer(s) including, but not limited to, a polybutadiene, a polyurethane, a polyurea, a highly neutralized polymer, a silicone, a polyolefin, a polyamide, a polyester, a polyether amide, a polyester amide, or a blend thereof, metallocene or other single site catalyzed polymers, styenic block copolymers, ionomers, thermoplastic elastomers, fluoropolymers, styrene butadiene rubber, natural or synthetic polyisoprene, butyl or halobutyl rubber, or blends thereof.

The intermediate layers may comprise a polybutadiene, a polyurethane, a polyurea, a highly neutralized polymer, a silicone, a polyolefin, a polyamide, a polyester, a polyether amide, a polyester amide, or a blend thereof.

The cover layer may comprise a highly neutralized polymer formed from a reaction between acid groups on a polymer, a suitable source of cation, and an organic acid or the corresponding salt, and the extent of neutralization is at least 80%, preferably at least 90%, and more preferably 100 %. Suitable source of cation is selected from magnesium, sodium, zinc, lithium, potassium and calcium, and the organic acid or the corresponding salt is selected from oleic acid, salt of oleic acid, stearic acid, salt of stearic acid, behenic acid, salt of behenic acid or combination thereof. The cover layer can also be a product of a reaction mixture comprising a polybutadiene, a cis-to-trans catalyst, a free radical source, a crosslinking agent, and a filler.

The cover or core layer may also be a product of a reaction mixture comprising a diene rubber such as polybutadiene, a peroxide initiator, an unsaturated crosslinking agent such as zinc diacrylate, zinc methacrylate, or zinc dimethacrylate optionally a cis-to-trans catalyst, and a filler.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is directed to multi-layer golf balls having a center, a cover layer, and at least one intermediate layer between the center and the cover layer. As used herein, a golf ball subassembly comprises at least the center, may further comprise one or more outer core or

intermediate layers and the outer cover. A subassembly of any layer refers to said layer plus all the inner layers that are underneath said layer. The center, the intermediate layers and the cover layer are constructed to have different COR's, and each subassembly is constructed such that the gradients of COR progress from a slower center to a faster cover.

5 Referring to FIG. 1, the multi-layer golf ball (40) comprises a core or center (42), a cover layer (46) and intermediate layers (44, 48, and 50). The first subassembly is the core (42). The second subassembly is the combination of the core (42) and the first intermediate layer (44), and so on.

10 The center has a COR that is slower than any other portions of the ball. Each subassembly has a COR that is faster than the subassembly underneath that subassembly, but is not necessarily higher in modulus. Preferably, the outer cover layer has a low modulus but yet high in resilience. In one embodiment, the center is a fluid enclosed in a first intermediate layer, and the outer cover layer is a highly neutralized polymer or a thermosetting polybutadiene formulation comprising a halogenated organosulfur compound.

15 The intermediate layers can be mantle layers, outer core layers, or inner cover layers. The multi-layer golf ball preferably has a total of 3 to 10 layers, and more preferably 3 to 6 layers but is not limited to any number of layers. Therefore, there is at least one intermediate layer, and there can be as many as 8 intermediate layers, preferably as many as 4 intermediate layers. The first intermediate layer is closest to the center. The second intermediate layer is the next intermediate layer outside of the first intermediate layer.

20 The coefficient of restitution ("COR") is a measurement of the collision between the ball and a relatively larger mass. One conventional technique for measuring COR uses a golf ball or golf ball subassembly, air cannon, and a stationary vertical steel plate. The steel plate provides an impact surface weighing about 100 pounds or about 45 kilograms. A pair of ballistic light
25 screens are spaced apart and located between the air cannon and the steel plate. The ball is fired from the air cannon toward the steel plate over a range of test velocities from 50 ft/sec to 180 ft/sec. Unless noted otherwise, all COR data presented in this application are measured using a speed of 125 ft/sec. As the ball travels toward the steel plate, it activates each light screen so that the time at each light screen is measured. This provides an incoming time period proportional to
30 the ball's incoming velocity. The ball impacts the steel plate and rebounds through the light screens, which again measure the time period required to transit between the light screens. This

provides an outgoing transit time period proportional to the ball's outgoing velocity. The COR can be calculated by the ratio of the outgoing transit time period to the incoming transit time period.

As discussed above, the initial velocity of each subassembly is less than, or about equal to, the next larger subassembly toward the cover. The center has a COR (COR_C) that is slowest among all the subassemblies. The center and the first intermediate layer subassembly has an COR (COR_{C1}) that is faster than, or about equal to, the COR (COR_C) of the center. Likewise, the center, and the first and second intermediate layers have an COR (COR_{C2}) that is faster than, or about equal to, the COR of the center and the first intermediate layer.

At 125 ft/sec, the COR of the center (COR_{C1}) is less than 0.800, preferably less than 0.780. The combined COR (COR_{C1}) of the center and the first intermediate layer is greater than the COR (COR_C) of the center. COR_{C1} is at least 0.780, preferably at least 0.790. The combined COR (COR_{C2}) of the center, and the first and second intermediate layers is faster than the COR (COR_{C1}) of the center and the first intermediate layer. COR_{C2} is at least 0.790, preferably at least 0.800. For golf balls with four or more layers, the COR of each subassembly is at least about 0.003 less than the next larger subassembly toward the cover, preferably at least about 0.005 less, and more preferably at least about 0.010 less. For golf balls with three layers, the COR of each subassembly is at least about 0.015 less than the next larger subassembly, preferably at least about 0.018 and more preferably at least about 0.020.

Consequently, the multi-layer golf ball has an initial velocity or COR gradients that progress from a slower center to a faster cover. The initial velocity gradient from the center to the cover can be expressed by:

$$V_C \leq V_{C1} \leq V_{C2} \leq V_{C3} \leq V_{C4} \leq V_{C5} \dots$$

When the ball has four or more layers, the COR gradient can be expressed by:

$$COR_C \leq COR_{C1} - 0.003 ; COR_{C1} \leq COR_{C2} - 0.003 ; COR_{C2} \leq COR_{C3} - 0.003 \dots$$

When the ball has three layers, the COR gradient can be expressed by:

$$\text{COR}_C \leq \text{COR}_{C1} - 0.015 ; \text{COR}_{C1} \leq \text{COR}_{C2} - 0.015.$$

In another embodiment, the velocity gradient is normalized per layer thickness in the radial direction such that a "normalized COR" is defined as the change in COR from one subassembly to the next larger subassembly in the radial direction divided by the thickness of the next subassembly, wherein the value reported is defined as the COR change per thousandth of an inch. For golf balls with four layers or more, the normalized COR is at least 0.00010, preferably 0.00020 and more preferably 0.00030. For golf balls with three layers, the normalized COR is at least 0.00020, preferably 0.00030 and more preferably 0.00040.

In one embodiment, a golf ball has so constructed a COR of less than about 0.820 and an initial velocity conforming to current USGA limits.

In a different embodiment, the material of each individual layer, taken by itself, has a coefficient of restitution greater than or equal to the material of the layer beneath it. Coefficient of restitution of the material may be defined as the COR of a sphere between 0.25 inch to 1.68 inch, preferably between 1.00 inch to 1.62 and more preferably between 1.30 inch to 1.60 inch molded of that material and that sphere is tested for COR as discussed above. The COR of the material can also be measured on a plaque, button, or slab of material such as bayshore resilience, tan delta via dynamic mechanical analysis. A method of measuring coefficient of restitution is described in commonly-owned U.S. Pat. App. Ser. No. 10/914,289, which is incorporated herein by reference in its entirety. At 125 ft/sec, the coefficient of restitution of the materials according to this invention, as defined in COR values, may be in the range of about 0.500 to about 0.990, preferably about 0.700 to about 0.900, and more preferably about 0.750 to about 0.850. The COR of the material used to create a layer (center, outer core, intermediate layer, inner or outer cover, *etc.*) is then "extrapolated" or otherwise standardized to the COR of standard spheres, and the same equations used for the composite subassemblies, discussed above, are used for "material COR". For example for a four-layer ball construction solid spheres at a size of 1.500 inch are molded using the materials used for the center, outer core, inner cover, other intermediate layers and outer cover, respectively. The relationship of CORs is such that the COR of the inner core < COR of the next layer < COR of the next layer < COR of the outer cover.

Compression is an important factor in golf ball design, e.g. the compression of the center, and intermediate layers helps determine the ball's spin rate off the driver and the feel. Several different methods have been used to measure compression, including Atti compression, Riehle compression, load/deflection measurements at a variety of fixed loads and offsets, and the effective modulus. See Jeff Dalton, *Compression by Any Other Name, Science and Golf IV, Proceedings of the World Scientific Congress of Golf* (Eric Thain ed., Routledge, 2002) ("*J. Dalton*"). The conversions from the Atti compression to Riehle (cores), Riehle (balls), 100 kg deflection, 130-10 kg deflection or effective modulus can be carried out according to the formulas given in *J. Dalton*. Likewise, the golf balls of this invention are not constrained to a particular progression of flexural modulus, hardness or compression. Coating or paint layers on the balls' dimpled surface are not considered as pieces or layers of the constructions discussed herein. Nor are "adhesive layers" such as those disclosed in U.S. 6,746,345, 6,736,737, 6,723,008, 6,702,695, and 6,652,392. Generally any layer less or equal to 0.002" is not considered a piece or layer of the construction herein.

The center of the multi-layer golf ball may comprise a fluid (gas or liquid) filled core such as that described in 10/670,514, and U.S. Pat. 6,632,147, both are incorporated by reference in their entireties. Suitable fluids usable in the centers in accordance with their specific gravities include air, other gases, aqueous solutions, liquids, gels, foams, hot-melts, other fluid materials and combinations thereof. Examples of suitable liquids include either solutions such as salt in water, corn syrup, salt in water and corn syrup, glycol and water or oils. The liquid can further include pastes, colloidal suspensions, such as clay, barytes, water or other liquid, or salt in water/glycol mixtures. Examples of suitable gels include water gelatin gels, hydrogels, water/methyl cellulose gels and gels comprised of copolymer rubber based materials such a styrene-butadiene-styrene rubber and paraffinic and/or naphthenic oil. Examples of suitable melts include waxes and hot melts. Hot-melts are materials, which at or about normal room temperatures are solid but at elevated temperatures become liquid. A high melting temperature is desirable since the liquid core is heated to high temperatures during the molding of the inner core, outer core, and the cover. Alternatively, the liquid can be a selective reactive liquid system, which combines to form a solid. Examples of suitable reactive liquids are silicate gels, agar gels, peroxide cured polyester resins, two part epoxy resin systems, peroxide cured liquid polybutadiene rubber compositions, reactive polyurethanes, silicones and polyesters.

Additionally, suitable fluids also include low specific gravity liquid such as petroleum, vegetable or animal based oils, methanol, ethanol, ammonia, *etc.*, or a high specific gravity liquid such as glycerin or carbon tetrachloride.

The center may also comprise thermosetting or thermoplastic materials such as
5 polyurethane, polyurea, partially or fully neutralized ionomers, thermosetting polydiene rubber such as polybutadiene, polyisoprene, ethylene propylene diene monomer rubber, ethylene propylene rubber, natural rubber, balata, butyl rubber, halobutyl rubber, styrene butadiene rubber or any styrenic block copolymer such as styrene ethylene butadiene styrene rubber, *etc.*, metallocene or other single site catalyzed polyolefin, polyurethane copolymers, *e.g.* with
10 silicone, as long as the material meets the COR criteria described above.

In addition to the materials discussed above, compositions within the scope of the present invention can incorporate one or more polymers. Examples of suitable additional polymers for use in the present invention include, but are not limited to, the following: thermoplastic elastomer, thermoset elastomer, synthetic rubber, thermoplastic vulcanizate, copolymeric
15 ionomer, terpolymeric ionomer, polycarbonate, polyolefin, polyamide, copolymeric polyamide, polyesters, polyvinyl alcohols, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, polyarylate, polyacrylate, polyphenylene ether, impact-modified polyphenylene ether, high impact polystyrene, diallyl phthalate polymer, metallocene catalyzed polymers, styrene-acrylonitrile (SAN) (including olefin-modified SAN and acrylonitrile-styrene-acrylonitrile), styrene-maleic
20 anhydride (S/MA) polymer, styrenic copolymer, functionalized styrenic copolymer, functionalized styrenic terpolymer, styrenic terpolymer, cellulose polymer, liquid crystal polymer (LCP), ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA), ethylene-propylene copolymer, ethylene vinyl acetate, polyurea, and polysiloxane or any metallocene-catalyzed polymers of these species. Suitable polyamides for
25 use as an additional material in compositions within the scope of the present invention also include resins obtained by: (1) polycondensation of (a) a dicarboxylic acid, such as oxalic acid, adipic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, with (b) a diamine, such as ethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine or decamethylenediamine, 1,4-cyclohexyldiamine or m-xylylenediamine;
30 (2) a ring-opening polymerization of cyclic lactam, such as .epsilon.-caprolactam or .omega.-lauro lactam; (3) polycondensation of an aminocarboxylic acid, such as 6-aminocaproic acid, 9-

aminononanoic acid, 11-aminoundecanoic acid or 12-aminododecanoic acid; or (4)
copolymerization of a cyclic lactam with a dicarboxylic acid and a diamine. Specific examples of
suitable polyamides include Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 11, Nylon 12, copolymerized
Nylon, Nylon MXD6, and Nylon 46.

5 Other preferred materials suitable for use as an additional material in compositions within
the scope of the present invention include polyester elastomers marketed under the tradename
SKYPEL by SK Chemicals of South Korea, or diblock or triblock copolymers marketed under
the tradename SEPTON by Kuraray Corporation of Kurashiki, Japan, and KRATON by Kraton
Polymers Group of Companies of Chester, United Kingdom. All of the materials listed above can
10 provide for particular enhancements to ball layers prepared within the scope of the present
invention.

Ionomers also are well suited for blending into compositions within the scope of the
present invention. Suitable ionomeric polymers (i.e., copolymer- or terpolymer-type ionomers)
include .alpha.-olefin/unsaturated dicarboxylic acid copolymer-type ionomeric or terpolymer-
15 type ionomeric resins. Copolymeric ionomers are obtained by neutralizing at least a portion of
the carboxylic groups in a copolymer of an .alpha.-olefin and an .alpha.,.beta.-unsaturated
carboxylic acid having 3 to 8 carbon atoms, with a metal ion. Examples of suitable .alpha.-
olefins include ethylene, propylene, 1-butene, and 1-hexene. Examples of suitable unsaturated
carboxylic acids include acrylic, methacrylic, ethacrylic, .alpha.-chloroacrylic, crotonic, maleic,
20 fumaric, and itaconic acid. Copolymeric ionomers include ionomers having varied acid contents
and degrees of acid neutralization, neutralized by monovalent or bivalent cations discussed
above.

Terpolymeric ionomers are obtained by neutralizing at least a portion of carboxylic
groups in a terpolymer of an .alpha.-olefin, and an .alpha.,.beta.-unsaturated carboxylic acid
25 having 3 to 8 carbon atoms, and an .alpha.,.beta.-unsaturated carboxylate having 2 to 22 carbon
atoms with metal ion. Examples of suitable .alpha.-olefins include ethylene, propylene, 1-butene,
and 1-hexene. Examples of suitable unsaturated carboxylic acids include acrylic, methacrylic,
ethacrylic, .alpha.-chloroacrylic, crotonic, maleic, fumaric, and itaconic acid. Terpolymeric
ionomers include ionomers having varied acid contents and degrees of acid neutralization,
30 neutralized by monovalent or bivalent cations as discussed above. Examples of suitable
ionomeric resins include those marketed under the name SURLYN® manufactured by E.I. du

Pont de Nemours & Company of Wilmington, Del., and IOTEK® manufactured by Exxon Mobil Corporation of Irving, Tex.

Silicone materials also are well suited for blending into compositions within the scope of the present invention. These can be monomers, oligomers, prepolymers, or polymers, with or without additional reinforcing filler. One type of silicone material that is suitable can incorporate at least 1 alkenyl group having at least 2 carbon atoms in their molecules. Examples of these alkenyl groups include, but are not limited to, vinyl, allyl, butenyl, pentenyl, hexenyl and decenyl⁷. The alkenyl functionality can be located at any location of the silicone structure, including one or both terminals of the structure. The remaining (i.e., non-alkenyl) silicon-bonded organic groups in this component are independently selected from hydrocarbon or halogenated hydrocarbon groups that contain no aliphatic unsaturation. Non-limiting examples of these include: alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl and hexyl; cycloalkyl groups, such as cyclohexyl and cycloheptyl; aryl groups, such as phenyl, tolyl and xylyl; aralkyl groups, such as benzyl and phenethyl, and halogenated alkyl groups, such as 3,3,3-trifluoropropyl and chloromethyl. Another type of silicone material suitable for use in the present invention is one having hydrocarbon groups that lack aliphatic unsaturation. Specific examples of suitable silicones for use in making compositions of the present invention include the following: trimethylsiloxy-endblocked dimethylsiloxane-methylhexenylsiloxane copolymers; dimethylhexenylsiloxy-endblocked dimethylsiloxane-methylhexenylsiloxane copolymers; trimethylsiloxy-endblocked dimethylsiloxane-methylvinylsiloxane copolymers; trimethylsiloxy-endblocked methylphenylsiloxane-dimethylsiloxane-methylvinylsiloxane copolymers; dimethylvinylsiloxy-endblocked dimethylpolysiloxanes; dimethylvinylsiloxy-endblocked dimethylsiloxane-methylvinylsiloxane copolymers; dimethylvinylsiloxy-endblocked methylphenylpolysiloxanes; dimethylvinylsiloxy-endblocked methylphenylsiloxane-dimethylsiloxane-methylvinylsiloxane copolymers; and the copolymers listed above, in which at least one end group is dimethylhydroxysiloxy. Commercially available silicones suitable for use in compositions within the scope of the present invention include Silastic by Dow Corning Corp. of Midland, Mich., Blensil by GE Silicones of Waterford, New York, and Elastosil by Wacker Silicones of Adrian, Mich.

Other types of copolymers also can be added to compositions within the scope of the present invention. Examples of copolymers comprising epoxy monomers and which are suitable

for use within the scope of the present invention include styrene-butadiene-styrene block copolymers, in which the polybutadiene block contains an epoxy group, and styrene-isoprene-styrene block copolymers, in which the polyisoprene block contains epoxy. Commercially available examples of these epoxy functional copolymers include ESBS A1005, ESBS A1010, ESBS A1020, ESBS AT018, and ESBS AT019, marketed by Daicel Chemical Industries, Ltd. of Osaka, Japan.

A preferred embodiment for a slow core comprises polybutadiene, SBR, little or no zinc diacrylate (from 0-10 parts), optional zinc dimethacrylate, or a non zinc salt unsaturated monomer such as trimethylol propane triacrylate (SR-350 sold by the Sartomer Co.), a peroxide initiator. Other formulations for the core are disclosed in co-pending commonly owned application serial no. 10/845,721, which is incorporated herein by reference in its entirety. Alternatively, a non-peroxide, sulfur vulcanized formulation, such as that disclosed in pending US application serial no. 10/772, 689 can be used. This reference is incorporated by reference herein in its entirety.

The core diameter ranges from about 0.100 inch to about 1.64 inch, preferably from about 1.00 inch to about 1.62 inch. Typical core diameter ranges from 0.25 inch to 1.625 inch in increments of 0.05 inch. Common core sizes are 0.050 inch, 1.00 inch 1.10 inches, 1.20 inches, 1.30 inches, 1.40 inches, 1.45 inches, 1.50 inches 1.55 inches. 1.57 inches, 1.58 inches, 1.59 inches and 1.60 inches. That is, the sizes of the core plus any intermediate layer or layers may be within the same size or size range as the core sizes above.

Other suitable materials for the core include, but are not limited to:

(1) Polyurethanes, such as those prepared from polyols and diisocyanates or polyisocyanates and those disclosed in U.S. Pat. Nos. 5,334,673 and 6,506,851 and U.S. Pat. App. Ser. No. 10/194,059;

(2) Polyureas, such as those disclosed in U.S. Pat. No. 5,484,870 and U.S. Pat. App. Ser. No. 10/228,311; and

(3) Polyurethane-urea hybrids, blends or copolymers comprising urethane or urea segments.

The core of the multi-layer golf ball preferably includes a polyurethane composition comprising the reaction product of at least one polyisocyanate and at least one curing agent. The curing agent can include, for example, one or more diamines, one or more polyols, or a combination thereof. The polyisocyanate can be combined with one or more polyols to form a

prepolymer, which is then combined with the at least one curing agent. Thus, the polyols described herein are suitable for use in one or both components of the polyurethane material, *i.e.*, as part of a prepolymer and in the curing agent.

The center or any layer in the golf ball can also be made from highly-neutralized polymers and blends thereof ("HNP"). The acid moieties of the HNP's, typically ethylene-based ionomers, are preferably neutralized greater than about 70%, more preferably greater than about 90%, and most preferably at least about 100%. The HNP's can be also be blended with a second polymer component, which, if containing an acid group, may be neutralized in a conventional manner, by the organic fatty acids of the present invention, or both. The second polymer component, which may be partially or fully neutralized, preferably comprises ionomeric copolymers and terpolymers, ionomer precursors, thermoplastics, polyamides, polycarbonates, polyesters, polyurethanes, polyureas, thermoplastic elastomers, polybutadiene rubber, balata, metallocene-catalyzed polymers (grafted and non-grafted), single-site polymers, high-crystalline acid polymers, cationic ionomers, and the like. HNP polymers typically have a material hardness of between about 20 and about 80 Shore D, and a flexural modulus of between about 3,000 psi and about 200,000 psi.

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

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

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

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

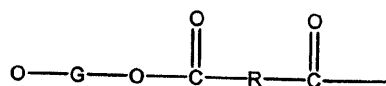
The organic acids of the present invention are aliphatic, mono- or multi-functional (saturated, unsaturated, or multi-unsaturated) organic acids. Salts of these organic acids may 25 also be employed. The salts of organic acids of the present invention include the salts of barium, lithium, sodium, zinc,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

The ionomers of the invention may also be partially neutralized with metal cations. The acid moiety in the acid copolymer is neutralized about 1 to about 100%, preferably at least about 40 to about 100%, and more preferably at least about 90 to about 100%, to form an ionomer by a cation such as lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, aluminum, or a mixture thereof.

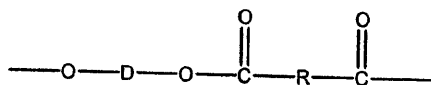
The acid copolymers of the present invention are prepared from 'direct' acid copolymers, copolymers polymerized by adding all monomers simultaneously, or by grafting of at least one acid-containing monomer onto an existing polymer.

Thermoplastic polymer components, such as copolyetheresters, copolyesteresters, copolyetheramides, elastomeric polyolefins, styrene diene block copolymers and their hydrogenated derivatives, copolyesteramides, thermoplastic polyurethanes, such as copolyetherurethanes, copolyesterurethanes, copolyureaurethanes, copolyureaurethaneas, epoxy-based polyurethanes, polycaprolactone-based polyurethanes, polyureas, and polycarbonate-based polyurethanes fillers, and other ingredients, if included, can be blended in either before, during, or after the acid moieties are neutralized, thermoplastic polyurethanes.

The copolyetheresters are comprised of a multiplicity of recurring long chain units and short chain units joined head-to-tail through ester linkages, the long chain units being represented by the formula:



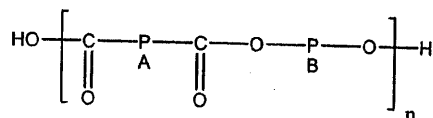
and the short chain units being represented by the formula:



where G is a divalent radical remaining after the removal of terminal hydroxyl groups from a poly (alkylene oxide) glycol having a molecular weight of about 400-8000 and a carbon to oxygen ratio of about 2.0-4.3; R is a divalent radical remaining after removal of hydroxyl groups from a diol having a molecular weight less than about 250; provided said short chain ester units amount to about 15-95 percent by weight of said copolyetherester. The preferred copolyetherester polymers are those where the polyether segment is obtained by polymerization

of tetrahydrofuran and the polyester segment is obtained by polymerization of tetramethylene glycol and phthalic acid. For purposes of the invention, the molar ether:ester ratio can vary from 90:10 to 10:80; preferably 80:20 to 60:40; and the Shore D hardness is less than 70; preferably less than about 40.

- 5 The copolyetheramides are comprised of a linear and regular chain of rigid polyamide segments and flexible polyether segments, as represented by the general formula:



- wherein PA is a linear saturated aliphatic polyamide sequence formed from a lactam or amino acid having a hydrocarbon chain containing 4 to 14 carbon atoms or from an aliphatic C₆-C₈ diamine, in the presence of a chain-limiting aliphatic carboxylic diacid having 4-20 carbon atoms; said polyamide having an average molecular weight between 300 and 15,000; and PB is a polyoxyalkylene sequence formed from linear or branched aliphatic polyoxyalkylene glycols, mixtures thereof or copolyethers derived therefrom, said polyoxyalkylene glycols having a molecular weight of less than or equal to 6000; and n indicates a sufficient number of repeating units so that said polyetheramide copolymer has an intrinsic viscosity of from about 0.6 to about 2.05. The preparation of these polyetheramides comprises the step of reacting a dicarboxylic polyamide, the COOH groups of which are located at the chain ends, with a polyoxyalkylene glycol hydroxylated at the chain ends, in the presence of a catalyst such as a tetra-alkyl ortho titanate having the general formula Ti(OR)_x wherein R is a linear branched aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 24 carbon atoms. Again, the more polyether units incorporated into the copolyetheramide, the softer the polymer. The ether:amide ratios are as described above for the ether:ester ratios, as is the Shore D hardness.

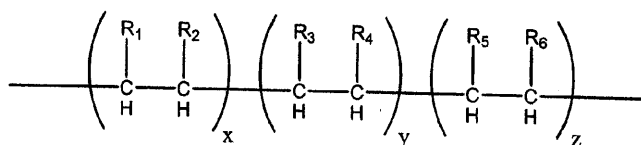
- The elastomeric polyolefins are polymers composed of ethylene and higher primary olefins such as propylene, hexene, octene, and optionally 1,4-hexadiene and or ethylidene norbornene or norbornadiene. The elastomeric polyolefins can be optionally functionalized with maleic anhydride, epoxy, hydroxy, amine, carboxylic acid, sulfonic acid, or thiol groups.

- Thermoplastic polyurethanes are linear or slightly chain branched polymers consisting of hard blocks and soft elastomeric blocks. They are produced by reacting soft hydroxy terminated elastomeric polyethers or polyesters with diisocyanates, such as methylene diisocyanate ("MDI"), *p*-phenylene diisocyanate ("PPDI"), or toluene diisocyanate ("TDI"). These polymers

can be chain extended with glycols, secondary diamines, diacids, or amino alcohols. The reaction products of the isocyanates and the alcohols are called urethanes and these blocks are relatively hard and high melting. These hard high melting blocks are responsible for the thermoplastic nature of the polyurethanes.

5 Block styrene diene copolymers and their hydrogenated derivatives are composed of polystyrene units and polydiene units. They may also be functionalized with moieties such as OH, NH₂, epoxy, COOH, and anhydride groups. The polydiene units are derived from polybutadiene, polyisoprene units or copolymers of these two. In the case of the copolymer it is possible to hydrogenate the polyolefin to give a saturated rubbery backbone segments. These materials are usually referred to as SBS, SIS, or SEBS thermoplastic elastomers and they can also be functionalized with maleic anhydride.

10 Grafted metallocene-catalyzed polymers are also useful for blending with the HNP's of the present invention. The grafted metallocene-catalyzed polymers, while conventionally neutralized with metal cations, may also be neutralized, either partially or fully, with organic acids or salts thereof and an appropriate base. Grafted metallocene-catalyzed polymers useful, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 5,703,166; 5,824,746; 5,981,658; and 6,025,442, which are incorporated herein by reference, in the golf balls of the invention are available in experimental quantities from DuPont under the tradenames SURLYN® NMO 525D, SURLYN® NMO 524D, and SURLYN® NMO 499D, all formerly known as the FUSABOND® family of polymers, or may be obtained by subjecting a non-grafted metallocene-catalyzed polymer to a post-polymerization reaction to provide a grafted metallocene-catalyzed polymer with the desired pendant group or groups. Examples of metallocene-catalyzed polymers to which functional groups may be grafted for use in the invention include, but are not limited to, homopolymers of ethylene and copolymers of ethylene and a second olefin, preferably, propylene, butene, pentene, hexene, heptene, octene, and norbornene. Generally, the invention includes golf balls having at least one layer comprising at least one grafted metallocene-catalyzed polymer or polymer blend, where the grafted metallocene-catalyzed polymer is produced by grafting a functional group onto a metallocene-catalyzed polymer having the formula:



wherein R₁ is hydrogen, branched or straight chain alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, and octyl, carbocyclic, or aromatic; R₂ is hydrogen, lower alkyl including C₁-C₅, carbocyclic, or aromatic; R₃ is hydrogen, lower alkyl including C₁-C₅, carbocyclic, or aromatic; R₄ is selected from the group consisting of H, C_nH_{2n+1}, where n = 1 to 18, and phenyl, in which from 0 to 5 H within R₄ can be replaced by substituents COOH, SO₃H, NH₂, F, Cl, Br, I, OH, SH, silicone, lower alkyl esters and lower alkyl ethers, with the proviso that R₃ and R₄ can be combined to form a bicyclic ring; R₅ is hydrogen, lower alkyl including C₁-C₅, carbocyclic, or aromatic; R₆ is hydrogen, lower alkyl including C₁-C₅, carbocyclic, or aromatic; and wherein x, y and z are the relative percentages of each co-monomer. X can range from about 1 to 99 percent or more preferably from about 10 to about 70 percent and most preferred, from about 10 to 50 percent. Y can be from 99 to 1 percent, preferably, from 90 to 30 percent, or most preferably, 90 to 50 percent. Z can range from about 0 to about 49 percent. One of ordinary skill in the art would understand that if an acid moiety is present as a ligand in the above polymer that it may be neutralized up to 100% with an organic fatty acid as described above.

Metallocene-catalyzed copolymers or terpolymers can be random or block and may be isotactic, syndiotactic, or atactic. The pendant groups creating the isotactic, syndiotactic, or atactic polymers are chosen to determine the interactions between the different polymer chains making up the resin to control the final properties of the resins used in golf ball covers, centers, or intermediate layers. As will be clear to those skilled in the art, grafted metallocene-catalyzed polymers useful in the invention that are formed from metallocene-catalyzed random or block copolymers or terpolymers will also be random or block copolymers or terpolymers, and will have the same tacticity of the metallocene-catalyzed polymer backbone.

As used herein, the term "branched or straight chain alkyl" means any substituted or unsubstituted acyclic carbon-containing compounds. Examples of alkyl groups include lower alkyl, for example, methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl or *t*-butyl; upper alkyl, for example, octyl, nonyl, decyl, and the like; and lower alkylene, for example, ethylene, propylene, butylene, pentene, hexene, octene, norbornene, nonene, decene, and the like.

In addition, such alkyl groups may also contain various substituents in which one or more hydrogen atoms has been replaced by a functional group. Functional groups include, but are not limited to hydroxyl, amino, carboxyl, sulfonic amide, ester, ether, phosphates, thiol, nitro, silane and halogen (fluorine, chlorine, bromine and iodine), to mention but a few.

5 As used herein, the term "substituted and unsubstituted carbocyclic" means cyclic carbon-containing compounds, including, but not limited to cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, and the like. Such cyclic groups may also contain various substituents in which one or more hydrogen atoms has been replaced by a functional group. Such functional groups include those described above, and lower alkyl groups having from 1-28 carbon atoms. The
10 cyclic groups of the invention may further comprise a heteroatom.

As mentioned above, R_1 and R_2 can also represent any combination of alkyl, carbocyclic or aryl groups, for example, 1-cyclohexylpropyl, benzyl cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylpropyl, 2,2-methylcyclohexylpropyl, 2,2-methylphenylpropyl, and 2,2-methylphenylbutyl.

Non-grafted metallocene-catalyzed polymers useful in the present invention are
15 commercially available under the trade name AFFINITY® polyolefin plastomers and ENGAGE® polyolefin elastomers commercially available from Dow Chemical Company and DuPont-Dow. Other commercially available metallocene-catalyzed polymers can be used, such as EXACT®, commercially available from Exxon and INSIGHT®, commercially available from Dow. The EXACT® and INSIGHT® line of polymers also have novel rheological behavior in
20 addition to their other properties as a result of using a metallocene catalyst technology. Metallocene-catalyzed polymers are also readily available from Sentinel Products Corporation of Hyannis, MA, as foamed sheets for compression molding.

Monomers useful in the present invention include, but are not limited to, olefinic monomers having, as a functional group, sulfonic acid, sulfonic acid derivatives, such as
25 chlorosulfonic acid, vinyl ethers, vinyl esters, primary, secondary, and tertiary amines, mono-carboxylic acids, dicarboxylic acids, partially or fully ester-derivatized mono-carboxylic and dicarboxylic acids, anhydrides of dicarboxylic acids, and cyclic imides of dicarboxylic acids.

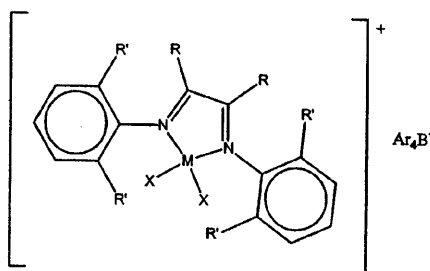
In addition, metallocene-catalyzed polymers may also be functionalized by sulfonation, carboxylation, or the addition of an amine or hydroxy group. Metallocene-catalyzed polymers
30 functionalized by sulfonation, carboxylation, or the addition of a hydroxy group may be converted to anionic ionomers by treatment with a base. Similarly, metallocene-catalyzed

polymers functionalized by the addition of an amine may be converted to cationic ionomers by treatment with an alkyl halide, acid, or acid derivative.

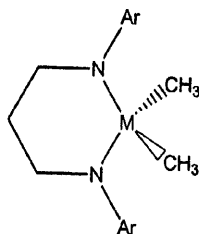
The most preferred monomer is maleic anhydride, which, once attached to the metallocene-catalyzed polymer by the post-polymerization reaction, may be further subjected to a reaction to form a grafted metallocene-catalyzed polymer containing other pendant or functional groups. For example, reaction with water will convert the anhydride to a dicarboxylic acid; reaction with ammonia, alkyl, or aromatic amine forms an amide; reaction with an alcohol results in the formation of an ester; and reaction with base results in the formation of an anionic ionomer.

The HNP's of the present invention may also be blended with single-site and metallocene catalysts and polymers formed therefrom. As used herein, the term "single-site catalyst," such as those disclosed in U.S. Patent No. 6,150,462 which is incorporated herein by reference, refers to a catalyst that contains an ancillary ligand that influences the steric and electronic characteristics of the polymerizing site in a manner that prevents formation of secondary polymerizing species. The term "metallocene catalyst" refers to a single-site catalyst wherein the ancillary ligands are comprising substituted or unsubstituted cyclopentadienyl groups, and the term "non-metallocene catalyst" refers to a single-site catalyst other than a metallocene catalyst.

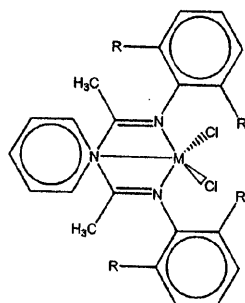
Non-metallocene single-site catalysts include, but are not limited to, the Brookhart catalyst, which has the following structure:



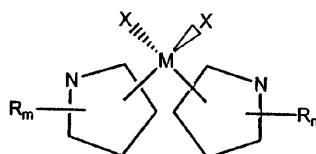
wherein M is nickel or palladium; R and R' are independently hydrogen, hydrocarbyl, or substituted hydrocarbyl; Ar is $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, and X is alkyl, methyl, hydride, or halide; the McConville catalyst, which has the structure:



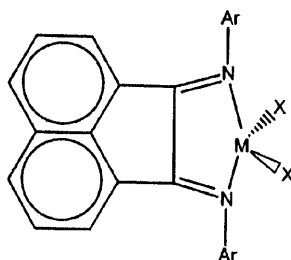
wherein M is titanium or zirconium. Iron (II) and cobalt (II) complexes with 2,6-bis(imino)pyridyl ligands, which have the structure:



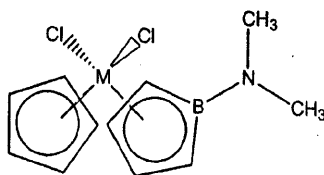
- 5 where M is the metal, and R is hydrogen, alkyl, or hydrocarbyl. Titanium or zirconium complexes with pyrroles as ligands also serve as single-site catalysts. These complexes have the structure:



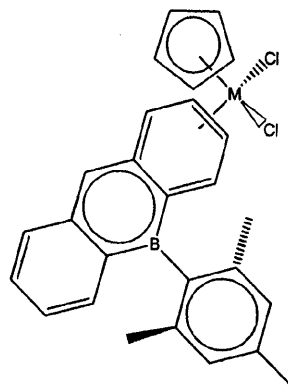
- 10 where M is the metal atom; m and n are independently 1 to 4, and indicate the number of substituent groups attached to the aromatic rings; R_m and R_n are independently hydrogen or alkyl; and X is halide or alkyl. Other examples include diimide complexes of nickel and palladium, which have the structure:



- 15 where Ar is aromatic, M is the metal, and X is halide or alkyl. Boratabenzene complexes of the Group IV or V metals also function as single-site catalysts. These complexes have the structure:



and



where B is boron and M is the metal atom.

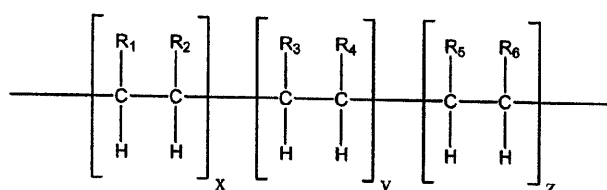
As used herein, the term “single-site catalyzed polymer” refers to any polymer, copolymer, or terpolymer, and, in particular, any polyolefin polymerized using a single-site catalyst. The term “non-metallocene single-site catalyzed polymer” refers to any polymer, copolymer, or terpolymer, and, in particular, any polyolefin polymerized using a single-site catalyst other than a metallocene-catalyst. The catalysts discussed above are examples of non-metallocene single-site catalysts. The term “metallocene catalyzed polymer” refers to any polymer, copolymer, or terpolymer, and, in particular, any polyolefin, polymerized using a metallocene catalyst.

As used herein, the term “single-site catalyzed polymer blend” refers to any blend of a single-site catalyzed polymer and any other type of polymer, preferably an ionomer, as well as any blend of a single-site catalyzed polymer with another single-site catalyzed polymer, including, but not limited to, a metallocene-catalyzed polymer.

The terms “grafted single-site catalyzed polymer” and “grafted single-site catalyzed polymer blend” refer to any single-site catalyzed polymer or single-site catalyzed polymer blend in which the single-site catalyzed polymer has been subjected to a post-polymerization reaction to graft at least one functional group onto the single-site catalyzed polymer. A “post-polymerization reaction” is any reaction that occurs after the formation of the polymer by a polymerization reaction.

The single-site catalyzed polymer, which may be grafted, may also be blended with polymers, such as non-grafted single-site catalyzed polymers, grafted single-site catalyzed polymers, ionomers, and thermoplastic elastomers. Preferably, the single-site catalyzed polymer is blended with at least one ionomer of the preset invention.

Grafted single-site catalyzed polymers useful in the golf balls of the invention may be obtained by subjecting a non-grafted single-site catalyzed polymer to a post-polymerization reaction to provide a grafted single-site catalyzed polymer with the desired pendant group or groups. Examples of single-site catalyzed polymers to which functional groups may be grafted for use in the invention include, but are not limited to, homopolymers of ethylene and propylene and copolymers of ethylene and a second olefin, preferably, propylene, butene, pentene, hexene, heptene, octene, and norbornene. Monomers useful in the present invention include, but are not limited to olefinic monomers having as a functional group sulfonic acid, sulfonic acid derivatives, such as chlorosulfonic acid, vinyl ethers, vinyl esters, primary, secondary, and tertiary amines, epoxies, isocyanates, mono-carboxylic acids, dicarboxylic acids, partially or fully ester derivatized mono-carboxylic and dicarboxylic acids, anhydrides of dicarboxylic acids, and cyclic imides of dicarboxylic acids. Generally, this embodiment of the invention includes golf balls having at least one layer comprising at least one grafted single-site catalyzed polymer or polymer blend, where the grafted single-site catalyzed polymer is produced by grafting a functional group onto a single-site catalyzed polymer having the formula:



where R_1 is hydrogen, branched or straight chain alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, and octyl, carbocyclic, aromatic or heterocyclic; R_2 , R_3 , R_5 , and R_6 are hydrogen, lower alkyl including C_1 - C_5 , carbocyclic, aromatic or heterocyclic; R_4 is H, C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 18, and phenyl, in which from 0 to 5 H within R_4 can be replaced by substituents such as $COOH$, SO_3H , NH_2 , F, Cl, Br, I, OH, SH, epoxy, isocyanate, silicone, lower alkyl esters and lower alkyl ethers; also, R_3 and R_4 can be combined to form a bicyclic ring; and x , y and z are the relative percentages of each co-monomer. X can range from about 1 to about 100 percent or more preferably from 1 to 70 percent and most preferred, from about 1 to about 50 percent. Y

can be from about 99 to about 0 percent, preferably, from about 9 to about 30 percent, or most preferably, about 9 to about 50 percent. Z can range from about 0 to about 50 percent. One of ordinary skill in the art would also understand that if an acid group is selected as a ligand in the above structure that it too could be neutralized with the organic fatty acids described above.

5 The HNP's of the present invention may also be blended with high crystalline acid copolymers and their ionomer derivatives (which may be neutralized with conventional metal cations or the organic fatty acids and salts thereof) or a blend of a high crystalline acid copolymer and its ionomer derivatives and at least one additional material, preferably an acid copolymer and its ionomer derivatives. As used herein, the term "high crystalline acid
10 copolymer" is defined as a "product-by-process" in which an acid copolymer or its ionomer derivatives formed from a ethylene/carboxylic acid copolymer comprising about 5 to about 35 percent by weight acrylic or methacrylic acid, wherein the copolymer is polymerized at a temperature of about 130°C to 200°C, at pressures greater than about 20,000 psi preferably greater than about 25,000 psi, more pref. from about 25,000 psi to about 50,000 psi, wherein up
15 to about 70 percent, preferably 100 percent, of the acid groups are neutralized with a metal ion, organic fatty acids and salts thereof, or a mixture thereof. The copolymer can have a melt index ("MI") of from about 20 to about 300 g/10 min, preferably about 20 to about 200 g/10 min, and upon neutralization of the copolymer, the resulting acid copolymer and its ionomer derivatives should have an MI of from about 0.1 to about 30.0 g/10 min.

20 Suitable high crystalline acid copolymer and its ionomer derivatives compositions and methods for making them are disclosed in U.S. Patent No. 5,580,927, the disclosure of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

 The high crystalline acid copolymer or its ionomer derivatives employed in the present invention are preferably formed from a copolymer containing about 5 to about 35 percent, more
25 preferably from about 9 to about 18, most preferably about 10 to about 13 percent, by weight of acrylic acid, wherein up to about 75 percent, most preferably about 60 percent, of the acid groups are neutralized with an organic fatty acid, salt thereof, or a metal ion, such as sodium, lithium, magnesium, or zinc ion.

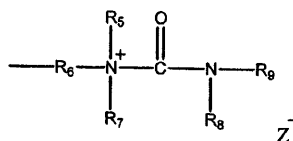
 Generally speaking, high crystalline acid copolymer and its ionomer derivatives are
30 formed by polymerization of their base copolymers at lower temperatures, but at equivalent pressures to those used for forming a conventional acid copolymer and its ionomer derivatives.

Conventional acid copolymers are typically polymerized at a polymerization temperature of from at least about 200°C to about 270°C, preferably about 220°C, and at pressures of from about 23,000 to about 30,000 psi. In comparison, the high crystalline acid copolymer and its ionomer derivatives employed in the present invention are produced from acid copolymers that are
 5 polymerized at a polymerization temperature of less than 200°C, and preferably from about 130°C to about 200°C, and at pressures from about 20,000 to about 50,000 psi.

The HNP's of the present invention may also be blended with cationic ionomers, such as those disclosed in U.S. Patent No. 6,193,619 which is incorporated herein by reference. In particular, cationic ionomers have a structure according to the formula:



or the formula:

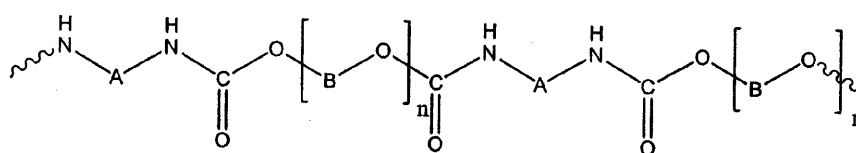


wherein R₁-R₉ are organic moieties of linear or branched chain alkyl, carbocyclic, or aryl; and Z is the negatively charged conjugate ion produced following alkylation and/or quaternization.
 15 The cationic polymers may also be quaternized up to 100% by the organic fatty acids described above.

In addition, such alkyl group may also contain various substituents in which one or more hydrogen atoms has been replaced by a functional group. Functional groups include but are not limited to hydroxyl, amino, carboxyl, amide, ester, ether, sulfonic, siloxane, siloxyl, silanes,
 20 sulfonyl, and halogen.

As used herein, substituted and unsubstituted carbocyclic groups of up to about 20 carbon atoms means cyclic carbon-containing compounds, including but not limited to cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, and the like. Such cyclic groups may also contain various substituents in which one or more hydrogen atoms has been replaced by a functional group. Such functional
 25 groups include those described above, and lower alkyl groups as described above. The cyclic groups of the invention may further comprise a heteroatom.

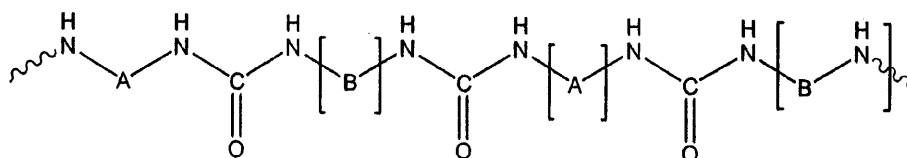
The HNP's of the present invention may also be blended with polyurethane and polyurea ionomers which include anionic moieties or groups, such as those disclosed in U.S. Patent No. 6,207,784 which is incorporated herein by reference. Typically, such groups are incorporated onto the diisocyanate or diisocyanate component of the polyurethane or polyurea ionomers. The anionic group can also be attached to the polyol or amine component of the polyurethane or polyurea, respectively. Preferably, the anionic group is based on a sulfonic, carboxylic or phosphoric acid group. Also, more than one type of anionic group can be incorporated into the polyurethane or polyurea. Examples of anionic polyurethane ionomers with anionic groups attached to the diisocyanate moiety can have a chemical structure according to the following formula:



where $A = R-ZM^{+x}$; R is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; $Z = SO_3^-$, CO_2^- or HPO_3^- ; M is a group IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB or VIIIB metal; $x = 1$ to 5 ; B is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; and $n = 1$ to 100 . Preferably, M^{+x} is one of the following: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+x} , Zr^{+x} , W^{+x} or Hf^{+x} .

Exemplary anionic polyurethane ionomers with anionic groups attached to the polyol component of the polyurethane are characterized by the above chemical structure where A is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; $B = R-ZM^{+x}$; R is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; $Z = SO_3^-$, CO_2^- or HPO_3^- ; M is a group IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB or VIIIB metal; $x = 1$ to 5 ; and $n = 1$ to 100 . Preferably, M^{+x} is one of the following: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+x} , Zr^{+x} , W^{+x} or Hf^{+x} .

Examples of suitable anionic polyurea ionomers with anionic groups attached to the diisocyanate component have a chemical structure according to the following chemical structure:



where A = R-ZM^{+x}; R is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; Z = SO₃⁻, CO₂⁻ or HPO₃⁻; M is a group IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB or VIIIB metal; x = 1 to 5; and B is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group. Preferably, M^{+x} is one of the following: Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Mn⁺², Al⁺³, Ti^{+x}, Zr^{+x}, W^{+x}, or Hf^{+x}.

Suitable anionic polyurea ionomers with anionic groups attached to the amine component of the polyurea are characterized by the above chemical structure where A is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; B = R-Z-M^{+x}; R is a straight chain or branched aliphatic group, a substituted straight chain or branched aliphatic group, or an aromatic or substituted aromatic group; Z = SO₃⁻, CO₂⁻, or HPO₃⁻; M is a group IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB or VIIIB metal; and x = 1 to 5. Preferably, M^{+x} is one of the following: Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Mn⁺², Al⁺³, Ti^{+x}, Zr^{+x}, W^{+x}, or Hf^{+x}. The anionic polyurethane and polyurea ionomers may also be neutralized up to 100% by the organic fatty acids described above.

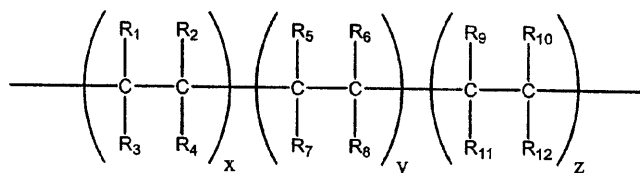
The anionic polymers useful in the present invention, such as those disclosed in U.S. Patent No. 6,221,960 which is incorporated herein by reference, include any homopolymer, copolymer or terpolymer having neutralizable hydroxyl and/or dealkylable ether groups, and in which at least a portion of the neutralizable or dealkylable groups are neutralized or dealkylated with a metal ion.

As used herein "neutralizable" or "dealkylable" groups refer to a hydroxyl or ether group pendent from the polymer chain and capable of being neutralized or dealkylated by a metal ion, preferably a metal ion base. These neutralized polymers have improved properties critical to golf ball performance, such as resiliency, impact strength and toughness and abrasion resistance. Suitable metal bases are ionic compounds comprising a metal cation and a basic anion. Examples of such bases include hydroxides, carbonates, acetates, oxides, sulfides, and the like.

The particular base to be used depends upon the nature of the hydroxyl or ether compound to be neutralized or dealkylated, and is readily determined by one skilled in the art. Preferred anionic bases include hydroxides, carbonates, oxides and acetates.

The metal ion can be any metal ion which forms an ionic compound with the anionic base. The metal is not particularly limited, and includes alkali metals, preferably lithium, sodium or potassium; alkaline earth metals, preferably magnesium or calcium; transition metals, preferably titanium, zirconium, or zinc; and Group III and IV metals. The metal ion can have a +1 to +5 charge. Most preferably, the metal is lithium, sodium, potassium, zinc, magnesium, titanium, tungsten, or calcium, and the base is hydroxide, carbonate or acetate.

The anionic polymers useful in the present invention include those which contain neutralizable hydroxyl and/or dealkylable ether groups. Exemplary polymers include ethylene vinyl alcohol copolymers, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, poly(*p*-hydroxymethylene styrene), and *p*-methoxy styrene, to name but a few. It will be apparent to one skilled in the art that many such polymers exist and thus can be used in the compositions of the invention. In general, the anionic polymer can be described by the chemical structure:



where R₁ is OH, OC(O)R_a, O-M^{+V}, (CH₂)_nR_b, (CHR_z)_nR_b, or aryl, wherein n is at least 1, R_a is a lower alkyl, M is a metal ion, V is an integer from 1 to 5, R_b is OH, OC(O)R_a, O-M^{+V}, and R_z is a lower alkyl or aryl, and R₂, R₃ and R₄ are each independently hydrogen, straight-chain or branched-chain lower alkyl. R₂, R₃ and R₄ may also be similarly substituted. Preferably n is from 1 to 12, more preferably 1 to 4.

The term "substituted," as used herein, means one or more hydrogen atoms has been replaced by a functional group. Functional groups include, but are not limited to, hydroxyl, amino, carboxyl, sulfonic, amide, ether, ether, phosphates, thiol, nitro, silane, and halogen, as well as many others which are quite familiar to those of ordinary skill in this art.

The terms "alkyl" or "lower alkyl," as used herein, includes a group of from about 1 to 30 carbon atoms, preferably 1 to 10 carbon atoms.

In the anionic polymers useful in the present invention, at least a portion of the neutralizable or dealkylable groups of R_1 are neutralized or dealkylated by an organic fatty acid, a salt thereof, a metal base, or a mixture thereof to form the corresponding anionic moiety. The portion of the neutralizable or dealkylable groups which are neutralized or dealkylated can be
5 between about 1 to about 100 weight percent, preferably between about 50 to about 100 weight percent, more preferably before about 90 to about 100.

Neutralization or dealkylation may be performed by melting the polymer first, then adding a metal ion in an extruder. The degree of neutralization or dealkylation is controlled by varying the amount of metal ion added. Any method of neutralization or dealkylation available
10 to those of ordinary skill in the art may also be suitably employed.

In one embodiment, the anionic polymer is repeating units any one of the three homopolymer units in the chemical structure above. In a preferred embodiment, R_2 , R_3 and R_4 are hydrogen, and R_1 is hydroxyl, *i.e.*, the anionic polymer is a polyvinyl alcohol homopolymer in which a portion of the hydroxyl groups have been neutralized with a metal base. In another
15 preferred embodiment, R_2 , R_3 and R_4 are hydrogen, R_1 is $OC(O)R_a$, and R_a is methyl, *i.e.*, the anionic polymer is a polyvinyl acetate homopolymer in which a portion of the methyl ether groups have been dealkylated with a metal ion.

The anionic polymer can also be a copolymer of two different repeating units having different substituents, or a terpolymer of three different repeating units described in the above
20 formula. In this embodiment, the polymer can be a random copolymer, an alternating copolymer, or a block copolymer, where the term "copolymer" includes terpolymers.

In another embodiment, the anionic polymer is a copolymer, wherein R_5 , R_6 , R_7 and R_8 are each independently selected from the group defined above for R_2 . The first unit of the copolymer can comprise from about 1 to 99 percent weight percent of the polymer, preferably
25 from about 5 to 50 weight percent, and the second unit of the copolymer can comprise from about 99 to 1 weight percent, preferably from about 95 to 50 weight percent. In one preferred embodiment, the anionic polymer is a random, alternating or block copolymer of units (Ia) and (Ib) wherein R_1 is hydroxyl, and each of the remaining R groups is hydrogen, *i.e.*, the polymer is a copolymer of ethylene and vinyl alcohol. In another preferred embodiment, the anionic
30 polymer is a random, alternating or block copolymer of units (Ia) and (Ib) wherein R_1 is

OC(O)R₅, where R₅ is methyl, and each of the remaining R groups is hydrogen, *i.e.*, the polymer is a copolymer of ethylene and vinyl acetate.

In another embodiment, the anionic polymer is an anionic polymer having neutralizable hydroxyl and/or dealkylable ether groups of as in the above chemical structure wherein R₁₋₉ and R_b and R_z are as defined above; R₁₀₋₁₁ are each independently selected from the group as defined above for R₂; and R₁₂ is OH or OC(O)R₁₃, where R₁₃ is a lower alkyl; wherein x, y and z indicate relative weight percent of the different units. X can be from about 99 to about 50 weight percent of the polymer, y can be from about 1 to about 50 weight percent of the polymer, and z ranges from about 0 to about 50 weight percent of the polymer. At least a portion of the neutralizable groups R₁ are neutralized. When the amount of z is greater than zero, a portion of the groups R₁₀ can also be fully or partially neutralized, as desired.

In particular, the anionic polymers and blends thereof can comprise compatible blends of anionic polymers and ionomers, such as the ionomers described above, and ethylene acrylic methacrylic acid ionomers, and their terpolymers, sold commercially under the trade names SURLYN® and IOTEK® by DuPont and Exxon respectively. The anionic polymer blends useful in the golf balls of the invention can also include other polymers, such as polyvinylalcohol, copolymers of ethylene and vinyl alcohol, poly(ethylethylene), poly(heptylethylene), poly(hexyldecylethylene), poly(isopentylethylene), poly(butyl acrylate), acrylate), poly(2-ethylbutyl acrylate), poly(heptyl acrylate), poly(2-methylbutyl acrylate), poly(3-methylbutyl acrylate), poly(N-octadecylacrylamide), poly(octadecyl methacrylate), poly(butoxyethylene), poly(methoxyethylene), poly(pentyloxyethylene), poly(1,1-dichloroethylene), poly(4-[(2-butoxyethoxy)methyl]styrene), poly[oxy(ethoxymethyl)ethylene], poly(oxyethylethylene), poly(oxytetramethylene), poly(oxytrimethylene), poly(silanes) and poly(silazanes), polyamides, polycarbonates, polyesters, styrene block copolymers, polyetheramides, polyurethanes, main-chain heterocyclic polymers and poly(furan tetracarboxylic acid diimides), as well as the classes of polymers to which they belong.

The anionic polymer compositions of the present invention typically have a flexural modulus of from about 500 psi to about 300,000 psi, preferably from about 2000 to about 200,000 psi. The anionic polymer compositions typically have a material hardness of at least about 15 Shore A, preferably between about 30 Shore A and 80 Shore D, more preferably between about 50 Shore A and 60 Shore D. The loss tangent, or dissipation factor, is a ratio of

the loss modulus over the dynamic shear storage modulus, and is typically less than about 1, preferably less than about 0.01, and more preferably less than about 0.001 for the anionic polymer compositions measured at about 23°C. The specific gravity is typically greater than about 0.7, preferably greater than about 1, for the anionic polymer compositions. The dynamic
5 shear storage modulus, or storage modulus, of the anionic polymer compositions at about 23°C is typically at least about 10,000 dyn/cm².

The base rubber typically includes natural or synthetic rubbers. A preferred base rubber is 1,4-polybutadiene having a *cis*-structure of at least 40%. More preferably, the base rubber comprises high-Mooney-viscosity rubber. If desired, the polybutadiene can also be mixed with
10 other elastomers known in the art such as natural rubber, polyisoprene rubber and/or styrene-butadiene rubber in order to modify the properties of the core.

The crosslinking agent includes a metal salt of an unsaturated fatty acid such as a zinc salt or a magnesium salt of an unsaturated fatty acid having 3 to 8 carbon atoms such as acrylic or methacrylic acid. Suitable cross linking agents include metal salt diacrylates, dimethacrylates
15 and monomethacrylates wherein the metal is magnesium, calcium, zinc, aluminum, sodium, lithium or nickel. The crosslinking agent is present in an amount from about 15 to about 30 parts per hundred of the rubber, preferably in an amount from about 19 to about 25 parts per hundred of the rubber and most preferably having about 20 to 24 parts crosslinking agent per hundred of rubber. The core compositions of the present invention may also include at least one organic or
20 inorganic *cis-trans* catalyst to convert a portion of the *cis*- isomer of polybutadiene to the *trans*-isomer, as desired.

The initiator agent can be any known polymerization initiator which decomposes during the cure cycle. Suitable initiators include peroxide compounds such as dicumyl peroxide, 1,1-di-*(t*-butylperoxy) 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a bis-*(t*-butylperoxy) diisopropylbenzene, 2,5-
25 dimethyl-2,5 di-*(t*-butylperoxy) hexane or di-*t*-butyl peroxide and mixtures thereof.

Fillers, any compound or composition that can be used to vary the density and other properties of the core, typically include materials such as tungsten, zinc oxide, barium sulfate, silica, calcium carbonate, zinc carbonate, metals, metal oxides and salts, regrind (recycled core material typically ground to about 30 mesh particle), high-Mooney-viscosity rubber regrind, and
30 the like.

The golf ball center of the present invention may also comprise a variety of constructions. For example, the center may comprise a single layer or a plurality of layers. The center may also comprise a formed of a tensioned elastomeric material. In another embodiment of the present invention, golf ball comprises a solid center surrounded by at least one additional solid outer core layer. The “dual” core is surrounded by a “double” cover comprising an inner cover layer and an outer cover layer.

At least one of the outer core layers is formed of a resilient rubber-based component comprising a high-Mooney-viscosity rubber, and a crosslinking agent present in an amount from about 20 to about 40 parts per hundred, from about 30 to about 38 parts per hundred, and most preferably about 37 parts per hundred. It should be understood that the term “parts per hundred” is with reference to the rubber by weight.

When the golf ball of the present invention includes an intermediate layer, such as an outer core layer or an inner cover layer, any or all of these layer(s) may comprise thermoplastic and thermosetting material, but preferably the intermediate layer(s), if present, comprise any suitable material, such as ionic copolymers of ethylene and an unsaturated monocarboxylic acid which are available under the trademark SURLYN® of E.I. DuPont de Nemours & Co., of Wilmington, DE, or IOTEK® or ESCOR® of Exxon. These are copolymers or terpolymers of ethylene and methacrylic acid or acrylic acid partially neutralized with salts of zinc, sodium, lithium, magnesium, potassium, calcium, manganese, nickel or the like, in which the salts are the reaction product of an olefin having from 2 to 8 carbon atoms and an unsaturated monocarboxylic acid having 3 to 8 carbon atoms. The carboxylic acid groups of the copolymer may be totally or partially neutralized and might include methacrylic, crotonic, maleic, fumaric or itaconic acid.

This golf ball can likewise include one or more homopolymeric or copolymeric inner cover materials, such as:

- (1) Vinyl resins, such as those formed by the polymerization of vinyl chloride, or by the copolymerization of vinyl chloride with vinyl acetate, acrylic esters or vinylidene chloride;
- (2) Polyolefins, such as polyethylene, polypropylene, polybutylene and copolymers such as ethylene methylacrylate, ethylene ethylacrylate, ethylene vinyl acetate, ethylene

methacrylic or ethylene acrylic acid or propylene acrylic acid and copolymers and homopolymers produced using a single-site catalyst or a metallocene catalyst;

(3) Polyurethanes, such as those prepared from polyols and diisocyanates or polyisocyanates, in particular PPDI-based thermoplastic polyurethanes, and those disclosed in U. S. Patent No. 5,334,673;

(4) Polyureas, such as those disclosed in U.S. Patent No. 5,484,870;

(5) Polyamides, such as poly(hexamethylene adipamide) and others prepared from diamines and dibasic acids, as well as those from amino acids such as poly(caprolactam), and blends of polyamides with SURLYN®, polyethylene, ethylene copolymers, ethylene-propylene-non-conjugated diene terpolymer, and the like;

(6) Acrylic resins and blends of these resins with poly vinyl chloride, elastomers, and the like;

(7) Thermoplastics, such as urethane; olefinic thermoplastic rubbers, such as blends of polyolefins with ethylene-propylene-non-conjugated diene terpolymer; block copolymers of styrene and butadiene, isoprene or ethylene-butylene rubber; or copoly(ether-amide), such as PEBAX®, sold by ELF Atochem of Philadelphia, PA;

(8) Polyphenylene oxide resins or blends of polyphenylene oxide with high impact polystyrene as sold under the trademark NORYL® by General Electric Company of Pittsfield, MA;

(9) Thermoplastic polyesters, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate/glycol modified, poly(trimethylene terephthalate), and elastomers sold under the trademarks HYTREL® by E.I. DuPont de Nemours & Co. of Wilmington, DE, and LOMOD® by General Electric Company of Pittsfield, MA;

(10) Blends and alloys, including polycarbonate with acrylonitrile butadiene styrene, polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, styrene maleic anhydride, polyethylene, elastomers, and the like, and polyvinyl chloride with acrylonitrile butadiene styrene or ethylene vinyl acetate or other elastomers; and

(11) Blends of thermoplastic rubbers with polyethylene, propylene, polyacetal, nylon, polyesters, cellulose esters, and the like.

Preferably, the inner cover includes polymers, such as ethylene, propylene, butene-1 or hexane-1 based homopolymers or copolymers including functional monomers, such as acrylic and methacrylic acid and fully or partially neutralized ionomer resins and their blends, methyl acrylate, methyl methacrylate homopolymers and copolymers, imidized, amino group containing polymers, polycarbonate, reinforced polyamides, polyphenylene oxide, high impact polystyrene, polyether ketone, polysulfone, poly(phenylene sulfide), acrylonitrile-butadiene, acrylic-styrene-acrylonitrile, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), poly(vinyl alcohol), poly(tetrafluoroethylene) and their copolymers including functional comonomers, and blends thereof. Suitable cover compositions also include a polyether or polyester thermoplastic urethane, a thermoset polyurethane, a low modulus ionomer, such as acid-containing ethylene copolymer ionomers, including E/X/Y terpolymers where E is ethylene, X is an acrylate or methacrylate-based softening comonomer present in about 0 to 50 weight percent and Y is acrylic or methacrylic acid present in about 5 to 35 weight percent. More preferably, in a low spin rate embodiment designed for maximum distance, the acrylic or methacrylic acid is present in about 16 to 35 weight percent, making the ionomer a high modulus ionomer. In a higher spin embodiment, the inner cover layer includes an ionomer where an acid is present in about 10 to 15 weight percent and includes a softening comonomer. Additionally, high-density polyethylene ("HDPE"), low-density polyethylene ("LDPE"), LLDPE, and homo- and co-polymers of polyolefin are suitable for a variety of golf ball layers.

In one embodiment, the outer cover preferably includes a polyurethane composition comprising the reaction product of at least one polyisocyanate, polyol, and at least one curing agent. Any polyisocyanate available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary polyisocyanates include, but are not limited to, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate ("MDI"); polymeric MDI; carbodiimide-modified liquid MDI; 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate ("H₁₂MDI"); *p*-phenylene diisocyanate ("PPDI"); *m*-phenylene diisocyanate ("MPDI"); toluene diisocyanate ("TDI"); 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate ("TODI"); isophoronediiisocyanate ("IPDI"); hexamethylene diisocyanate ("HDI"); naphthalene diisocyanate ("NDI"); xylene diisocyanate ("XDI"); *p*-tetramethylxylene diisocyanate ("*p*-TMXDI"); *m*-tetramethylxylene diisocyanate ("*m*-TMXDI"); ethylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate ("HDI"); dodecane-1,12-diisocyanate;

cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4-diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane; methyl cyclohexylene diisocyanate; triisocyanate of HDI; triisocyanate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate ("TMDI"); tetracene diisocyanate; naphthalene diisocyanate; anthracene diisocyanate; isocyanurate of toluene diisocyanate; uretdione of hexamethylene diisocyanate; and mixtures thereof. Polyisocyanates are known to those of ordinary skill in the art as having more than one isocyanate group, *e.g.*, diisocyanate, tri-isocyanate, and tetra-isocyanate. Preferably, the polyisocyanate includes MDI, PPDI, TDI, or a mixture thereof, and more preferably, the polyisocyanate includes MDI. It should be understood that, as used herein, the term "MDI" includes 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polymeric MDI, carbodiimide-modified liquid MDI, and mixtures thereof and, additionally, that the diisocyanate employed may be "low free monomer," understood by one of ordinary skill in the art to have lower levels of "free" monomer isocyanate groups, typically less than about 0.1% free monomer groups. Examples of "low free monomer" diisocyanates include, but are not limited to Low Free Monomer MDI, Low Free Monomer TDI, and Low Free Monomer PPDI.

The at least one polyisocyanate should have less than about 14% unreacted NCO groups. Preferably, the at least one polyisocyanate has no greater than about 7.5% NCO, and more preferably, less than about 7.0%.

Any polyol available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxy-terminated polybutadiene (including partially/fully hydrogenated derivatives), polyester polyols, polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols. In one preferred embodiment, the polyol includes polyether polyol. Examples include, but are not limited to, polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds and substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present invention includes PTMEG.

In another embodiment, polyester polyols are included in the polyurethane material of the invention. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol; polybutylene adipate glycol; polyethylene propylene adipate glycol; *o*-phthalate-1,6-hexanediol;

poly(hexamethylene adipate) glycol; and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

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

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

Polyamine curatives are also suitable for use in the polyurethane composition of the invention and have been found to improve cut, shear, and impact resistance of the resultant balls. Preferred polyamine curatives include, but are not limited to, 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof; 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine and isomers thereof, such as 3,5-diethyltoluene-2,6-diamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane; 1,4-bis-(sec-butylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline) ("MCDEA"); polytetramethyleneoxide-di-*p*-aminobenzoate; N,N'-dialkyldiamino diphenyl methane; *p,p'*-methylene dianiline ("MDA"); *m*-phenylenediamine ("MPDA"); 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline) ("MOCA"); 4,4'-methylene-bis-(2,6-diethylaniline) ("MDEA"); 4,4'-methylene-bis-(2,3-dichloroaniline) ("MDCA"); 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane; 2,2', 3,3'-tetrachloro diamino diphenylmethane; trimethylene glycol di-*p*-aminobenzoate; and mixtures thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, such as ETHACURE 300, commercially available from Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA. Suitable polyamine curatives, which include both primary and secondary amines, preferably have molecular weights ranging from about 64 to about 2000.

At least one of a diol, triol, tetraol, or hydroxy-terminated curatives may be added to the aforementioned polyurethane composition. Suitable diol, triol, and tetraol groups include

ethylene glycol; diethylene glycol; polyethylene glycol; propylene glycol; polypropylene glycol; lower molecular weight polytetramethylene ether glycol; 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene; 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] benzene; 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] ethoxy} benzene; 1,4-butanediol; 1,5-pentanediol; 1,6-hexanediol; resorcinol-di-(β -hydroxyethyl) ether; 5 hydroquinone-di-(β -hydroxyethyl) ether; and mixtures thereof. Preferred hydroxy-terminated curatives include 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene; 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] benzene; 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy] ethoxy} benzene; 1,4-butanediol, and mixtures thereof. Preferably, the hydroxy-terminated curatives have molecular weights ranging from about 48 to 2000. It should be understood that molecular weight, as used herein, is the 10 absolute weight average molecular weight and would be understood as such by one of ordinary skill in the art.

Both the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more saturated, unsaturated, aromatic, and cyclic groups. Additionally, the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more halogen groups. The polyurethane composition can be formed 15 with a blend or mixture of curing agents. If desired, however, the polyurethane composition may be formed with a single curing agent.

In a preferred embodiment of the present invention, saturated polyurethanes used to form cover layers, preferably the outer cover layer, and may be selected from among both castable thermoset and thermoplastic polyurethanes.

20 In this embodiment, the saturated polyurethanes of the present invention are substantially free of aromatic groups or moieties. Saturated polyurethanes suitable for use in the invention are a product of a reaction between at least one polyurethane prepolymer and at least one saturated curing agent. The polyurethane prepolymer is a product formed by a reaction between at least one saturated polyol and at least one saturated diisocyanate. As is well known in the art, a 25 catalyst may be employed to promote the reaction between the curing agent and the isocyanate and polyol.

Saturated diisocyanates which can be used include, without limitation, ethylene diisocyanate; propylene-1,2- diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate ("HDI"); 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; 2,4,4-trimethylhexamethylene 30 diisocyanate; dodecane-1,12-diisocyanate; dicyclohexylmethane diisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4-diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-

trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane; isophorone diisocyanate ("IPDI"); methyl cyclohexylene diisocyanate; triisocyanate of HDI; triisocyanate of 2,2,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate ("TMDI"). The most preferred saturated diisocyanates are 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate ("HMDI") and isophorone diisocyanate ("IPDI").

5 Saturated polyols which are appropriate for use in this invention include without limitation polyether polyols such as polytetramethylene ether glycol and poly(oxypropylene) glycol. Suitable saturated polyester polyols include polyethylene adipate glycol, polyethylene propylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polycarbonate polyol and ethylene oxide-capped polyoxypropylene diols. Saturated polycaprolactone polyols which are useful in the
10 invention include diethylene glycol-initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone; trimethylol propane-initiated polycaprolactone, neopentyl glycol initiated polycaprolactone, and polytetramethylene ether glycol-initiated polycaprolactone. The most preferred saturated polyols are polytetramethylene ether glycol and PTMEG-initiated polycaprolactone.

15 Suitable saturated curatives include 1,4-butanediol, ethylene glycol, diethylene glycol, polytetramethylene ether glycol, propylene glycol; trimethanolpropane; tetra-(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine; isomers and mixtures of isomers of cyclohexyldimethylol, isomers and mixtures of isomers of cyclohexane bis(methylamine); triisopropanolamine; ethylene diamine; diethylene triamine; triethylene tetramine; tetraethylene pentamine; 4,4'-dicyclohexylmethane
20 diamine; 2,2,4-trimethyl-1,6-hexanediamine; 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediamine; diethyleneglycol di-(aminopropyl)ether; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; 1,2-bis-(sec-butylamino)cyclohexane; 1,4-bis-(sec-butylamino) cyclohexane; isophorone diamine; hexamethylene diamine; propylene diamine; 1-methyl-2,4-cyclohexyl diamine; 1-methyl-2,6-cyclohexyl diamine; 1,3-diaminopropane; dimethylamino propylamine; diethylamino
25 propylamine; imido-bis-propylamine; isomers and mixtures of isomers of diaminocyclohexane; monoethanolamine; diethanolamine; triethanolamine; monoisopropanolamine; and diisopropanolamine. The most preferred saturated curatives are 1,4-butanediol, 1,4-cyclohexyldimethylol and 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane.

The compositions of the invention may also be polyurea-based, which are distinctly different
30 from polyurethane compositions, but also result in desirable aerodynamic and aesthetic

characteristics when used in golf ball components. The polyurea-based compositions are preferably saturated in nature.

Without being bound to any particular theory, it is now believed that substitution of the long chain polyol segment in the polyurethane prepolymer with a long chain polyamine oligomer soft segment to form a polyurea prepolymer, improves shear, cut, and resiliency, as well as adhesion to other components. Thus, the polyurea compositions of this invention may be formed from the reaction product of an isocyanate and polyamine prepolymer crosslinked with a curing agent. For example, polyurea-based compositions of the invention may be prepared from at least one isocyanate, at least one polyether amine, and at least one diol curing agent or at least one diamine curing agent.

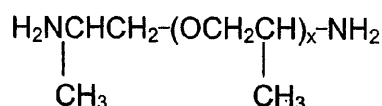
Any polyamine available to one of ordinary skill in the art is suitable for use in the polyurea prepolymer. Polyether amines are particularly suitable for use in the prepolymer. As used herein, "polyether amines" refer to at least polyoxyalkyleneamines containing primary amino groups attached to the terminus of a polyether backbone. Due to the rapid reaction of isocyanate and amine, and the insolubility of many urea products, however, the selection of diamines and polyether amines is limited to those allowing the successful formation of the polyurea prepolymers. In one embodiment, the polyether backbone is based on tetramethylene, propylene, ethylene, trimethylolpropane, glycerin, and mixtures thereof.

Suitable polyether amines include, but are not limited to, methyldiethanolamine; polyoxyalkylenediamines such as, polytetramethylene ether diamines, polyoxypropylenetriamine, and polyoxypropylene diamines; poly(ethylene oxide capped oxypropylene) ether diamines; propylene oxide-based triamines; triethyleneglycoldiamines; trimethylolpropane-based triamines; glycerin-based triamines; and mixtures thereof. In one embodiment, the polyether amine used to form the prepolymer is JEFFAMINE® D2000 (manufactured by Huntsman Chemical Co. of Austin, Texas).

The molecular weight of the polyether amine for use in the polyurea prepolymer may range from about 100 to about 5000. As used herein, the term "about" is used in connection with one or more numbers or numerical ranges, should be understood to refer to all such numbers, including all numbers in a range. In one embodiment, the polyether amine molecular weight is about 200 or greater, preferably about 230 or greater. In another embodiment, the molecular weight of the polyether amine is about 4000 or less. In yet another embodiment,

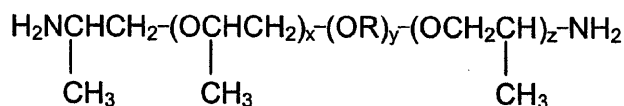
the molecular weight of the polyether amine is about 600 or greater. In still another embodiment, the molecular weight of the polyether amine is about 3000 or less. In yet another embodiment, the molecular weight of the polyether amine is between about 1000 and about 3000, and more preferably is between about 1500 to about 2500. Because lower
 5 molecular weight polyether amines may be prone to forming solid polyureas, a higher molecular weight oligomer, such as Jeffamine D2000, is preferred.

In one embodiment, the polyether amine has the generic structure:



10 wherein the repeating unit x has a value ranging from about 1 to about 70. Even more preferably, the repeating unit may be from about 5 to about 50, and even more preferably is from about 12 to about 35.

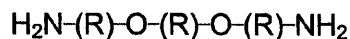
In another embodiment, the polyether amine has the generic structure:



15 wherein the repeating units x and z have combined values from about 3.6 to about 8 and the repeating unit y has a value ranging from about 9 to about 50, and wherein R is $-(\text{CH}_2)_a-$, where "a" may be a repeating unit ranging from about 1 to about 10.

In yet another embodiment, the polyether amine has the generic structure:

20



wherein R is $-(\text{CH}_2)_a-$, and "a" may be a repeating unit ranging from about 1 to about 10.

As briefly discussed above, some amines may be unsuitable for reaction with the
 25 isocyanate because of the rapid reaction between the two components. In particular, shorter

chain amines are fast reacting. In one embodiment, however, a hindered secondary diamine may be suitable for use in the prepolymer. Without being bound to any particular theory, it is believed that an amine with a high level of steric hindrance, *e.g.*, a tertiary butyl group on the nitrogen atom, has a slower reaction rate than an amine with no hindrance or a low level of hindrance.

5 For example, 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane (CLEARLINK® 1000) may be suitable for use in combination with an isocyanate to form the polyurea prepolymer.

Any isocyanate available to one of ordinary skill in the art is suitable for use in the polyurea prepolymer. Isocyanates for use with the present invention include aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic, any derivatives thereof, and combinations of these
10 compounds having two or more isocyanate (NCO) groups per molecule. The isocyanates may be organic polyisocyanate-terminated prepolymers. The isocyanate-containing reactable component may also include any isocyanate-functional monomer, dimer, trimer, or multimeric adduct thereof, prepolymer, quasi-prepolymer, or mixtures thereof. Isocyanate-functional compounds may include monoisocyanates or polyisocyanates that include any isocyanate functionality of
15 two or more.

Suitable isocyanate-containing components include diisocyanates having the generic structure: $O=C=N-R-N=C=O$, where R is preferably a cyclic, aromatic, or linear or branched hydrocarbon moiety containing from about 1 to about 20 carbon atoms. The diisocyanate may also contain one or more cyclic groups or one or more phenyl groups. When multiple cyclic or
20 aromatic groups are present, linear and/or branched hydrocarbons containing from about 1 to about 10 carbon atoms can be present as spacers between the cyclic or aromatic groups. In some cases, the cyclic or aromatic group(s) may be substituted at the 2-, 3-, and/or 4- positions, or at the ortho-, meta-, and/or para- positions, respectively. Substituted groups may include, but are not limited to, halogens, primary, secondary, or tertiary hydrocarbon groups, or a mixture
25 thereof.

Examples of diisocyanates that can be used with the present invention include, but are not limited to, substituted and isomeric mixtures including 2,2'-, 2,4'-, and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI); 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate (TODI); toluene diisocyanate (TDI); polymeric MDI; carbodiimide-modified liquid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; para-
30 phenylene diisocyanate (PPDI); meta-phenylene diisocyanate (MPDI); triphenyl methane-4,4'- and triphenyl methane-4,4'-triisocyanate; naphthylene-1,5-diisocyanate; 2,4'-, 4,4'-, and 2,2-

biphenyl diisocyanate; polyphenyl polymethylene polyisocyanate (PMDI); mixtures of MDI and PMDI; mixtures of PMDI and TDI; ethylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene-1,3-diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate (HDI); octamethylene diisocyanate; 5 decamethylene diisocyanate; 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; dodecane-1,12-diisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,2-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4-diisocyanate; methyl-cyclohexylene diisocyanate (HTDI); 2,4-methylcyclohexane diisocyanate; 2,6-methylcyclohexane diisocyanate; 4,4'-dicyclohexyl diisocyanate; 2,4'-dicyclohexyl 10 diisocyanate; 1,3,5-cyclohexane triisocyanate; isocyanatomethylcyclohexane isocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane; isocyanatoethylcyclohexane isocyanate; bis(isocyanatomethyl)-cyclohexane diisocyanate; 4,4'-bis(isocyanatomethyl)dicyclohexane; 2,4'-bis(isocyanatomethyl)dicyclohexane; isophorone diisocyanate (IPDI); triisocyanate of HDI; triisocyanate of 2,2,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate (TMDI); 15 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI); 2,4-hexahydrotoluene diisocyanate; 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate; 1,2-, 1,3-, and 1,4-phenylene diisocyanate; aromatic aliphatic isocyanate, such as 1,2-, 1,3-, and 1,4-xylene diisocyanate; meta-tetramethylxylene diisocyanate (*m*-TMXDI); para-tetramethylxylene diisocyanate (*p*-TMXDI); trimerized isocyanurate of any polyisocyanate, such as isocyanurate of toluene diisocyanate, trimer of diphenylmethane 20 diisocyanate, trimer of tetramethylxylene diisocyanate, isocyanurate of hexamethylene diisocyanate, isocyanurate of isophorone diisocyanate, and mixtures thereof; dimerized uretdione of any polyisocyanate, such as uretdione of toluene diisocyanate, uretdione of hexamethylene diisocyanate, and mixtures thereof; modified polyisocyanate derived from the above isocyanates and polyisocyanates; and mixtures thereof.

25 Examples of saturated diisocyanates that can be used with the present invention include, but are not limited to, ethylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate (HDI); octamethylene diisocyanate; decamethylene diisocyanate; 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; dodecane-1,12-diisocyanate; 30 cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,2-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4-diisocyanate; methyl-cyclohexylene diisocyanate (HTDI); 2,4-

methylcyclohexane diisocyanate; 2,6-methylcyclohexane diisocyanate; 4,4'-dicyclohexyl
 diisocyanate; 2,4'-dicyclohexyl diisocyanate; 1,3,5-cyclohexane triisocyanate;
 isocyanatomethylcyclohexane isocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-
 isocyanatomethylcyclohexane; isocyanatoethylcyclohexane isocyanate; bis(isocyanatomethyl)-
 5 cyclohexane diisocyanate; 4,4'-bis(isocyanatomethyl) dicyclohexane; 2,4'-bis(isocyanatomethyl)
 dicyclohexane; isophorone diisocyanate (IPDI); triisocyanate of HDI; triisocyanate of 2,2,4-
 trimethyl-1,6-hexane diisocyanate (TMDI); 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI);
 2,4-hexahydrotoluene diisocyanate; 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate; and mixtures thereof.
 Aromatic aliphatic isocyanates may also be used to form light stable materials. Examples of
 10 such isocyanates include 1,2-, 1,3-, and 1,4-xylene diisocyanate; meta-tetramethylxylene
 diisocyanate (*m*-TMXDI); para-tetramethylxylene diisocyanate (*p*-TMXDI); trimerized
 isocyanurate of any polyisocyanate, such as isocyanurate of toluene diisocyanate, trimer of
 diphenylmethane diisocyanate, trimer of tetramethylxylene diisocyanate, isocyanurate of
 hexamethylene diisocyanate, isocyanurate of isophorone diisocyanate, and mixtures thereof;
 15 dimerized uredione of any polyisocyanate, such as uretdione of toluene diisocyanate, uretdione
 of hexamethylene diisocyanate, and mixtures thereof; modified polyisocyanate derived from the
 above isocyanates and polyisocyanates; and mixtures thereof. In addition, the aromatic aliphatic
 isocyanates may be mixed with any of the saturated isocyanates listed above for the purposes of
 this invention.

20 The number of unreacted NCO groups in the polyurea prepolymer of isocyanate and
 polyether amine may be varied to control such factors as the speed of the reaction, the resultant
 hardness of the composition, and the like. For instance, the number of unreacted NCO groups in
 the polyurea prepolymer of isocyanate and polyether amine may be less than about 14 percent.
 In one embodiment, the polyurea prepolymer has from about 5 percent to about 11 percent
 25 unreacted NCO groups, and even more preferably has from about 6 to about 9.5 percent
 unreacted NCO groups. In one embodiment, the percentage of unreacted NCO groups is about 3
 percent to about 9 percent. Alternatively, the percentage of unreacted NCO groups in the
 polyurea prepolymer may be about 7.5 percent or less, and more preferably, about 7 percent or
 less. In another embodiment, the unreacted NCO content is from about 2.5 percent to about 7.5
 30 percent, and more preferably from about 4 percent to about 6.5 percent.

When formed, polyurea prepolymers may contain about 10 percent to about 20 percent by weight of the prepolymer of free isocyanate monomer. Thus, in one embodiment, the polyurea prepolymer may be stripped of the free isocyanate monomer. For example, after stripping, the prepolymer may contain about 1 percent or less free isocyanate monomer. In
5 another embodiment, the prepolymer contains about 0.5 percent by weight or less of free isocyanate monomer.

The polyether amine may be blended with additional polyols to formulate copolymers that are reacted with excess isocyanate to form the polyurea prepolymer. In one embodiment, less than about 30 percent polyol by weight of the copolymer is blended with the saturated
10 polyether amine. In another embodiment, less than about 20 percent polyol by weight of the copolymer, preferably less than about 15 percent by weight of the copolymer, is blended with the polyether amine. The polyols listed above with respect to the polyurethane prepolymer, *e.g.*, polyether polyols, polycaprolactone polyols, polyester polyols, polycarbonate polyols, hydrocarbon polyols, other polyols, and mixtures thereof, are also suitable for blending with the
15 polyether amine. The molecular weight of these polymers may be from about 200 to about 4000, but also may be from about 1000 to about 3000, and more preferably are from about 1500 to about 2500.

The polyurea composition can be formed by crosslinking the polyurea prepolymer with a single curing agent or a blend of curing agents. The curing agent of the invention is preferably
20 an amine-terminated curing agent, more preferably a secondary diamine curing agent so that the composition contains only urea linkages. In one embodiment, the amine-terminated curing agent may have a molecular weight of about 64 or greater. In another embodiment, the molecular weight of the amine-curing agent is about 2000 or less. As discussed above, certain amine-terminated curing agents may be modified with a compatible amine-terminated freezing point
25 depressing agent or mixture of compatible freezing point depressing agents.

Suitable amine-terminated curing agents include, but are not limited to, ethylene diamine; hexamethylene diamine; 1-methyl-2,6-cyclohexyl diamine; tetrahydroxypropylene ethylene diamine; 2,2,4- and 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-
dicyclohexylmethane; 1,4-bis-(sec-butylamino)-cyclohexane; 1,2-bis-(sec-butylamino)-
30 cyclohexane; derivatives of 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; 4,4'-dicyclohexylmethane diamine; 1,4-cyclohexane-bis-(methylamine); 1,3-cyclohexane-bis-

(methylamine); diethylene glycol di-(aminopropyl) ether; 2-methylpentamethylene-diamine; diaminocyclohexane; diethylene triamine; triethylene tetramine; tetraethylene pentamine; propylene diamine; 1,3-diaminopropane; dimethylamino propylamine; diethylamino propylamine; dipropylene triamine; imido-bis-propylamine; monoethanolamine, diethanolamine; triethanolamine; monoisopropanolamine, diisopropanolamine; isophoronediamine; 4,4'-methylenebis-(2-chloroaniline); 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine; 3,5-dimethylthio-2,6-toluenediamine; 3,5-diethylthio-2,4-toluenediamine; 3,5-diethylthio-2,6-toluenediamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane and derivatives thereof; 1,4-bis-(sec-butylamino)-benzene; 1,2-bis-(sec-butylamino)-benzene; N,N'-dialkylamino-diphenylmethane; N,N,N',N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylene diamine; trimethyleneglycol-di-p-aminobenzoate; polytetramethyleneoxide-di-p-aminobenzoate; 4,4'-methylenebis-(3-chloro-2,6-diethylenedianiline); 4,4'-methylenebis-(2,6-diethylaniline); meta-phenylenediamine; paraphenylenediamine; and mixtures thereof. In one embodiment, the amine-terminated curing agent is 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane.

Suitable saturated amine-terminated curing agents include, but are not limited to, ethylene diamine; hexamethylene diamine; 1-methyl-2,6-cyclohexyl diamine; tetrahydroxypropylene ethylene diamine; 2,2,4- and 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; 1,4-bis-(sec-butylamino)-cyclohexane; 1,2-bis-(sec-butylamino)-cyclohexane; derivatives of 4,4'-bis-(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; ; 4,4'-dicyclohexylmethane diamine; 4,4'-methylenebis-(2,6-diethylaminocyclohexane; 1,4-cyclohexane-bis-(methylamine); 1,3-cyclohexane-bis-(methylamine); diethylene glycol di-(aminopropyl) ether; 2-methylpentamethylene-diamine; diaminocyclohexane; diethylene triamine; triethylene tetramine; tetraethylene pentamine; propylene diamine; 1,3-diaminopropane; dimethylamino propylamine; diethylamino propylamine; imido-bis-propylamine; monoethanolamine, diethanolamine; triethanolamine; monoisopropanolamine, diisopropanolamine; isophoronediamine; triisopropanolamine; and mixtures thereof. In addition, any of the polyether amines listed above may be used as curing agents to react with the polyurea prepolymers.

Suitable catalysts include, but are not limited to bismuth catalyst, oleic acid, triethylenediamine (DABCO®-33LV), di-butyltin dilaurate (DABCO®-T12) and acetic acid.

The most preferred catalyst is di-butyltin dilaurate (DABCO®-T12). DABCO® materials are manufactured by Air Products and Chemicals, Inc.

Thermoplastic materials may be blended with other thermoplastic materials, but thermosetting materials are difficult if not impossible to blend homogeneously after the thermosetting materials are formed. Preferably, the saturated polyurethane comprises from about 1% to about 100%, more preferably from about 10% to about 75% of the cover composition and/or the intermediate layer composition. About 90% to about 10%, more preferably from about 90% to about 25% of the cover and/or the intermediate layer composition is comprised of one or more other polymers and/or other materials as described below. Such polymers include, but are not limited to polyurethane/polyurea ionomers, polyurethanes or polyureas, epoxy resins, polyethylenes, polyamides and polyesters, polycarbonates and polyacrylin. Unless otherwise stated herein, all percentages are given in percent by weight of the total composition of the golf ball layer in question.

Polyurethane prepolymers are produced by combining at least one polyol, such as a polyether, polycaprolactone, polycarbonate or a polyester, and at least one isocyanate. Thermosetting polyurethanes are obtained by curing at least one polyurethane prepolymer with a curing agent selected from a polyamine, triol or tetraol. Thermoplastic polyurethanes are obtained by curing at least one polyurethane prepolymer with a diol curing agent. The choice of the curatives is critical because some urethane elastomers that are cured with a diol and/or blends of diols do not produce urethane elastomers with the impact resistance required in a golf ball cover. Blending the polyamine curatives with diol cured urethane elastomeric formulations leads to the production of thermoset urethanes with improved impact and cut resistance.

Thermoplastic polyurethanes may be blended with suitable materials to produce a thermoplastic end product. Examples of such additional materials may include ionomers such as the SURLYN®, ESCOR® and IOTEK® copolymers described above.

Other suitable materials which may be combined with the saturated polyurethanes in forming the cover and/or intermediate layer(s) of the golf balls of the invention include ionic or non-ionic polyurethanes and polyureas, epoxy resins, polyethylenes, polyamides and polyesters. For example, the cover and/or intermediate layer may be formed from a blend of at least one saturated polyurethane and thermoplastic or thermoset ionic and non-ionic urethanes and polyurethanes, cationic urethane ionomers and urethane epoxies, ionic and non-ionic polyureas

and blends thereof. Examples of suitable urethane ionomers are disclosed in U.S. Patent No. 5,692,974 entitled "Golf Ball Covers", the disclosure of which is hereby incorporated by reference in its entirety. Other examples of suitable polyurethanes are described in U.S. Patent No. 5,334,673. Examples of appropriate polyureas are discussed in U.S. Patent No. 5,484,870 and examples of suitable polyurethanes cured with epoxy group containing curing agents are disclosed in U.S. Patent No. 5,908,358, the disclosures of which are hereby incorporated herein by reference in their entirety.

A variety of conventional components can be added to the cover compositions of the present invention. These include, but are not limited to, white pigment such as TiO_2 , ZnO , optical brighteners, surfactants, processing aids, foaming agents, density-controlling fillers, UV stabilizers and light stabilizers. Saturated polyurethanes are resistant to discoloration. However, they are not immune to deterioration in their mechanical properties upon weathering. Addition of UV absorbers and light stabilizers therefore helps to maintain the tensile strength and elongation of the saturated polyurethane elastomers. Suitable UV absorbers and light stabilizers include TINUVIN® 328, TINUVIN® 213, TINUVIN® 765, TINUVIN® 770 and TINUVIN® 622. The preferred UV absorber is TINUVIN® 328, and the preferred light stabilizer is TINUVIN® 765. TINUVIN® products are available from Ciba-Geigy. Dyes, as well as optical brighteners and fluorescent pigments may also be included in the golf ball covers produced with polymers formed according to the present invention. Such additional ingredients may be added in any amounts that will achieve their desired purpose.

Any method known to one of ordinary skill in the art may be used to polyurethanes of the present invention. One commonly employed method, known in the art as a one-shot method, involves concurrent mixing of the polyisocyanate, polyol, and curing agent. This method results in a mixture that is inhomogenous (more random) and affords the manufacturer less control over the molecular structure of the resultant composition. A preferred method of mixing is known as a prepolymer method. In this method, the polyisocyanate and the polyol are mixed separately prior to addition of the curing agent. This method affords a more homogeneous mixture resulting in a more consistent polymer composition. Other methods suitable for forming the layers of the present invention include reaction injection molding ("RIM"), liquid injection molding ("LIM"), and pre-reacting the components to form an injection moldable thermoplastic

polyurethane and then injection molding, all of which are known to one of ordinary skill in the art.

Additional components which can be added to the polyurethane composition include UV stabilizers and other dyes, as well as optical brighteners and fluorescent pigments and dyes.

5 Such additional ingredients may be added in any amounts that will achieve their desired purpose. It has been found by the present invention that the use of a castable, reactive material, which is applied in a fluid form, makes it possible to obtain very thin outer cover layers on golf balls. Specifically, it has been found that castable, reactive liquids, which react to form a urethane elastomer material, provide desirable very thin outer cover layers.

10 The castable, reactive liquid employed to form the urethane elastomer material can be applied over the core using a variety of application techniques such as spraying, dipping, spin coating, or flow coating methods which are well known in the art. An example of a suitable coating technique is that which is disclosed in U.S. Patent Number 5,733,428, the disclosure of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

15 The outer cover is preferably formed around the inner cover by mixing and introducing the material in the mold halves. It is important that the viscosity be measured over time, so that the subsequent steps of filling each mold half, introducing the core into one half and closing the mold can be properly timed for accomplishing centering of the core cover halves fusion and achieving overall uniformity. Suitable viscosity range of the curing urethane mix for introducing
20 cores into the mold halves is determined to be approximately between about 2,000 cP and about 30,000 cP, with the preferred range of about 8,000 cP to about 15,000 cP.

To start the cover formation, mixing of the prepolymer and curative is accomplished in motorized mixer including mixing head by feeding through lines metered amounts of curative and prepolymer. Top preheated mold halves are filled and placed in fixture units using centering
25 pins moving into holes in each mold. At a later time, a bottom mold half or a series of bottom mold halves have similar mixture amounts introduced into the cavity. After the reacting materials have resided in top mold halves for about 40 to about 80 seconds, a core is lowered at a controlled speed into the gelling reacting mixture.

A ball cup holds the ball core through reduced pressure (or partial vacuum). Upon
30 location of the coated core in the halves of the mold after gelling for about 40 to about 80 seconds, the vacuum is released allowing core to be released. The mold halves, with core and

solidified cover half thereon, are removed from the centering fixture unit, inverted and mated with other mold halves which, at an appropriate time earlier, have had a selected quantity of reacting polyurethane prepolymer and curing agent introduced therein to commence gelling.

Similarly, U.S. Patent No. 5,006,297 to Brown et al. and U.S. Patent No. 5,334,673 to Wu both also disclose suitable molding techniques which may be utilized to apply the castable reactive liquids employed in the present invention. Further, U.S. Patent Nos. 6,180,040 and 6,180,722 disclose methods of preparing dual core golf balls. The disclosures of these patents are hereby incorporated by reference in their entirety. However, the method of the invention is not limited to the use of these techniques.

Depending on the desired properties, balls prepared according to the invention can exhibit substantially the same or higher resilience, or coefficient of restitution ("COR"), with a decrease in compression or modulus, compared to balls of conventional construction. Additionally, balls prepared according to the invention can also exhibit substantially higher resilience, or COR, without an increase in compression, compared to balls of conventional construction. Another measure of this resilience is the "loss tangent," or $\tan \delta$, which is obtained when measuring the dynamic stiffness of an object. Loss tangent and terminology relating to such dynamic properties is typically described according to ASTM D4092-90. Thus, a lower loss tangent indicates a higher resiliency, thereby indicating a higher rebound capacity. Low loss tangent indicates that most of the energy imparted to a golf ball from the club is converted to dynamic energy, *i.e.*, launch velocity and resulting longer distance. The rigidity or compressive stiffness of a golf ball may be measured, for example, by the dynamic stiffness. A higher dynamic stiffness indicates a higher compressive stiffness. To produce golf balls having a desirable compressive stiffness, the dynamic stiffness of the crosslinked reaction product material should be less than about 50,000 N/m at -50°C. Preferably, the dynamic stiffness should be between about 10,000 and 40,000 N/m at -50°C, more preferably, the dynamic stiffness should be between about 20,000 and 30,000 N/m at -50°C.

The molding process and composition of golf ball portions typically results in a gradient of material properties. Methods employed in the prior art generally exploit hardness to quantify these gradients. Hardness is a qualitative measure of static modulus and does not represent the modulus of the material at the deformation rates associated with golf ball use, *i.e.*, impact by a club. As is well known to one skilled in the art of polymer science, the time-temperature

superposition principle may be used to emulate alternative deformation rates. For golf ball portions including polybutadiene, a 1-Hz oscillation at temperatures between 0°C and -50°C are believed to be qualitatively equivalent to golf ball impact rates. Therefore, measurement of loss tangent and dynamic stiffness at 0°C to -50°C may be used to accurately anticipate golf ball performance, preferably at temperatures between about -20°C and -50°C.

In another embodiment of the present invention, a golf ball of the present invention is substantially spherical and has a cover with a plurality of dimples formed on the outer surface thereof.

U.S. Application No. 10/230,015, now U.S. Publication No. 2003/0114565, and U.S. Application No. 10/108,793, now U.S. Publication No. 2003/0050373, which are incorporated by reference herein in their entirety, discuss soft, high resilient ionomers, which are preferably from neutralizing the acid copolymer(s) of at least one E/X/Y copolymer, where E is ethylene, X is the α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, and Y is a softening co-monomer. X is preferably present in 2-30 (preferably 4-20, most preferably 5-15) wt. % of the polymer, and Y is preferably present in 17-40 (preferably 20-40, and more preferably 24-35) wt. % of the polymer. Preferably, the melt index (MI) of the base resin is at least 20, or at least 40, more preferably, at least 75 and most preferably at least 150. Particular soft, resilient ionomers included in this invention are partially neutralized ethylene/(meth) acrylic acid /butyl (meth) acrylate copolymers having an MI and level of neutralization that results in a melt processible polymer that has useful physical properties. The copolymers are at least partially neutralized. Preferably at least 40, or, more preferably at least 55, even more preferably about 70, and most preferably about 80 of the acid moiety of the acid copolymer is neutralized by one or more alkali metal, transition metal, or alkaline earth metal cations. Cations useful in making the ionomers of this invention comprise lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, or zinc, or a combination of such cations.

The invention also relates to a "modified" soft, resilient thermoplastic ionomer that comprises a melt blend of (a) the acid copolymers or the melt processible ionomers made therefrom as described above and (b) one or more organic acid(s) or salt(s) thereof, wherein greater than 80%, preferably greater than 90% of all the acid of (a) and of (b) is neutralized. Preferably, 100% of all the acid of (a) and (b) is neutralized by a cation source. Preferably, an amount of cation source in excess of the amount required to neutralize 100% of the acid in (a)

and (b) is used to neutralize the acid in (a) and (b). Blends with fatty acids or fatty acid salts are preferred.

The organic acids or salts thereof are added in an amount sufficient to enhance the resilience of the copolymer. Preferably, the organic acids or salts thereof are added in an amount
5 sufficient to substantially remove remaining ethylene crystallinity of the copolymer.

Preferably, the organic acids or salts are added in an amount of at least about 5% (weight basis) of the total amount of copolymer and organic acid(s). More preferably, the organic acids or salts thereof are added in an amount of at least about 15%, even more preferably at least about 20%. Preferably, the organic acid(s) are added in an amount up to about 50% (weight basis)
10 based on the total amount of copolymer and organic acid. More preferably, the organic acids or salts thereof are added in an amount of up to about 40 %, more preferably, up to about 35 %. The non-volatile, non-migratory organic acids preferably are one or more aliphatic, mono-functional organic acids or salts thereof as described below, particularly one or more aliphatic, mono-functional, saturated or unsaturated organic acids having less than 36 carbon atoms or salts
15 of the organic acids, preferably stearic acid or oleic acid. Fatty acids or fatty acid salts are most preferred.

Processes for fatty acid (salt) modifications are known in the art. Particularly, the modified highly-neutralized soft, resilient acid copolymer ionomers of this invention can be produced by:

20 (a) melt-blending (1) ethylene, α,β -ethylenically unsaturated C_{3-8} carboxylic acid copolymer(s) or melt-processible ionomer(s) thereof that have their crystallinity disrupted by addition of a softening monomer or other means with (2) sufficient non-volatile, non-migratory organic acids to substantially enhance the resilience and to disrupt (preferably remove) the remaining ethylene crystallinity, and then concurrently or subsequently

25 (b) adding a sufficient amount of a cation source to increase the level of neutralization of all the acid moieties (including those in the acid copolymer and in the organic acid if the non-volatile, non-migratory organic acid is an organic acid) to the desired level.

The weight ratio of X to Y in the composition is at least about 1:20. Preferably, the weight ratio of X to Y is at least about 1:15, more preferably, at least about 1:10. Furthermore,
30 the weight ratio of X to Y is up to about 1:1.67, more preferably up to about 1:2. Most preferably, the weight ratio of X to Y in the composition is up to about 1:2.2.

The acid copolymers used in the present invention to make the ionomers are preferably 'direct' acid copolymers (containing high levels of softening monomers). As noted above, the copolymers are at least partially neutralized, preferably at least about 40% of X in the composition is neutralized. More preferably, at least about 55% of X is neutralized. Even more preferably, at least about 70, and most preferably, at least about 80% of X is neutralized. In the event that the copolymer is highly neutralized (*e.g.*, to at least 45%, preferably 50%, 55%, 70%, or 80%, of acid moiety), the MI of the acid copolymer should be sufficiently high so that the resulting neutralized resin has a measurable MI in accord with ASTM D-1238, condition E, at 190 °C., using a 2160 gram weight. Preferably this resulting MI will be at least 0.1, preferably at least 0.5, and more preferably 1.0 or greater. Preferably, for highly neutralized acid copolymer, the MI of the acid copolymer base resin is at least 20, or at least 40, at least 75, and more preferably at least 150.

The acid copolymers preferably comprise alpha olefin, particularly ethylene, C₃₋₈ α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, particularly acrylic and methacrylic acid, and softening monomers, selected from alkyl acrylate, and alkyl methacrylate, wherein the alkyl groups have from 1-8 carbon atoms, copolymers. By "softening," it is meant that the crystallinity is disrupted (the polymer is made less crystalline). While the alpha olefin can be a C₂-C₄ alpha olefin, ethylene is most preferred for use in the present invention. Accordingly, it is described and illustrated herein in terms of ethylene as the alpha olefin.

The acid copolymers, when the alpha olefin is ethylene, can be described as E/X/Y copolymers where E is ethylene, X is the α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, and Y is a softening comonomer; X is preferably present in 2-30 (preferably 4-20, most preferably 5-15) wt. % of the polymer, and Y is preferably present in 17-40 (preferably 20-40, most preferably 24-35) wt. % of the polymer.

The ethylene-acid copolymers with high levels of acid (X) are difficult to prepare in continuous polymerizers because of monomer-polymer phase separation. This difficulty can be avoided however by use of "co-solvent technology" as described in U.S. Patent No. 5,028,674, or by employing somewhat higher pressures than those which copolymers with lower acid can be prepared.

Specific acid-copolymers include ethylene/ (meth) acrylic acid/n-butyl (meth) acrylate, ethylene/ (meth) acrylic acid/iso-butyl (meth) acrylate, ethylene/ (meth) acrylic acid/methyl (meth) acrylate, and ethylene/ (meth) acrylic acid/ethyl (meth) acrylate terpolymers.

5 The organic acids employed are aliphatic, mono-functional (saturated, unsaturated, or multi-unsaturated) organic acids, particularly those having fewer than 36 carbon atoms. Also salts of these organic acids may be employed. Fatty acids or fatty acid salts are preferred. The salts may be any of a wide variety, particularly including the barium, lithium, sodium, zinc, bismuth, potassium, strontium, magnesium or calcium salts of the organic acids. Particular organic acids useful in the present invention include caproic acid, caprylic acid, capric acid,
10 lauric acid, stearic acid, behenic acid, erucic acid, oleic acid, and linoleic acid.

The optional filler component is chosen to impart additional density to blends of the previously described components, the selection being dependent upon the different parts (*e.g.*, cover, mantle, core, center, intermediate layers in a multilayered core or ball) and the type of golf ball desired (*e.g.*, one-piece, two-piece, three-piece or multiple-piece ball), as will be more fully
15 detailed below.

Generally, the filler will be inorganic having a density greater than about 4 g/cm³, preferably greater than 5 g/cm³, and will be present in amounts between 0 to about 60 wt. % based on the total weight of the composition. Examples of useful fillers include zinc oxide, barium sulfate, lead silicate and tungsten carbide, as well as the other well-known fillers used in
20 golf balls. It is preferred that the filler materials be non-reactive or almost non-reactive and not stiffen or raise the compression nor reduce the coefficient of restitution significantly.

Additional optional additives useful in the practice of the subject invention include acid copolymer wax (*e.g.*, Allied wax AC 143 believed to be an ethylene/16-18% acrylic acid copolymer with a number average molecular weight of 2,040), which assist in preventing
25 reaction between the filler materials (*e.g.*, ZnO) and the acid moiety in the ethylene copolymer. Other optional additives include TiO₂, which is used as a whitening agent; optical brighteners; surfactants; processing aids; etc.

Ionomers may be blended with conventional ionomeric copolymers (di-, ter-, etc.) , using well-known techniques, to manipulate product properties as desired. The blends would still
30 exhibit lower hardness and higher resilience when compared with blends based on conventional ionomers.

Also, ionomers can be blended with non-ionic thermoplastic resins to manipulate product properties. The non-ionic thermoplastic resins would, by way of non-limiting illustrative examples, include thermoplastic elastomers, such as polyurethane, poly-ether-ester, poly-amide-ether, polyether-urea, PEBA[®] (a family of block copolymers based on polyether-block-amide, commercially supplied by Atochem), styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymers, styrene(ethylene-butylene)-styrene block copolymers, etc., poly amide (oligomeric and polymeric), polyesters, polyolefins including PE, PP, E/P copolymers, etc., ethylene copolymers with various comonomers, such as vinyl acetate, (meth)acrylates, (meth)acrylic acid, epoxy-functionalized monomer, CO, etc., functionalized polymers with maleic anhydride grafting, epoxidization etc., elastomers, such as EPDM, metallocene catalyzed PE and copolymer, ground up powders of the thermoset elastomers, etc. Such thermoplastic blends comprise about 1% to about 99% by weight of a first thermoplastic and about 99% to about 1% by weight of a second thermoplastic.

Additionally, the compositions of U.S. Application No. 10/269,341, now U.S. Publication No. 2003/0130434, and U.S. Patent No. 6,653,382, both of which are incorporated herein in their entirety, discuss compositions having high COR when formed into solid spheres.

The thermoplastic composition of this invention comprises a polymer which, when formed into a sphere that is 1.50 to 1.54 inches in diameter, has a coefficient of restitution (COR) when measured by firing the sphere at an initial velocity of 125 feet/second against a steel plate positioned 3 feet from the point where initial velocity and rebound velocity are determined and by dividing the rebound velocity from the plate by the initial velocity and an Atti compression of no more than 100.

The thermoplastic composition of this invention preferably comprises (a) aliphatic, mono-functional organic acid(s) having fewer than 36 carbon atoms; and (b) ethylene, C₃ to C₈ α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer(s) and ionomer(s) thereof, wherein greater than 90%, preferably near 100%, and more preferably 100% of all the acid of (a) and (b) are neutralized.

The thermoplastic composition preferably comprises melt-processible, highly-neutralized (greater than 90%, preferably near 100%, and more preferably 100%) polymer of (1) ethylene, C₃ to C₈ α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymers that have their crystallinity disrupted by addition of a softening monomer or other means such as high acid levels, and (2)

non-volatile, non-migratory agents such as organic acids (or salts) selected for their ability to substantially or totally suppress any remaining ethylene crystallinity. Agents other than organic acids (or salts) may be used.

It has been found that, by modifying an acid copolymer or ionomer with a sufficient amount of specific organic acids (or salts thereof); it is possible to highly neutralize the acid copolymer without losing processibility or properties such as elongation and toughness. The organic acids employed in the present invention are aliphatic, mono-functional, saturated or unsaturated organic acids, particularly those having fewer than 36 carbon atoms, and particularly those that are non-volatile and non-migratory and exhibit ionic array plasticizing and ethylene crystallinity suppression properties.

With the addition of sufficient organic acid, greater than 90%, nearly 100%, and preferably 100% of the acid moieties in the acid copolymer from which the ionomer is made can be neutralized without losing the processibility and properties of elongation and toughness.

The melt-processible, highly-neutralized acid copolymer ionomer can be produced by the following:

(a) melt-blending (1) ethylene α,β -ethylenically unsaturated C_{3-8} carboxylic acid copolymer(s) or melt-processible ionomer(s) thereof (ionomers that are not neutralized to the level that they have become intractable, that is not melt-processible) with (1) one or more aliphatic, mono-functional, saturated or unsaturated organic acids having fewer than 36 carbon atoms or salts of the organic acids, and then concurrently or subsequently

(b) adding a sufficient amount of a cation source to increase the level of neutralization all the acid moieties (including those in the acid copolymer and in the organic acid) to greater than 90%, preferably near 100%, more preferably to 100%.

Preferably, highly-neutralized thermoplastics of the invention can be made by:

(a) melt-blending (1) ethylene, α,β -ethylenically unsaturated C_{3-8} carboxylic acid copolymer(s) or melt-processible ionomer(s) thereof that have their crystallinity disrupted by addition of a softening monomer or other means with (2) sufficient non-volatile, non-migratory agents to substantially remove the remaining ethylene crystallinity, and then concurrently or subsequently

(b) adding a sufficient amount of a cation source to increase the level of neutralization all the acid moieties (including those in the acid copolymer and in the organic acid if the non-

volatile, non-migratory agent is an organic acid) to greater than 90%, preferably near 100%, more preferably to 100%.

The acid copolymers used in the present invention to make the ionomers are preferably 'direct' acid copolymers. They are preferably alpha olefin, particularly ethylene, C₃₋₈ α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, particularly acrylic and methacrylic acid, copolymers. They may optionally contain a third softening monomer. By "softening," it is meant that the crystallinity is disrupted (the polymer is made less crystalline). Suitable "softening" comonomers are monomers selected from alkyl acrylate, and alkyl methacrylate, wherein the alkyl groups have from 1-8 carbon atoms.

The acid copolymers, when the alpha olefin is ethylene, can be described as E/X/Y copolymers where E is ethylene, X is the α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, and Y is a softening comonomer. X is preferably present in 3-30 (preferably 4-25, most preferably 5-20) wt. % of the polymer, and Y is preferably present in 0-30 (alternatively 3-25 or 10-23) wt. % of the polymer.

Spheres were prepared using fully neutralized ionomers A and B.

TABLE I

Sample	Resin Type (%)	Acid Type (%)	Cation (% neut*)	M.I. (g/10 min)
1A	A(60)	Oleic (40)	Mg (100)	1.0
2B	A(60)	Oleic (40)	Mg (105)*	0.9
3C	B(60)	Oleic (40)	Mg (100)	0.9
4D	B(60)	Oleic (40)	Mg (105)*	0.9
5E	B(60)	Stearic (40)	Mg (100)	0.85

A – 76.9% ethylene, 14.8% normal butyl acrylate, 8.3% acrylic acid

B – 75% ethylene, 14.9% normal butyl acrylate, 10.1% acrylic acid

*indicates that cation was sufficient to neutralize 105% of all the acid in the resin and the organic acid.

These compositions were molded into 1.53-inch spheres for which data is presented in the following table.

TABLE II

Sample	Atti Compression	COR @ 125 ft/s
1A	75	0.826
2B	75	0.826
3C	78	0.837
4D	76	0.837
5E	97	0.807

Further testing of commercially available highly neutralized polymers HNP1 and HNP2 had the following properties.

TABLE III

Material Properties		
	HNP1	HNP2
Specific Gravity (g/cm ³)	0.966	0.974
Melt Flow, 190°C, 10-kg load	0.65	1.0
Shore D Flex Bar (40 hr)	47.0	46.0
Shore D Flex Bar (2 week)	51.0	48.0
Flex Modulus, psi (40 hr)	25,800	16,100
Flex Modulus, psi (2 week)	39,900	21,000
DSC Melting Point (°C)	61.0	61/101
Moisture (ppm)	1500	4500
Weight % Mg	2.65	2.96

5

TABLE IV

Solid Sphere Data					
Material	HNP1	HNP2	HNP2a	HNP1a	HNP1a/HNP2a (50:50 blend)
Spec. Grav. (g/cm ³)	0.954	0.959	1.153	1.146	1.148
Filler	None	None	Tungsten	Tungsten	Tungsten
Compression	107	83	86	62	72

COR	0.827	0.853	0.844	0.806	0.822
Shore D	51	47	49	42	45
Shore C			79	72	75

These materials are exemplary examples of the preferred center and/or core layer compositions of the present invention. They may also be used as a cover layer herein.

The golf ball components of the present invention, in particular the core (center and/or
5 outer core layers) may be formed from a co-polymer of ethylene and an α,β -unsaturated
carboxylic acid. In another embodiment, they may be formed from a terpolymer of ethylene, an
 α,β -unsaturated carboxylic acid, and an n-alkyl acrylate. Preferably, the α,β -unsaturated
carboxylic acid is acrylic acid or methacrylic acid. In a preferred embodiment, the n-alkyl
acrylate is n-butyl acrylate. Further, in a preferred form, the co- or ter-polymer comprises a level
10 of fatty acid salt greater than 5 phr of the base resin. The preferred fatty acid salt is magnesium
oleate or magnesium stearate.

It is highly preferred that the carboxylic acid in the intermediate layer is 100%
neutralized with metal ions. The metal ions used to neutralize the carboxylic acid may be any
metal ion known in the art. Preferably, the metal ions comprise magnesium ions. If the material
15 used in the intermediate layer is not 100% neutralized, the resultant resilience properties such as
COR and initial velocity may not be sufficient to produce the improved initial velocity and
distance properties of the present invention.

The golf ball components can comprise various levels of the three components of the co-
or terpolymer as follows: from about 60 to about 90% ethylene, from about 8 to about 20% by
20 weight of the α,β -unsaturated carboxylic acid, and from 0% to about 25% of the n-alkyl acrylate.
The co- or terpolymer may also contain an amount of a fatty acid salt. The fatty acid salt
preferably comprises magnesium oleate. These materials are commercially available from
DuPont, under the tradename DuPont HPF®.

In one embodiment, the center and/or core layers (or other intermediate layers) comprises
25 a copolymer of about 81% by weight ethylene and about 19% by weight acrylic acid, wherein
100% of the carboxylic acid groups are neutralized with magnesium ions. The copolymer also
contains at least 5 phr of magnesium oleate. Material suitable for use as this layer is available
from DuPont under the tradename DuPont HPF SEP 1313-4®.

In a second preferred embodiment, the core and/or core layers (or other intermediate layers) comprise a copolymer of about 85% by weight ethylene and about 15% by weight acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. The copolymer also contains at least 5 phr of magnesium oleate. Material suitable for use as this layer is available from DuPont under the tradename DuPont HPF SEP 1313-3®.

In a third preferred embodiment, the core and/or core layers (or other intermediate layers) comprise a copolymer of about 88% by weight ethylene and about 12% by weight acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. The copolymer also contains at least 5 phr of magnesium oleate. Material suitable for use as this layer is available from DuPont under the tradename DuPont HPF AD1027®.

In a further preferred embodiment, the core and/or core layers (or other intermediate layers) are adjusted to a target specific gravity to enable the ball to be balanced. For a 1.68-inch diameter golf ball having a ball weight of about 1.61 oz, the target specific gravity is about 1.125. It will be appreciated by one of ordinary skill in the art that the target specific gravity will vary based upon the size and weight of the golf ball. The specific gravity is adjusted to the desired target through the use of inorganic fillers. Preferred fillers used for compounding the inner layer to the desired specific gravity include, but are not limited to, tungsten, zinc oxide, barium sulfate and titanium dioxide. Other suitable fillers, in particular nano or hybrid materials, include those described in U.S. Patent No. 6,793,592 and U.S. Application No. 10/037,987, which are incorporated herein, in their entirety, by reference thereto.

Some preferred golf ball layers formed from the above compositions were molded onto a golf ball center using DuPont HPF RX-85®, Dupont HPF SEP 1313-3®, or DuPont HPF SEP 1313-4®. 1) DuPont HPF RX-85®, a copolymer of about 88% ethylene and about 12% acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the copolymer contains a fixed amount of magnesium oleate. This material was compounded to a specific gravity of about 1.125 using tungsten. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface of the inner cover layer) was about 58 to about 60. 2) DuPont HPF SEP 1313-3®, a copolymer of about 85% ethylene and about 15% acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the copolymer contains a fixed amount of magnesium oleate. This material was compounded to a specific gravity of about 1.125 using tungsten. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface

of the inner cover layer) was about 58-60. 3) DuPont HPF SEP 1313-4®, a copolymer of about 81% ethylene and about 19% acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the copolymer contains a fixed amount of magnesium oleate. This material was compounded to a specific gravity of about 1.125 using tungsten. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface of the inner cover layer) was about 58-60.

The centers/cores/layers can also comprise various levels of the three components of the terpolymer as follows: from about 60% to 80% ethylene; from about 8% to 20% by weight of the α,β -unsaturated carboxylic acid; and from about 0% to 25% of the n-alkyl acrylate, preferably 5% to 25%. The terpolymer will also contain an amount of a fatty acid salt, preferably magnesium oleate. These materials are commercially available under the trade name DuPont® HPF™. In a preferred embodiment, a terpolymer suitable for the invention will comprise from about 75% to 80% by weight ethylene, from about 8% to 12% by weight of acrylic acid, and from about 8% to 17% by weight of n-butyl acrylate, wherein all of the carboxylic acid is neutralized with magnesium ions, and comprises at least 5 phr of magnesium oleate.

In another preferred embodiment, the cover layer will comprise a terpolymer of about 70% to 75% by weight ethylene, about 10.5% by weight acrylic acid, and about 15.5% to 16.5% by weight n-butyl acrylate. The acrylic acid groups are 100% neutralized with magnesium ions. The terpolymer will also contain an amount of magnesium oleate. Materials suitable for use as this layer are sold under the trade name DuPont® HPF™ AD 1027.

In yet another preferred embodiment, the centers/cores/layers comprise a copolymer comprising about 88% by weight of ethylene and about 12% by weight acrylic acid, with 100% of the acrylic acid neutralized by magnesium ions. The centers/cores/layers may also contain magnesium oleate. Material suitable for this embodiment was produced by DuPont as experimental product number SEP 1264-3. Preferably the centers/cores/layers are adjusted to a target specific gravity of 1.125 using inert fillers to adjust the density with minimal effect on the performance properties of the cover layer. Preferred fillers used for compounding the centers/cores/layers to the desired specific gravity include but are not limited to tungsten, zinc oxide, barium sulfate, and titanium dioxide.

A first set of intermediate layers were molded onto cores using DuPont® HPF™ AD1027, which is a terpolymer of about 73% to 74% ethylene, about 10.5% acrylic acid, and about 15.5% to 16.5% n-butyl acrylate, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the terpolymer contains a fixed amount of greater than 5 phr magnesium oleate. This material is compounded to a specific gravity of about 1.125 using barium sulfate and titanium dioxide. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface of the inner cover layer) is about 58-60.

A second set of layers were molded onto each of the experimental cores using DuPont experimental HPF™ SEP 1264-3, which is a copolymer of about 88% ethylene and about 12% acrylic acid, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the copolymer contains a fixed amount of at least 5 phr magnesium oleate. This material is compounded to a specific gravity of about 1.125 using zinc oxide. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface of the inner cover layer) is about 61-64.

A first set of covers were molded onto each of the center/layer components using DuPont HPF™ 1000, which is a terpolymer of about 75% to 76% ethylene, about 8.5% acrylic acid, and about 15.5% to 16.5% n-butyl acrylate, wherein 100% of the acid groups are neutralized with magnesium ions. Further, the terpolymer contains a fixed amount of at least 5 phr of magnesium stearate. This material is compounded to a target specific gravity of about 1.125 using barium sulfate and titanium dioxide. The Shore D hardness of this material (as measured on the curved surface of the molded golf ball) is about 60-62.

In one embodiment, the formation of a golf ball starts with forming the center or inner core. The inner core, intermediate layers, and the cover are formed by compression molding, by injection molding, or by casting. These methods of forming centers, intermediate layers and covers of this type are well known in the art. The materials used for the center and outer core, as well as the cover, are selected so that the desired playing characteristics of the ball are achieved. The center and outer core materials have substantially different material properties so that there is a predetermined relationship between the center and outer core materials, to achieve the desired playing characteristics of the ball.

In one embodiment, the center is formed of a first material having a first Shore D hardness, a first elastic modulus, a first specific gravity, and a first Bashore resilience. The outer core or intermediate layer is formed of a second material having a second Shore D hardness, a

second elastic modulus, a second specific gravity, and a second Bashore resilience. Preferably, the material property of the first material equals at least one selected from the group consisting of the first Shore D hardness differing from the second Shore D hardness by at least 10 points, the first elastic modulus differing from the second elastic modulus by at least 10%, the first specific gravity differing from the second specific gravity by at least 0.1, or a first Bashore resilience differing from the second Bashore resilience by at least 10%. It is more preferred that the first material have all of these material property relationships.

Moreover, it is preferred that the first material has the first Shore D hardness between about 30 and about 80, the first elastic modulus between about 5,000 psi and about 100,000 psi, the first specific gravity between about 0.8 and about 1.6, and the first Bashore resilience greater than 30%.

In another embodiment, the first Shore D hardness is less than the second Shore D hardness, the first elastic modulus is less than the second elastic modulus, the first specific gravity is less than the second specific gravity, and the first Bashore resilience is less than the second Bashore resilience. In another embodiment, the first material properties are greater than the second material properties. The relationship between the first and second material properties depends on the desired playability characteristics.

Suitable center and outer core materials include HNP's neutralized with organic fatty acids and salts thereof, metal cations, or a combination of both, thermosets, such as rubber, polybutadiene, polyisoprene; thermoplastics, such as ionomer resins, polyamides or polyesters; or thermoplastic elastomers. Suitable thermoplastic elastomers include PEBAX®, HYTREL®, thermoplastic urethane, and KRATON®, which are commercially available from Elf-Atochem, DuPont, BF Goodrich, and Shell, respectively. The center and outer core materials can also be formed from a castable material. Suitable castable materials include, but are not limited to, urethane, urea, epoxy, diols, or curatives.

The cover is selected from conventional materials used as golf ball covers based on the desired performance characteristics. The cover may be comprised of one or more layers. Cover materials such as ionomer resins, blends of ionomer resins, thermoplastic or thermoset urethanes, and balata, can be used as known in the art and discussed above. In other embodiments, additional layers may be added to those mentioned above or the existing layers may be formed by multiple materials.

When the center is formed with a fluid-filled center, the center is formed first an intermediate layer is molded around the center. Conventional molding techniques can be used for this operation. Then the outer core and cover are formed thereon, as discussed above. The fluid within the center core can be a wide variety of materials including air, water solutions, liquids, gels, foams, hot-melts, other fluid materials and combinations thereof. The fluid is varied to modify the performance parameters of the ball, such as the moment of inertia or the spin decay rate. Examples of suitable liquids include either solutions such as salt in water, corn syrup, salt in water and corn syrup, glycol and water or oils. The liquid can further include pastes, colloidal suspensions, such as clay, barytes, carbon black in water or other liquid, or salt in water/glycol mixtures. Examples of suitable gels include water gelatin gels, hydrogels, water/methyl cellulose gels and gels comprised of copolymer rubber based materials such a styrene-butadiene-styrene rubber and paraffinic and/or naphthenic oil. Examples of suitable melts include waxes and hot melts. Hot-melts are materials which at or about normal room temperatures are solid but at elevated temperatures become liquid. A high melting temperature is desirable since the liquid core is heated to high temperatures during the molding of the inner core, outer core, and the cover. The liquid can be a reactive liquid system, which combines to form a solid. Examples of suitable reactive liquids are silicate gels, agar gels, peroxide cured polyester resins, two part epoxy resin systems and peroxide cured liquid polybutadiene rubber compositions.

The "effective compression constant," which is designated EC , is the ratio of deflection of a 1.50 inch diameter sphere made of any single material used in the core under a 100 kg load that as represented by the formula $EC = F/d$, where, F is a 100 kg load; and d is the deflection in millimeters. If the sphere tested is only inner core material, the effective compression constant for the inner core material alone is designated EC_{IC} . If the sphere tested is only outer core material, the effective compression constant for the outer core material alone is designated EC_{OC} . The sum of the constants for the inner core EC_{IC} and outer core EC_{OC} is the constant EC_S . If the sphere tested is inner and outer core material, the core effective compression constant is designated EC_C . It has been determined that very favorable cores are formed when their core effective compression constant EC_C is less than the sum of the effective compression constants of the inner core and outer core EC_S . It is recommended that the core effective compression constant EC_C is less than about 90% of the sum of the effective compression constants of the

inner core and outer core EC_s . More preferably, the core effective compression constant EC_c is less than or equal to about 50% of the sum of the effective compression constants of the inner core and outer core EC_s . The ratios of the inner core material to outer core material and the geometry of the inner core to the outer core are selected to achieve these core effective
5 compression constants.

The resultant golf balls typically have a coefficient of restitution of greater than about 0.7, preferably greater than about 0.75, and more preferably greater than about 0.78. The golf balls also typically have an Atti compression of at least about 40, preferably from about 50 to 120, and more preferably from about 60 to 100. The golf ball cured polybutadiene material
10 typically has a hardness of at least about 15 Shore A, preferably between about 30 Shore A and 80 Shore D, more preferably between about 50 Shore A and 60 Shore D.

In addition to the HNP's neutralized with organic fatty acids and salts thereof, core compositions may comprise at least one rubber material having a resilience index of at least about 40. Preferably the resilience index is at least about 50. Polymers that produce resilient
15 golf balls and, therefore, are suitable for the present invention, include but are not limited to CB23, CB22, commercially available from of Bayer Corp. of Orange, TX, BR60, commercially available from Enichem of Italy, and 1207G, commercially available from Goodyear Corp. of Akron, OH.

Additionally, the unvulcanized rubber, such as polybutadiene, in golf balls prepared according to the invention typically has a Mooney viscosity of between about 40 and about 80,
20 more preferably, between about 45 and about 65, and most preferably, between about 45 and about 55. Mooney viscosity is typically measured according to ASTM-D1646.

When golf balls are prepared according to the invention, they typically will have dimple coverage greater than about 60 percent, preferably greater than about 65 percent, and more
25 preferably greater than about 75 percent. The flexural modulus of the cover on the golf balls, as measured by ASTM method D6272-98, Procedure B, is typically greater than about 500 psi, and is preferably from about 500 psi to 150,000 psi. As discussed herein, the outer cover layer is preferably formed from a relatively soft polyurethane material. In particular, the material of the outer cover layer should have a material hardness, as measured by ASTM-D2240, less than about
30 45 Shore D, preferably less than about 40 Shore D, more preferably between about 25 and about 40 Shore D, and most preferably between about 30 and about 40 Shore D. The casing preferably

has a material hardness of less than about 70 Shore D, more preferably between about 30 and about 70 Shore D, and most preferably, between about 50 and about 65 Shore D.

In a preferred embodiment, the intermediate layer material hardness is between about 40 and about 70 Shore D and the outer cover layer material hardness is less than about 40 Shore D.

5 In a more preferred embodiment, a ratio of the intermediate layer material hardness to the outer cover layer material hardness is greater than 1.5.

It should be understood, especially to one of ordinary skill in the art, that there is a fundamental difference between “material hardness” and “hardness, as measured directly on a golf ball.” Material hardness is defined by the procedure set forth in ASTM-D2240 and
10 generally involves measuring the hardness of a flat “slab” or “button” formed of the material of which the hardness is to be measured. Hardness, when measured directly on a golf ball (or other spherical surface) is a completely different measurement and, therefore, results in a different hardness value. This difference results from a number of factors including, but not limited to, ball construction (*i.e.*, core type, number of core and/or cover layers, etc.), ball (or sphere)
15 diameter, and the material composition of adjacent layers. It should also be understood that the two measurement techniques are not linearly related and, therefore, one hardness value cannot easily be correlated to the other.

In one embodiment, the center of the present invention has an Atti compression of between about 50 and about 90, more preferably, between about 60 and about 85, and most
20 preferably, between about 65 and about 85. The overall outer diameter (“OD”) of the center is less than about 1.590 inches, preferably, no greater than 1.580 inches, more preferably between about 1.540 inches and about 1.580 inches, and most preferably between about 1.525 inches to about 1.570 inches. The OD of the casing of the golf balls of the present invention is preferably between 1.580 inches and about 1.640 inches, more preferably between about 1.590 inches to
25 about 1.630 inches, and most preferably between about 1.600 inches to about 1.630 inches.

The present multilayer golf ball can have an overall diameter of any size. Although the United States Golf Association (“USGA”) specifications limit the minimum size of a competition golf ball to 1.680 inches. There is no specification as to the maximum diameter. Golf balls of any size, however, can be used for recreational play. The preferred diameter of the
30 present golf balls is from about 1.680 inches to about 1.800 inches. The more preferred diameter

is from about 1.680 inches to about 1.760 inches. The most preferred diameter is about 1.680 inches to about 1.740 inches.

The golf balls of the present invention may have a moment of inertia ("MOI") of about 70-95 g·cm², preferably 75-93, more preferably about 76-90 if a lower moment of ? golf ball is desired, the MOI should be greater than 85, preferably greater than 83. For a high MOI ball, the MOI should be less than 86, preferably less than 89. The MOI is typically measured on model number MOI-005-104 Moment of Inertia Instrument manufactured by Inertia Dynamics of Collinsville, CT. The instrument is plugged into a PC for communication via a COMM port and is driven by MOI Instrument Software version #1.2.

U.S. Patent Nos. 6,193,619; 6,207,784; and 6,221,960, and U.S. Application Nos. 09/594,031, filed June 15, 2000; 09/677,871, filed October 3, 2000, and 09/447,652, filed November 23, 1999, are incorporated in their entirety herein by express reference thereto.

The highly-neutralized polymers of the present invention may also be used in golf equipment, in particular, inserts for golf clubs, such as putters, irons, and woods, and in golf shoes and components thereof.

As yet another embodiment, the core comprises a reaction product that includes a cis-to-trans catalyst, a resilient polymer component having polybutadiene, a free radical source, and optionally, a crosslinking agent, a filler, or both. Preferably, the polybutadiene reaction product is used to form at least a portion of the core of the golf ball, and further discussion below relates to this embodiment for preparing the core. Preferably, the reaction product has a first dynamic stiffness measured at -50 °C that is less than about 130 percent of a second dynamic stiffness measured at 0 °C. More preferably, the first dynamic stiffness is less than about 125 percent of the second dynamic stiffness. Most preferably, the first dynamic stiffness is less than about 110 percent of the second dynamic stiffness.

The cis-to-trans conversion requires the presence of a cis-to-trans catalyst, such as an organosulfur or metal-containing organosulfur compound, a substituted or unsubstituted aromatic organic compound that does not contain sulfur or metal, an inorganic sulfide compound, an aromatic organometallic compound, or mixtures thereof. The cis-to-trans catalyst component may include one or more of the cis-to-trans catalysts described herein. For example, the cis-to-trans catalyst may be a blend of an organosulfur component and an inorganic sulfide component.

The preferred organosulfur components include 4,4'-diphenyl disulfide, 4,4'-ditolyl disulfide, or 2,2'-benzamido diphenyl disulfide, or a mixture thereof. An additional preferred organosulfur components include, but are not limited to, pentachlorothiophenol, zinc pentachlorothiophenol, non-metal salts of pentachlorothiophenol such as ammonium salt of pentachlorothiophenol magnesium pentachlorothiophenol, cobalt pentachlorothiophenol, pentafluorothiophenol, zinc pentafluorothiophenol, and blends thereof. Preferred candidates are pentachlorothiophenol (available from Strucktol Company of Stow, OH), zinc pentachlorothiophenol (available from eChinachem of San Francisco, CA), and blends thereof. Additional examples are described in commonly-owned copending U.S. Pat. App. Ser. No. 10/882,130, which is incorporated herein by reference in its entirety.

The organosulfur cis-to-trans catalyst, when present, is preferably present in an amount sufficient to produce the reaction product so as to contain at least about 12 percent trans-polybutadiene isomer, but typically is greater than about 32 percent trans-polybutadiene isomer based on the total resilient polymer component. In another embodiment, metal-containing organosulfur components can be used according to the invention. Suitable metal-containing organosulfur components include, but are not limited to, cadmium, copper, lead, and tellurium analogs of diethyldithiocarbamate, diamyldithiocarbamate, and dimethyldithiocarbamate, or mixtures thereof. Additional suitable examples of can be found in commonly owned and copending U.S. Pat. App. Ser. No.10/402,592.

Suitable substituted or unsubstituted aromatic organic components that do not include sulfur or a metal include, but are not limited to, 4,4'-diphenyl acetylene, azobenzene, or a mixture thereof. The aromatic organic group preferably ranges in size from C₆ to C₂₀, and more preferably from C₆ to C₁₀. Suitable inorganic sulfide components include, but are not limited to titanium sulfide, manganese sulfide, and sulfide analogs of iron, calcium, cobalt, molybdenum, tungsten, copper, selenium, yttrium, zinc, tin, and bismuth.

The cis-to-trans catalyst can also include a Group VIA component. Elemental sulfur and polymeric sulfur are commercially available from, e.g., Elastochem, Inc. of Chardon, Ohio. Exemplary sulfur catalyst compounds include PB(RM-S)-80 elemental sulfur and PB(CRST)-65 polymeric sulfur, each of which is available from Elastochem, Inc. An exemplary tellurium catalyst under the trade name TELLOY and an exemplary selenium catalyst under the tradename VANDEX are each commercially available from RT Vanderbilt.

A free-radical source, often alternatively referred to as a free-radical initiator, is required in the composition and method. The free-radical source is typically a peroxide, and preferably an organic peroxide. Suitable free-radical sources include di-t-amyl peroxide, di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzene peroxide, 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a bis(t-butylperoxy) diisopropylbenzene, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, 2,5-di-(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate, lauryl peroxide, benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, and the like, and any mixture thereof.

A crosslinking agent is included to increase the hardness of the reaction product. Suitable crosslinking agents include one or more metallic salts of unsaturated fatty acids or monocarboxylic acids, such as zinc, aluminum, sodium, lithium, nickel, calcium, or magnesium acrylate salts, and the like, and mixtures thereof. Preferred acrylates include zinc acrylate, zinc diacrylate (ZDA), zinc methacrylate, and zinc dimethacrylate (ZDMA), and mixtures thereof. The crosslinking agent must be present in an amount sufficient to crosslink a portion of the chains of polymers in the resilient polymer component. For example, the desired compression may be obtained by adjusting the amount of crosslinking. This may be achieved, for example, by altering the type and amount of crosslinking agent, a method well-known to those of ordinary skill in the art.

The compositions of the present invention may also include fillers, added to the polybutadiene material to adjust the density and/or specific gravity of the core or to the cover. Fillers are typically polymeric or mineral particles. Exemplary fillers include precipitated hydrated silica, clay, talc, asbestos, glass fibers, aramid fibers, mica, calcium metasilicate, barium sulfate, zinc sulfide, lithopone, silicates, silicon carbide, diatomaceous earth, polyvinyl chloride, carbonates such as calcium carbonate and magnesium carbonate, metals such as titanium, tungsten, aluminum, bismuth, nickel, molybdenum, iron, lead, copper, boron, cobalt, beryllium, zinc, and tin, metal alloys such as steel, brass, bronze, boron carbide whiskers, and tungsten carbide whiskers, metal oxides such as zinc oxide, iron oxide, aluminum oxide, titanium oxide, magnesium oxide, and zirconium oxide, particulate carbonaceous materials such as graphite, carbon black, cotton flock, natural bitumen, cellulose flock, and leather fiber, micro balloons such as glass and ceramic, fly ash, and combinations thereof.

Antioxidants may also optionally be included in the polybutadiene material in the centers produced according to the present invention. Antioxidants are compounds that can inhibit or prevent the oxidative degradation of the polybutadiene. Antioxidants useful in the present invention include, but are not limited to, dihydroquinoline antioxidants, amine type antioxidants, and phenolic type antioxidants.

Other optional ingredients, such as accelerators, *e.g.*, tetramethylthiuram, peptizers, processing aids, processing oils, plasticizers, dyes and pigments, as well as other additives well known to those of ordinary skill in the art may also be used in the present invention in amounts sufficient to achieve the purpose for which they are typically used.

The PGA compression of the core, or portion of the core, of golf balls prepared according to the invention is typically from about 160 or less as measured on a sphere, preferably about 10 to about 150, more preferably about 15 to about 140 and most preferably about 20 to about 120. Various equivalent methods of measuring compression exist. For example, a 70 Atti compression (also previously referred to as the "PGA Compression") is equivalent to a center hardness of 3.2 mm deflection under a 100 kg load and a "spring constant" of 36 Kgf/mm. In one embodiment, the golf ball core has a deflection of about 3.3 mm to 7 mm under a 130 kg-10 kg test. The various methods for measuring compression are discussed in the J. Dalton paper, discussed above.

Any of the suitable core materials discussed above can be used in any other layers on the ball.

The intermediate layers may comprise materials such as thermosetting polybutadiene or other diene rubber based formulations, thermoplastic or thermosetting polyurethanes, polyureas, partially or fully neutralized HNP, polyolefins including metallocene or other single site catalyzed polymers, polymers comprising silicone, polyamides, polyesters, polyether amides, and polyester amides. Suitable thicknesses of the intermediate layers are discussed above.

The outer cover may also comprise a polybutadiene, a cross-linking agent, a free radical source, and high specific gravity fillers. An example of such polybutadiene-based material is as follows:

100 parts polybutadiene polymer,
5-10 parts metal acrylate or methacrylate cross-linking agent,
5 parts zinc oxide as the density modifying material,

2 parts dicumyl peroxide as the free radical source, and

X part(s) metal powder filler, such as tungsten or other heavy metals, wherein

X depends on the desired specific gravity of the batch and wherein X is a number, integers and real numbers,

5 In a preferred embodiment, the outer cover layer comprises an HNP that is a fully neutralized polymer with ions such as Mg, Na, Zn, Li, K, Ca or mixtures thereof, and one or more of a fatty acid including oleic acid, stearic acid or behenic acid, or the magnesium salt thereof. These materials are commercially available from DuPont as HPF 1000 or 2000 and as neat spheres have COR of 0.800 to 0.853, and Shore D hardness of 48 to 51.

10 The multi-layer golf ball in this invention is different from previous golf balls which tend to have a relatively fast core and either (a) a faster inner cover layer and a slower outer cover such as those exemplified by the Titleist golf balls, or (b) a slower inner cover and a faster outer cover layer such as those exemplified by the Titleist golf balls and Newing golf balls, *etc.* There are other dual core golf balls that have a mixed velocity gradient, but there is no progressively
15 increasing COR values from the center to the cover layer. In this invention, the use of relatively slow core allows for more resilient materials in each successive center-intermediate layer. Specifically, the multi-layer golf ball will produce a greater loss of COR with increasing swing speed than a conventional golf ball. The center materials with lowest coefficient of restitution come increasingly into play as the swing speed and therefore deformation increases. While in
20 the prior art this could only be achieved by using progressively stiffer materials, there are now extremely resilient, low flex modulus materials that can be used for intermediate layers and the cover layer to make up for the low-resilient innermost cover. Therefore, the invention relates to the construction of new and improved golf balls having novel playability benefits and having COR values that are more beneficial to specific swing speeds than existing golf balls.

Data illustrating the novel construction of the present invention compared to existing golf balls is shown below.

TABLE V - COMPARATIVE FOUR-LAYER SAMPLES

Ball Name	Sizes (in)	CoR(C)	CoR(C) - CoR(C1)	CoR(C1) - CoR(C2)	CoR(C2) - CoR(C3)	$\frac{[\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}]}{\text{T(C1)}} \times 10^{-3}$	$\frac{[\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}]}{\text{T(C2)}} \times 10^{-3}$	$\frac{[\text{CoR(C2)} - \text{CoR(C3)}]}{\text{T(C3)}} \times 10^{-3}$
Nike One	1.395 / 1.487 / 1.590 / 1.682	0.824	0.007	0.002	0.007	0.152	0.039	0.152
Titleist 4 Piece	1.000 / 1.549 / 1.619 / 1.681	0.765	-0.040	-0.009	0.006	-0.145	-0.250	0.194

TABLE V (cont) - COMPARATIVE 3-LAYER SAMPLES AND INVENTIVE SAMPLE

Ball Name	Sizes (in) Center/Inter./Cover	CoR(C)	CoR(C) - CoR(C1)	CoR(C1) - CoR(C2)	$\frac{[\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}]}{\text{T(C)} - \text{T(C1)}} \times 10^{-3}$	$\frac{[\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}]}{\text{T(C1)} - \text{T(C2)}} \times 10^{-3}$
Newing EZ Drive	1.390 / 1.522 / 1.683	0.756	-0.007	-0.042	-0.106	-0.519
Hibrid Everio	1.448 / 1.558 / 1.683	0.754	-0.010	-0.031	-0.182	-0.492
Taylormade Inergel Pro Distance	1.487 / 1.582 / 1.684	0.771	-0.002	-0.017	-0.042	-0.340
Tour Special Metal Mix	1.389 / 1.539 / 1.681	0.766	-0.019	-0.013	-0.253	-0.183
Strata Professional	1.481 / 1.572 / 1.681	0.770	-0.006	-0.010	-0.130	-0.182

TABLE V (cont) - COMPARATIVE 3-LAYER SAMPLES AND INVENTIVE SAMPLE

Ball Name	Sizes (in) Center/Inter./Cover	CoR(C)	CoR(C) - CoR(C1)	CoR(C1) - CoR(C2)	$\frac{[\text{CoR(C)} - \text{CoR(C1)}]}{[\text{T(C)} - \text{T(C1)}]} \times 10^{-3}$	$\frac{[\text{CoR(C1)} - \text{CoR(C2)}]}{[\text{T(C1)} - \text{T(C2)}]} \times 10^{-3}$
Control						
Super Newing	1.437 / 1.568 / 1.681	0.780	-0.011	-0.013	-0.167	-0.228
Maxfli EXT	1.479 / 1.580 / 1.684	0.799	-0.008	-0.009	-0.157	-0.180
Titleist 3 Piece Inventive	1.549 / 1.620 / 1.681 1.530 / 1.620 / 1.681	0.803 0.780	-0.012 -0.015	0.007 -0.015	-0.333 -0.333	0.222 -0.484

Where C = subassembly containing the center;

C1 = subassembly containing the center and intermediate layer;

C2 = subassembly containing the center and two intermediate layers or a three-layer ball; and

C3 = ball with all four layers.

Unless otherwise expressly specified, all of the numerical ranges, amounts, values and percentages such as those for amounts of materials, and others in the specification may be read as if prefaced by the word “about” even though the term “about” may not expressly appear with the value, amount or range. Accordingly, unless indicated to the contrary, the numerical
5 parameters set forth in the specification and attached claims are approximations that may vary depending upon the desired properties sought to be obtained by the present invention. At the very least, and not as an attempt to limit the application of the doctrine of equivalents to the scope of the claims, each numerical parameter should at least be construed in light of the number of reported significant digits and by applying ordinary rounding techniques.

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

While it is apparent that the illustrative embodiments of the invention disclosed herein fulfill the preferred embodiments of the present invention, it is appreciated that numerous modifications and other embodiments may be devised by those skilled in the art. Examples of such modifications include slight variations of the numerical values discussed above. Hence, the
20 numerical values stated above and claimed below specifically include those values and the values that are approximately or nearly close to the stated and claimed values. Therefore, it will be understood that the appended claims are intended to cover all such modifications and embodiments, which would come within the spirit and scope of the present invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

FIG. 1 illustrates a multi-layer golf ball with a velocity gradient that changes from a slower core to a faster cover layer.

1. A multi-layer golf ball comprising a center, a cover layer, and at least two intermediate layers between the center and the cover layer, wherein
each subassembly of the golf ball has a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.003,
wherein the subassembly comprises at least the center.
2. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein each subassembly has a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.005.
3. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein each subassembly has a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.010.
4. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the intermediate layers comprises eight layers or less
5. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the center has a coefficient of restitution value of less than 0.800.
6. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the center has a coefficient of restitution value of less than 0.780.
7. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the subassembly represented by the center and the first intermediate layer has a combined coefficient of restitution value of at least 0.780.
8. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the subassembly represented by the center and the first intermediate layer has a combined coefficient of restitution value of at least 0.790.

9. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the subassembly represented by the center, the first intermediate layer, and the second intermediate layer has a combined coefficient of restitution value of at least 0.790.
10. The multi-layer golf ball of claim 6, wherein the subassembly represented by the center, the first intermediate layer, and the second intermediate layer has a combined coefficient of restitution value of at least 0.800.
11. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the golf ball has a combined coefficient of restitution value of at least 0.800.
12. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the golf ball has a combined coefficient of restitution value of at least 0.805.
13. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the change in coefficient of restitution from one subassembly to the next larger assembly per the thickness of the next larger subassembly is less than 0.00010 per thousandth of an inch.
14. The multi-layer golf ball of claim 13, wherein said change in coefficient of restitution is less than about 0.00020 per thousandth of an inch.
15. The multi-layer golf ball of claim 14, wherein said change in coefficient of restitution is less than about 0.00030 per thousandth of an inch.
16. The multi-layer golf ball of claim 15A, wherein the center is a liquid-filled core, wherein the liquid is a member selected from the group consisting of air, aqueous solution, gel, foam, wax, hot-melt, salt solution, corn syrup, glycol, water, glycol water mixture, petroleum based oil, vegetable based oil, animal based oil, paste, colloidal suspension, water gelatin gel, hydrogel, water cellulose gel, gel comprising a styrene-butadiene-styrene rubber, paraffinic oil, naphthenic oil, and combination thereof.

17. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the center comprises a material selected from the group consisting of a polybutadiene, a polyurethane, a polyurea, a highly neutralized polymer, a silicone, a polyolefin, a polyamide, a polyester, a polyether amide, a polyester amide, and a blend thereof.

18. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the intermediate layers comprise a member selected from the group consisting of a polybutadiene, a polyurethane, a polyurea, a highly neutralized polymer, a silicone, a polyolefin, a polyamide, a polyester, a polyether amide, a polyester amide, and a blend thereof.

19. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the cover layer comprises a highly neutralized polymer formed from a reaction between acid groups on the polymer, a suitable source of cation, and an organic acid or the corresponding salt, and
the amount of the suitable cation is sufficient to neutralize the acid groups by least 80%.

20. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the amount of the suitable cation is sufficient to neutralize the acid groups by least 90%.

21. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the amount of the suitable cation is sufficient to neutralize the acid groups by about 100 %,
the suitable source of cation is selected from the group consisting of magnesium, sodium, zinc, lithium, potassium and calcium, and
the organic acid or the corresponding salt is selected from the group consisting of oleic acid, salt of oleic acid, stearic acid, salt of stearic acid, behenic acid, salt of behenic acid and combination thereof.

22. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the cover layer is a product of a reaction mixture comprising a polybutadiene, a cis-to-trans catalyst, a free radical source, a crosslinking agent, and a filler.

23. A multi-layer golf ball comprising a center, a cover layer, and one intermediate layers between the core and the cover layer, wherein
- each subassembly of the golf ball has a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.015,
- wherein the subassembly comprises at least the center.
24. The multi-layer golf ball of claim 23, wherein each subassembly has a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.018.
25. The multi-layer golf ball of claim 24, wherein each subassembly as a combined coefficient of restitution value that is less than the combined coefficient of restitution of said subassembly plus the next outer layer by a value of at least 0.020.
26. The multi-layer golf ball of claim 23, wherein the change in coefficient of restitution from one subassembly to the next larger assembly per the thickness of the next larger subassembly is less than 0.00020 per thousandth of an inch.
27. The multi-layer golf ball of claim 26, wherein said change in coefficient of restitution is less than about 0.00030 per thousandth of an inch.
28. The multi-layer golf ball of claim 27, wherein said change in coefficient of restitution is less than about 0.00040 per thousandth of an inch.
29. The multi-layer golf ball of claim 1, wherein the center comprises of fluid.

The present invention is directed to multi-layer golf balls having a center, a cover layer, and at least one intermediate layer between the core and the cover layer. The center, the at least one intermediate layer and the cover are constructed to have different initial velocities and COR such that the gradients of initial velocities and COR progress from a slower center to a faster cover.

2 . R e p r e s e n t a t i v e D r a w i n g

☒ 1

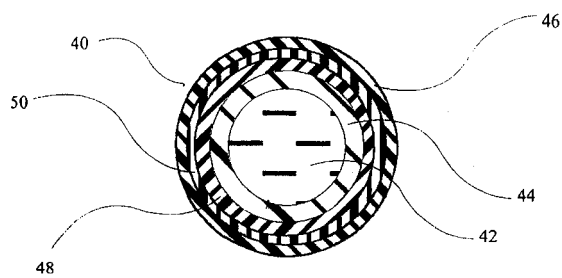


FIG. 1