



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 153 T2** 2005.05.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 977 617 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 153.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/04122**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 909 611.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/043394**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.02.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2005**

(51) Int Cl.⁷: **A63B 37/02**

**A63B 37/06, A63B 37/12, B29C 39/18,
B29C 41/20, B29C 43/18, B29C 70/70,
C08G 18/10, C08G 18/32, C08G 18/48**

(30) Unionspriorität:

30332	25.02.1998	US
137393	20.08.1998	US

(73) Patentinhaber:

**Dunlop Slazenger Group Americas Inc.,
Greenville, S.C., US**

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**DEWANJEE, K., Pijush, Oceanside, US; TZIVANIS,
Michael, Chicopee, US; KUTTAPPA, M., Sanjay,
Clemson, US; CALABRIA, John, Easley, US;
SITLER, Katherine, Seneca, US; HOBBS, Thomas,
Toccoa, US**

(54) Bezeichnung: **ZWEI- UND DREITEILIGE POLYURETHANGOLFBÄLLE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft neue chemische Zusammensetzungen für Golfballschalen in Kombination mit speziellen Golfballkernen, die verbesserte Herstellbarkeits- und Spielbarkeitseigenschaften schaffen.

[0002] Bis in die späten 1960er Jahre bestanden die meisten Golfbälle aus einem fadenumwickelten Kern und einer Schale aus Verbindungen, die auf natürlichem (Balata und Gutta-Percha) oder synthetischem Transpolyisopren basierten. Diese Bälle waren und sind noch dafür bekannt, dass sie für eine gute Flugweite sorgen. Außerdem können erfahrene Golfspieler auf Grund der relativen Weichheit der Balata-Schale dem Ball verschiedene Arten von Drall geben, um die Flugbahn des Balls (z. B. "Fade" oder "Draw") und "Beiß"-Eigenschaften beim Landen auf dem Green zu steuern. "Fade" ist die Bezeichnung, die im Golf verwendet wird, um eine bestimmte Flugbahn des Golfballes zu beschreiben, die gegen Ende der Flugbahn durch einen kurvenförmigen oder bogenförmigen Flug gekennzeichnet ist und die von der Mittellinie der ursprünglichen Flugbahn bei einem rechtshändigen Golfer nach rechts zieht. Bei Kontakt mit dem Boden kommt ein Ball, der mit "Fade" geschlagen wurde, in einer relativ kurzen Distanz zum Stillstand. "Fade" ergibt sich, in dem man dem Golfball einen seitlichen Drall im Uhrzeigersinn verleiht.

[0003] "Draw" ist die Bezeichnung, die im Golf verwendet wird, um eine bestimmte Flugbahn des Golfballes zu beschreiben, die gegen Ende der Flugbahn durch einen kurvenförmigen oder bogenförmigen Flug gekennzeichnet ist und die von der Mittellinie der ursprünglichen Flugbahn bei einem rechtshändigen Golfer nach links zieht. Bei Kontakt mit dem Boden rollt ein Ball, der mit "Draw" geschlagen wurde, im Gegensatz zu einem Ball, der mit "Fade" geschlagen wurde, eine beachtliche Strecke, bevor er zum Stillstand kommt. "Draw" ergibt sich, in dem man dem Golfball einen seitlichen Drall entgegen dem Uhrzeigersinn verleiht.

[0004] "Beißen" ist die Bezeichnung, die im Golf verwendet wird, um zu beschreiben, welchen Effekt ein wesentlicher Rückwärtsdrall auf einen Schlag nahe dem Green hat, der bewirkt, dass der Golfball bei Kontakt mit dem Green plötzlich zur Ruhe kommt.

[0005] Eine weitere wünschenswerte Eigenschaft von auf Balata basierenden Verbindungen ist, dass sie bei der Formerzeugung leicht angepasst werden können. Diese Verbindungen können daher einfach um einen runden Kern formgepresst werden, um Golfbälle herzustellen.

[0006] Obwohl die Verwendung von Balata oder von auf Transpolyisopren basierenden Verbindungen für die Schalen von Golfbällen viele wünschenswerte Eigenschaften aufweist, gibt es wesentliche Nachteile. Vom Standpunkt der Herstellung aus sind Balata-artige Materialien teuer und die verwendeten Herstellungsverfahren sind zeitaufwändig und arbeitsintensiv und erhöhen dadurch die Materialausgaben. Aus der Perspektive eines Spielers sind Golfbälle mit Schalen, die auf Balata basieren, sehr empfindlich, bei Fehlschlägen geschnitten und von "scharfen" Rillen auf der Schlagfläche eines Schlägers geschoren zu werden. Demzufolge haben sie eine relativ kurze Lebensdauer.

[0007] Als Reaktion auf diese Nachteile der auf Balata basierenden Golfballschalen ist die Golfballherstellungsindustrie auf die Verwendung von synthetischen, thermoplastischen Materialien, vor allem auf Ionomere, die von E. I. DuPont De Nemours & Company unter dem Namen SURLYN verkauft werden, umgestiegen.

[0008] Fadenumwickelte Bälle mit Schalen aus Ionomeren können kostengünstiger hergestellt werden als Bälle mit Balata-Schalen. Sie halten länger und sorgen für eine ausreichende Flugweite. Jedoch sind diese Materialien relativ hart im Vergleich zu Balata, und daher fehlen ihnen der „Click“ und das „Feel“ eines Golfballes mit Balataschale. „Click“ ist das Geräusch, das durch den Anschlag eines Golfschlägerkopfes auf einen Golfball entsteht. „Feel“ ist das Gesamtgefühl, das auf einen Golfer durch den Golfschläger nach dem Schlagen eines Golfballes übertragen wird.

[0009] In einem Versuch, die negativen Faktoren der harten Ionomerschalen zu überwinden, führte DuPont SURLYN-Ionomere mit niedrigem Modul in den frühen 1980ern ein. Diese SURLYN-Ionomere haben ein Biegemodul von ca. $2,1 \cdot 10^6$ kg/m² bis ca. $4,9 \cdot 10^6$ kg/m² (3000 bis ca. 7000 PSI) und eine Härte von 25 bis ca. 40, wie auf der Shore-D-Skala gemessen wurde – ASTM 2240. Die Ionomere mit niedrigem Modul sind Terpolymere, üblicherweise aus Ethylen, Methacrylsäure und *n*- oder *iso*-Butylacrylat, neutralisiert mit Natrium-, Zink-, Magnesium- oder Lithiumkationen. E. I. DuPont De Nemours & Company hat offenbart, dass die Ionomere mit niedrigem Modul mit anderen Güteklassen von bisher kommerzialisierten Ionomeren mit einem hohen Biegemodul von ca. $21,1 \cdot 10^6$ kg/m² bis $38,6 \cdot 10^6$ kg/m² (30.000 bis 55.000 PSI) gemischt werden können, um Balata-ähnliche Eigenschaften zu erzeugen. Jedoch sind „weiche“ Mischungen, üblicherweise 52

Shore-D und niedriger (Balata-ähnliche Härte) immer noch anfällig für Schnitt- und Scherschäden.

[0010] Die Ionomere mit niederem Modul erzeugen, wenn sie ohne Mischungen verwendet werden, Schalen mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie jene aus Balata, einschließlich schlechter Schnitt- und Scherfestigkeit. Schlimmer ist, dass umwickelte Bälle mit diesen Schalen dazu neigen, schneller „unrund“ zu werden als umwickelte Bälle mit Balataschalen. Das Mischen mit harten SURLYN-IONOMEREN, so wurde herausgefunden, verbesserte diese Eigenschaften.

[0011] Eine anderer Lösungsversuch, der unternommen wurde, um eine Golfballschale zu schaffen, welche die Spielbarkeitseigenschaften von Balata aufweist, ist im U.S.-Patent Nr. 5,334,673 ("das '673 Patent") beschrieben, welches der Acushnet Company übertragen wurde. Das '673 Patent offenbart eine Schalenzusammensetzung, die ein Diisocyanat, ein Polyol und ein langsam reagierendes Polyamin-Härtungsmittel umfasst. Die Diisocyanate, die im '673 Patent beansprucht werden, reagieren relativ schnell. Auf Grund dieser Tatsache werden Katalysatoren nicht gebraucht, um den Schwellwert der Aktivierungsenergie zu reduzieren. Jedoch, da relativ langsam reagierende Härtungssysteme verwendet werden, wird ein Katalysator zugegeben, um die Reaktion zu beschleunigen. Da ein Katalysator verwendet wird, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht leicht gesteuert werden, und deswegen ist die Implementierung von wesentlichen Verfahrenssteuerungen und genauen Reaktantenkonzentrationen notwendig, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

[0012] Isaac (U.S.-Patent Nr. 3,989,568) offenbart nicht Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder deren Mischungen. Er lehrt ein schrittweises Verfahren zur Herstellung von auf Polyurethan basierenden Golfballschalen. Das Verfahren umfasst die Schritte der Fertigung von Blättern, des Schneidens der Blätter zu quadratischen Vorformen, des Gießens von Halbschalen, des Formpressens von Golfbällen einhergehend mit einer Nachhärtung oder einem erweiterten Formpresszyklus. Das Isaac-Verfahren erfordert die Zugabe eines Katalysators zum Polymersystem.

[0013] Das Isaac-Verfahren kann nicht mit den Komponenten des vorliegend offenbarten Polyurethansystems verwendet werden. Das Pressformen, das von Isaac gelehrt wird, beeinträchtigt den Kern eines Golfballes, der mit Fadenumwicklungen hergestellt ist. Nach dem Isaac-Verfahren findet das Pressformen fünf Minuten lang bei 116°C (240°F) oder, um die Nachhärtung zu beseitigen, zehn bis zwölf Minuten statt.

[0014] Unter der einen und anderen Bedingung würden die Performance-Eigenschaften des fadenumwickelten Kerns des Golfballes inakzeptabel beeinträchtigt werden. Im Gegensatz dazu erfährt ein Golfball, der entsprechend den Komponenten und Herstellungsschritten der vorliegenden Erfindung gefertigt wurde, eine Temperatur von weniger als 71°C (160°F) bei nur ca. fünf Minuten.

[0015] Weiters erfordert die Nachhärtung gemäß Isaac vorzugsweise zwei Monate bei Raumtemperatur zur Fertigstellung. Ein Fertigungsablauf von zwei Monaten ist impraktikabel. Das vorliegend offenbarte Verfahren überwindet dieses Problem durch eine neue Kombination von Komponenten und Verfahrensschritten, die nur ein 8-stündiges Nachhärten bei Raumtemperatur erfordern, was sich auf 0,56% der gemäß Isaac erforderlichen Zeit beläuft. Abgesehen von diesem Unterschied, beseitigen die durch diese Erfindung beanspruchten Komponente und das Verfahren viele Schritte gemäß Isaac, wie beispielsweise das Erfordernis der Nachhärtung.

[0016] Das Isaac-Verfahren ist weiters mit der vorliegend beanspruchten Chemie und dem Verfahren nicht kompatibel, da bei der vorliegend beanspruchten Chemie und dem Verfahren ein wärmeausgehärtetes Polymer aus einer flüssigen Mischung in weniger als einer Minute hergestellt wird. Das erhaltene, wärmeausgehärtete Polymer kann nicht unter Hitze oder Druck umgeformt werden. Weder Wu noch Presswood (U.S. Patent Nr. 4,631,298) enthalten Lehren, um dieses Problem zu überwinden, und, in der Tat, führen davon weg, mit Isaac in Verbindung gebracht zu werden, um die vorliegend beanspruchte Erfindung zu umgehen.

[0017] Wu offenbart auf Diisocyanaten und Polytetramethylenglykolether basierende Prepolymerzusammensetzungen mit einem langsam reagierenden Härtungsmittel und einem Verfahren zur Herstellung von Golfballschalen. Presswood offenbart die Verwendung von schnell und langsam reagierenden Polyaminen, um Polyurethanpolymere auszuhärten. Die beiden Schriften führen voneinander weg, so wie Isaac aus den folgenden Gründen:

[0018] Die von Wu offenbarte Chemie, die ein Prepolymer, ein langsam reagierendes Diamin und einen Katalysator umfasst, ist auf ein Verfahren ausgerichtet, das mehrere Herstellungsschritte umfasst. Dieses Verfahren besteht aus mehreren Aushärtungsschritten, die kombiniert 66–94 Minuten und die Verwendung eines Ka-

talysators erfordern, was das Verfahren sehr schwierig zu steuern macht. Wu ist weiters auf ein mehrstufiges Formverfahren, wie in den Spalten fünf und sechs beschrieben ist, beschränkt. Die vorliegend offenbarte Zusammensetzung könnte weder in einem wie bei Wu beschriebenen Verfahren verwendet werden, noch könnte die Chemie nach Wu im vorliegend offenbarten Verfahren verwendet werden. Die Menge des Katalysators, die für die Verwendung der Chemie nach Wu erforderlich ist, würde im vorliegend offenbarten Verfahren die Reaktion unkontrollierbar und daher ungeeignet für Herstellungszwecke machen. Die relativ schnelle Aushärtung der vorliegend offenbarten Zusammensetzung wäre für das mehrstufige Verfahren nach Wu ungeeignet. Kurzum sind die Chemie und das Verfahren nach Wu mit der vorliegend offenbarten Chemie und dem Verfahren nicht kompatibel. Als solche führt die Lehre nach Wu von der vorliegend offenbarten und beanspruchten Zusammensetzung und Chemie, auch im Hinblick auf Isaac und Presswood weg.

[0019] Obwohl Presswood eine Härtungsmittelmischung offenbart, wird sie als eine in einem Reaktionsspritzguss („RIM“-„reaction injection molding“)-Verfahren verwendete gelehrt, das Neuheit aufgrund der hohen Grünfestigkeit hat, die zu schnellen RIM-Zykluszeiten führt. Eine Golfballschale, die mittels RIM-Verfahren geformt wurde, ist unter Anwendung der derzeitigen technischen Praktiken nicht durchführbar. Einen runden, gewickelten Kern in einer kugelförmig geformten Schale aufzufinden, kann nicht in einem Schritt bewältigt werden, wie es die Lehren von Wu, Isaac, Ward (U.S.-Patent Nr. 3,147,324, das unten erläutert wird) oder Watson (U.S.-Patent Nr. 3,130,102, das unten erläutert wird) vorschlagen.

[0020] Die Chemie und das Verfahren der vorliegend offenbarten und beanspruchten Erfindung sind nicht vereinbar mit einem RIM-Verfahren. Erstens ist die Geschwindigkeit eines RIM-Verfahrens, auch unter Verwendung von langsam reagierenden Härtungsmitteln, viel zu schnell, um die Aufgabe, einen Kern im aushärtenden Polymer zu platzieren, auszuführen. Wegen der schnellen Geschwindigkeit der Reaktion, auch wenn die Schale in halbkugelförmige Segmente gegossen wird, wäre bis zu dem Zeitpunkt an dem die zweite Halbkugel gegossen wird, in der zweiten gegossenen Hälfte nicht genug Reaktion übrig, um die erste Hälfte zu binden. Die Reaktionszeit ist schlicht zu schnell für derzeitige Herstellungsverfahren.

[0021] Zweitens ist es nicht möglich, einen Kern innerhalb eines Zentrums einer Form unter Anwendung des RIM-Verfahrens schwebend zu halten. Die ungleichmäßige Oberfläche eines gewickelten Kerns erlaubt kein adäquates Einmitten und würde einen minderwertigen Golfball erzeugen. Außerdem würde die Verwendung von Stiften, um einen Kern in der ungefähren Mitte einer Form schwebend zu halten, zusätzliche Probleme bereiten, sobald die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegend offenbarten, beanspruchten Zusammensetzung an den Stiften haften bleibt, und es auf diese Weise impraktikabel machen. Nochmals, vom Standpunkt der Herstellung aus sind Presswoods Lehren mit der vorliegend offenbarten, beanspruchten Chemie und dem Verfahren nicht vereinbar.

[0022] Ein weiteres Problem bezüglich Presswoods Lehren ist die resultierende hohe Grünfestigkeit des Polymers. Die vorliegend offenbarte, beanspruchte Zusammensetzung und das Verfahren erzeugen ein Polymer mit niedriger Grünfestigkeit, die ein schnelles Entfernen aus den verwendeten Formen nicht erlaubt. Die vorliegend offenbarte Zusammensetzung ist nur mit einem Gießverfahren kompatibel.

[0023] Folglich lehrt noch motiviert Presswood einen Fachmann angesichts des Verfahrens nach Isaac und den chemischen Komponentenlehren nach Wu, ein katalysatorfreies Polyurethansystem bereitzustellen, das eine Anzahl von Verfahrensschritten einschließlich langen Aushärtungszeiträumen beseitigt, um einen Polyurethan umhüllten Golfball bereitzustellen, der bessere Spielbarkeitseigenschaften zeigt.

[0024] Das vorliegend offenbarte Verfahren, wie beansprucht, ist ausgerichtet, relativ schnell und kontinuierlich zu sein. Diese Eigenschaften des vorliegend offenbarten Verfahrens werden durch die neue Chemie, wie beansprucht, diktiert. Das von Ward offenbarte Verfahren unterscheidet sich merklich von dem hier offenbarten Verfahren insofern, als dass das vorliegend offenbarte Verfahren ein wärmehärtendes Polymer aus einer flüssigen Mischung in weniger als einer Minute erzeugt. Die vorliegend offenbarte Zusammensetzung kann nicht unter Hitze oder Druck umgeformt werden. Die Lehren des Verfahrens nach Ward zögern den Härtungsprozess hinaus. Das Verfahren nach Ward ist unvereinbar und macht das vorliegend offenbarte Verfahren nicht plausibel, da die Anwendung des Ward-Verfahrens auf die vorliegend offenbarten Zusammensetzung zu einer anfänglichen Aushärtung der ersten Formhälfte, die den Golfballkern enthält, führen würde und beendet wäre, bevor die zweite Formhälfte mit einer Urethanmischung gefüllt ist. Unsere Erfindung erfordert, dass die zweite Formhälfte nach der ersten Formhälfte und bevor der Kern der ersten Formhälfte zugeführt wird, gefüllt wird. Diese Abfolge lehrt Ward nicht. Weder Isaac noch Watson lehren diese Abfolge.

[0025] Watson lehrt insbesondere die Herstellung von Golfbällen aus Halbschalen, die eingefroren wurden,

um den Härtingsprozess zu unterbrechen. Diese Schritte sind schon an sich langsam und teuer und daher nicht wünschenswert. Das vorliegend offenbarte Verfahren beseitigt die Notwendigkeit, das Aushärtungsverfahren zu unterbrechen und lehrt tatsächlich eine Möglichkeit der Rationalisierung und Maximierung der Geschwindigkeit des Verfahrens ohne Beeinträchtigung der besseren Eigenschaften des endgültigen Produkts.

[0026] Isaac lehrt auch die Unterbrechung des Verfahrenszyklus, in dem er beschreibt, wie man das Polyurethan teilweise aushärtet, wodurch die Halbschalen erzeugt und bearbeitet und dann formgepresst werden können, um Dimples und die Schale rund um den Kern zu bilden. Das vorliegend offenbarte, beanspruchte Verfahren beseitigt die durch das Verfahren nach Isaac verursachten Verzögerungen. Auch die vorliegend offenbarte Zusammensetzung erlaubt nicht eine Anwendung der Verfahrenslehren nach Isaac. Watson und Isaac lehren, wie man das Aushärtungsverfahren stoppt. Das vorliegend offenbarte, beanspruchte Verfahren lehrt, wie das Verfahren rationalisiert und beschleunigt werden kann.

[0027] Um die Probleme in Verbindung mit schnell reagierenden Prepolymer-Systemen zu vermeiden, können langsam reagierende Systeme wie Toluendiisocyanat(TDI)-Prepolymer-Systeme verwendet werden. Jedoch bereiten diese Systeme, während sie die Probleme in Verbindung mit schnell reagierenden Systemen unterbinden, ähnliche Probleme, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen. Das größte, beachtenswerte Problem bei langsam reagierenden Prepolymer-Systemen ist die Notwendigkeit, einen Katalysator zu verwenden.

[0028] Beim Einführen eines Katalysators in das System sind Fertigungsprobleme ähnlich jenen wie bei schnell reagierenden Prepolymer-Systemen so gut wie unvermeidbar. Wie in Fachkreisen wohl bekannt ist, kann die Verwendung eines Katalysators die Fähigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern, stark einschränken, was nicht wünschenswert ist.

[0029] Es wurde herausgefunden, dass eine Mischung aus Diaminhärtungsmitteln mit langsam reagierenden Polymer-Systemen die Probleme in Verbindung mit Katalysatoren beseitigt, während die Vorteile in Verbindung mit langsam reagierenden Prepolymer-Systemen beibehalten werden. Folglich ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Golfballschalenzusammensetzung zu schaffen, die keinen Katalysator benötigt.

[0030] WO 98/37292, die nach dem Prioritätsdatum dieser Anmeldung veröffentlicht wurde, offenbart einen Golfball, der einen Kern mit einem festen Zentrum und eine Fadenumwicklungsschicht mit einem Durchmesser von ca. 4,01 cm (1,58") aufweist, und eine Schale, die

a) ein Polyurethanprepolymer, das

1. ein Diisocyanat; und
2. ein Polyol enthält; und

b) ein Härtungsmittel, das ein erstes Diamin gemischt mit einem zweiten Diamin enthält, wobei das erste Diamin ein langsam reagierendes Dimethylthio-2,4-Toluendiamin und das zweite Diamin ein schnell reagierendes Diethyl-2,4-Toluendiamin ist, enthält.

[0031] EP 0 664 206 A2 offenbart einen Golfball, der einen Kern mit Fadenumwicklungen umfasst, wobei der Kern einen Durchmesser im Bereich von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62"), und eine Schale aufweist, die ein Reaktionsprodukt aus zumindest einem Polyurethanprepolymer, das von einer Zusammensetzung, wobei ein Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist, einem Polyol und einem Härtungsmittel, das ein erstes Diamin, Dimethylthio-2,4-Toluendiamin mit einer Reaktionsrate bei Raumtemperatur enthält, ist.

[0032] U.S. 5,059,634 lehrt eine Polyurethanzusammensetzung zur Anwendung bei RIM-Verfahren mit einem Härtungsmittel, das ein erstes Diamin mit einer ersten Reaktionsrate und ein zweites Diamin mit einer zweiten Reaktionsrate aufweist, wobei die erste Reaktionsrate langsamer als die zweite Reaktionsrate ist.

[0033] Daher ist es das Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Golfball mit synthetischem Schalenmaterial zur Verfügung zu stellen, das die „Click-“, „Feel-“ Spielbarkeits- und Flugleistungseigenschaften von Golfbällen mit Balata-Schalen erreicht.

[0034] Das wird gemäß der Erfindung durch einen Golfball erreicht, der aufweist: einen Kern mit einem Durchmesser von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62"), der ein flüssiges Zentrum und Fadenumwicklungen umfasst und eine Schale, die ein Reaktionsprodukt aus zumindest

(a) einem Polyurethanprepolymer, das von

- (1) einer Zusammensetzung, wobei ein Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist,

und

(2) einem Polyol deriviert ist; und

(b) einem Härtungsmittel, das

(1) ein sterisch und/oder elektronisch gehindertes Diamin und

(2) ein ungehindertes Diamin enthält,

ist.

[0035] Weiters kann das Ziel der Erfindung durch einen Golfball erreicht werden, der aufweist: einen festen, einstückigen Kern mit einem Durchmesser von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62") und eine Schale, die ein Reaktionsprodukt aus zumindest

(a) einem Polyurethanprepolymer, das von

(1) einer Zusammensetzung, wobei ein Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist, und

(2) und einem Polyol deriviert ist; und

(b) einem Härtungsmittel, das

(1) ein sterisch und/oder elektronisch gehindertes Diamin; und

(2) ein ungehindertes Diamin enthält,

ist.

[0036] Polyurethanzusammensetzungen, welche die Reaktion eines Polyurethan-Prepolymers und eines Härtungsmittels umfassen, sind offenbart. Das Prepolymer umfasst ein Diisocyanat, wie Toluendiisocyanat (TDI), und ein Polyol, wie Polytetramethylenglykolether (PTMEG). Das Härtungsmittel ist eine Mischung aus einem langsam reagierenden Diamin mit einem schnell reagierenden Diamin, wie Dimethylthio 2,4-Toluendiamin bzw. Diethyl 2,4-Toluendiamin.

[0037] In einer bevorzugten Ausführung wird ein TDI-Prepolymer mit einem geringen Gehalt an freiem Isocyanat (wenig freies TDI, wie es im Handel von der Uniroyal Chemical Company und Air Products unter den Handelsnamen „Low Free“ bzw. „Perfect Prepolymer“ verkauft wird) verwendet, um die nachteiligen Effekte, die durch die Einwirkung eines unreaktierten Isocyanats entstehen können, zu reduzieren. Die Härtungsmittelmischung verleiht der Formulierung Flexibilität durch Beseitigung der Notwendigkeit eines Katalysators. Dennoch kann die vorliegende Erfindung bei Verwendung von nicht wenig freien Prepolymeren hergestellt werden.

[0038] Die vorliegende Erfindung stellt eine Zusammensetzung zur Verfügung, die für das Formen einer haltbaren Golfballschale mit den wünschenswerten Eigenschaften einer Golfballschale aus Balata geeignet ist.

[0039] Diese und andere Ziele und Eigenschaften werden durch das Lesen der folgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung offensichtlich.

[0040] [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung der Differenzialrasterkalorimetrie ("DSC") einer Ausführung des Polyurethan-Systems der vorliegenden Erfindung unter Anwendung einer "Niedrigtemperatur"-Golfballaushärtung, wie gewünscht.

[0041] [Fig. 2](#) ist eine grafische Darstellung der DSC derselben Ausführung wie in [Fig. 1](#), unter Anwendung einer verlängerten "Hochtemperatur"-Golfballaushärtung.

[0042] [Fig. 3](#) ist eine schematische Darstellung eines ersten Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0043] [Fig. 3a](#) ist eine Ansicht von oben einer ersten Formhälfte gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0044] [Fig. 3b](#) ist eine Seitenansicht einer ersten Formhälfte gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0045] [Fig. 3c](#) ist eine Ansicht von oben einer zweiten Formhälfte gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0046] [Fig. 3d](#) ist eine Seitenansicht einer zweiten Formhälfte gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0047] [Fig. 3e](#) ist eine Seitenansicht eines Keils gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0048] [Fig. 3f](#) ist ein Grundriss einer Einrichtung zum Gießen von Golfbällen.

[0049] [Fig. 3g](#) ist eine Seitenansicht eines x-y-Tisches, einer Formhälfte und eines Mischkopfes gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0050] [Fig. 3h](#) ist eine Draufsicht eines x-y-Tisches in Relation zu einem Förderband der Einrichtung zum Gießen von Golfbällen.

[0051] [Fig. 3i](#) ist eine Aufrissansicht von vorn eines Golfballformapparats, einer Formhälfte und eines Förderbandes des Golfballformapparats gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0052] [Fig. 3j](#) ist eine Seitenansicht einer Vorrichtung zum Halten eines Kernes und eines Kernracks in Relation zu einem Förderband, das ein Paar Formhälften gemäß einer Ausführung der Erfindung hält.

[0053] [Fig. 3k](#) ist eine Seitenansicht einer Kernhaltevorrichtung, die einen Kern über einer Formhälfte gemäß einer Ausführung der Erfindung hält.

[0054] [Fig. 3l](#) ist eine Unteransicht einer Kernhaltevorrichtung gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0055] [Fig. 3m](#) ist eine Endansicht einer Kühlkabine gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0056] [Fig. 3n](#) ist eine Seitenansicht einer Vorrichtung zum Besprühen von Kernen gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0057] [Fig. 4](#) ist eine schematische Darstellung eines Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0058] [Fig. 5](#) ist eine schematische Darstellung eines anderen Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0059] [Fig. 6](#) ist eine schematische Darstellung eines weiteren Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0060] [Fig. 7](#) ist eine schematische Darstellung eines noch weiteren Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0061] [Fig. 8](#) ist eine schematische Darstellung eines noch anderen Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0062] [Fig. 9](#) ist eine schematische Darstellung eines noch weiteren Schrittes des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0063] [Fig. 10](#) ist noch ein anderer Schritt des Formverfahrens gemäß einer Ausführung der vorliegenden Erfindung.

[0064] [Fig. 11](#) ist ein Golfball gemäß einer Ausführung der Erfindung.

[0065] Wie in Fachkreisen wohl bekannt ist, kann Polyurethan aus einer Reaktion zwischen einem mit Isocyanat abgeschlossenen Polyurethan-Prepolymer und einem Härtungsmittel hervorgehen. Wie in [Fig. 3](#) veranschaulicht ist, entsteht das Polyurethan-Prepolymer, wenn ein Diisocyanat mit einem Polyol zur Reaktion gebracht wird. Das Prepolymer wird dann mit dem Härtungsmittel zur Reaktion gebracht. Das Härtungsmittel kann entweder ein Diamin oder ein Polyol sein. Die Herstellung des Prepolymers vor Zugabe zum Härtungsmittel ist als Prepolymer-Verfahren bekannt. In einem bekanntermaßen Ein-Schritt-Verfahren werden die drei Reaktanten, Diisocyanat, Polyol und Härtungsmittel in einem Schritt kombiniert. Von den beiden Verfahren wird das Prepolymer-Verfahren bevorzugt, da es eine bessere Kontrolle über die Reaktion ermöglicht. Nichtsdestotrotz kann die vorliegende Erfindung auf die eine oder andere Verfahrensart hergestellt werden.

[0066] In einer Ausführung, wie in den [Fig. 3–Fig. 10](#) gezeigt ist, wird das Diisocyanat und Polyol umfassende Prepolymer auf ca. 60°C (140°F) erwärmt, während das Härtungsmittel bei ca. 22°C (72°F) gehalten wird. Die beiden Materialien werden dann in dem Mischer gemischt, gemeinsam mit einem Farbmittel, und dann in einen

ersten Satz von Golfballformhälften gegossen, und, anschließend lässt man sie ca. 20 bis 120 Sekunden eine Reaktion eingehen. Innerhalb dieser Zeitspanne wird ein Golfballkern in den Formhälften schwebend gehalten, bis das Polyurethan teilweise ausgehärtet ist. Ein zweiter Satz Formhälften wird auch mit derselben Polyurethanmischung gefüllt. Der erste Satz der Formhälften wird dann gewendet und über die zweiten Formhälften angeordnet, so dass ein vollständiger Ball gefertigt wird. Die Besonderheiten dieses Verfahrens werden unten ausführlicher beschrieben.

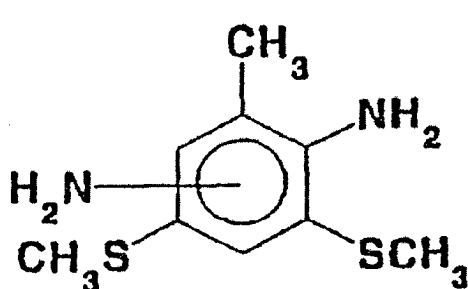
[0067] Von beachtenswerter Bedeutung hinsichtlich der vorliegenden Erfindung ist die Auswahl der Härtungsmittel, die bisher verwendet wurden, um Urethan-Elastomere herzustellen. Die Härtungsmittel, die beispielsweise im '673-Patent offenbart sind, sind langsam reagierende Polyamine oder Polyole. Wie im '673-Patent beschrieben ist, sind langsam reagierende Polyamine Diamine mit Amingruppen, die sterisch und/oder elektronisch gehindert werden, durch elektronenziehende Gruppen oder voluminöse Gruppen, die sich unmittelbar bei den Aminreaktionsstellen befinden. Der Abstand der Aminreaktionsstellen beeinträchtigt auch die Reaktivitätsgeschwindigkeit der Polyamine.

[0068] Wenn langsam reagierende Polyamine als Härtungsmittel verwendet werden, um Urethan-Elastomere herzustellen, ist ein Katalysator üblicherweise erforderlich, um die Reaktion zwischen dem Urethan-Prepolymer und dem Härtungsmittel voranzutreiben. Bedauerlicherweise, wie in Fachkreisen wohl bekannt ist, kann die Verwendung eines Katalysators eine signifikante Auswirkung auf die Fähigkeit, die Reaktion zu steuern und auf diese Weise auf die gesamte Verarbeitbarkeit haben.

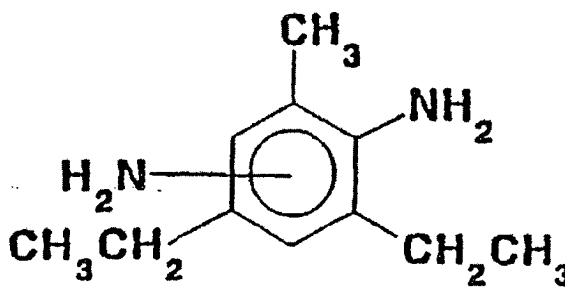
[0069] Um die Notwendigkeit eines Katalysators zu beseitigen, kann ein schnell reagierendes Härtungsmittel verwendet werden. Solche schnell reagierenden Härtungsmittel, z. B. Diethyl-2,4-Toluendiamin, haben keine elektronenziehende Gruppen oder voluminöse Gruppen, welche die Reaktionsgruppen beeinträchtigen. Jedoch ist das Problem hinsichtlich des Mangels an Steuerung in Verbindung mit der Verwendung eines Katalysators nicht vollständig beseitigt, da schnell reagierende Härtungsmittel auch relativ schwierig zu steuern sind.

[0070] Es wurde nun herausgefunden, dass eine Mischung aus einem langsam reagierenden Härtungsmittel und einem schnell reagierenden Härtungsmittel die Probleme in Verbindung mit der Anwendung des einen oder anderen Typs der Härtungsmittel allein beseitigt. Das Endergebnis einer solchen Kombination ist die Umsetzung besserer Steuerung und die gleichzeitige Flexibilität bei den Reaktionen, die verwendet werden, um Urethan-Elastomere herzustellen.

[0071] In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, sind die Härtungsmittel, die verwendet werden, im Wesentlichen so, wie unten gezeigt:



Ethacure® 300



Ethacure® 100

[0072] In Fällen, in denen der Widerstand der Golfballschale gegen Verfärbung auf Grund der Einwirkung von ultraviolettem Licht von Bedeutung ist, wird Ethacure® 100 LC verwendet.

[0073] Ein Vorteil, der eine direkte Erwähnung rechtfertigt, ist die Beseitigung einer Nachhärtungszeit. Einer der größten Nachteile früherer Systeme ist die Notwendigkeit einer Nachhärtungszeit, während der andere Bestandteile eines Golfballes durch das Aushärtungsverfahren nachteilig beeinträchtigt werden können. Zum Beispiel ist es nicht ungewöhnlich bei Golfbällen, die mit bekannten Polyurethan-Systemen hergestellt wurden, dass eine Nachhärtung bei Temperaturen, die 140°F über acht Stunden lang übersteigen, erforderlich ist. Dreiteilige Golfbälle mit Gummiwicklungen zeigen eine reduzierte Komprimierung, wenn sie solchen "Hochtemperatur"-Nachhärtungsbedingungen unterzogen werden. Speziell wenn Gummiwicklungen bei dreiteiligen Golfbällen verwendet werden, führt eine lange Einwirkung von hohen Temperaturen zur Lockerung der Wicklungen oder Fäden und deshalb zur Reduktion der Komprimierungswerte und der Ausgangsgeschwindigkeit. Mit der

Härtungsmittelmischung der vorliegenden Erfindung sind die Probleme in Verbindung mit einer Nachhärungszeit wirkungsvoll beseitigt.

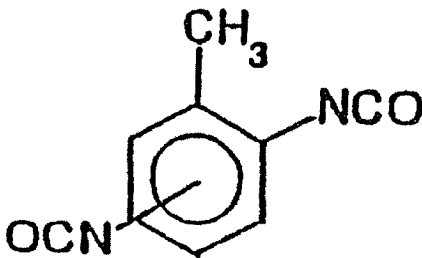
[0074] In Bezug auf die Diisocyanatkomponente ist in der Golfballindustrie wohl bekannt, dass Toluendiisocyanat (TDI) zusätzliche Verarbeitungsflexibilität für das System im Gegensatz zu jeglichem anderen getesteten Diisocyanat schafft. Wenn beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) verwendet wird, sind die Verhältnistoleranzen (Prepolymer zu Härtungsmittel-Verhältnis) viel strenger, als wenn vergleichsweise TDI verwendet wird. Sofern nicht genaue Verhältnisse eingehalten werden, weisen Urethanpolymere, die mit MDI hergestellt wurden, nicht die gewünschten Endeigenschaften, wie Härte und Komprimierung, auf.

[0075] Ein noch weiteres Problem mit MDI besteht darin, dass es viel schneller reagiert als TDI, wenn es mit einem Amin-Härtungsmittel eine Reaktion eingeht. Daher geht ein Teil der Kontrolle, die durch die vorher erwähnte Härtungsmittelmischung erreicht wurde, verloren, wenn MDI verwendet wird.

[0076] Ein zusätzlicher Nachteil von einem auf MDI basierenden System ist die Notwendigkeit einer erhöhten Aushärtungstemperatur, obwohl eine Nachhärungszeit durch die Härtungsmittelmischung beseitigt wurde. Obwohl auf MDI basierende Systeme bei Raumtemperatur unter Anwendung von Härtungsmitteln wie Polamin® (Polaroid Corporation) ausgehärtet werden können, ist das System kostenintensiv. Polamin® kostet viermal so viel wie die entsprechende Menge an Härtungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Das macht die Verwendung von Polamin® viel weniger kosteneffektiv. Weiters erlaubt die derzeitige Technologie den Prepolymerherstellern nicht, wenig freie MDI-Prepolymere herzustellen.

[0077] Im Gegensatz dazu ist ein auf TDI basierendes System im Wesentlichen ein preiswertes "Raumtemperaturaushärtungssystem", da, sobald das auf TDI basierende Polyurethan-Prepolymer mit der Härtungsmittelmischung eine Reaktion eingeht, die Zusammensetzung bei Raumtemperatur aushärten kann. Das verhindert jedwede nachteiligen Effekte, die eine erhöhte Aushärtungstemperatur auf die Fäden und/oder den Kern des herzustellenden Golfballes haben kann.

[0078] Folglich, um die Reaktionskontrolle zu maximieren, die durch Anwendung der Härtungsmittelmischung erreicht wird, hat sich TDI als die beste Wahl für die Diisocyanatkomponente erwiesen. Ein auf TDI basierendes Polyurethan-System ergänzt nicht nur, sondern verbessert das langsam reagierende System, das durch Anwendung einer Härtungsmittelmischung erreicht wird. Das Diisocyanat, das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist im Wesentlichen das Diisocyanat, das unten gezeigt wird:

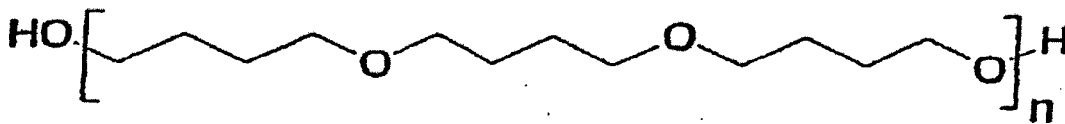


TDI

[0079] Eine ähnliche Situation wurde entdeckt, als die Polyolkomponente ausgewählt wurde. Für das langsame Aushärtungssystem der vorliegenden Erfindung ist Polytetramethylenglykolether (PTMEG) das bevorzugte Polyol. Ähnlich wie Urethan-Elastomere, die mit anderen Etherpolyolen hergestellt wurden, zeigen Urethan-Elastomere, die mit PTMEG hergestellt wurden, gute hydrolytische Stabilität und gute Bruchfestigkeit. Hydrolytische Stabilität ermöglicht einem Golfballprodukt, dass es im Wesentlichen undurchlässig hinsichtlich Feuchtigkeit ist. Daher verfügt ein Golfball, der mit einem Polyurethan-System hergestellt wurde, das anstelle der Polyolkomponente einen Glykolether aufweist, über eine längere Schalendauerhaftigkeit, d. h. er bewahrt physikalische Eigenschaften unter längeren, feuchten Bedingungen.

[0080] Im Gegensatz zu Urethan-Elastomeren, die mit anderen Etherpolyolen hergestellt wurden, z. B. Polypropylenglykolether, zeigen Urethan-Elastomere, die mit PTMEG hergestellt wurden, vorzügliche dynamische Eigenschaften wie Stoßkoeffizient (Coefficient of Restitution/COR) und Bashore-Rückprall. Die Polyurethan-Polyurea chemischen Verbindungen, die gebildet werden, wenn PTMEG mit einem Diamin-Härtungsmittel verwendet wird, schaffen gute Wärmebeständigkeit bei erhöhten Temperaturen. Als Ergebnis kann Härtestabilität durch Temperaturen, die Spiel- und Lagerungsbedingungen entsprechen, erreicht werden. Das Polyol,

das in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist im Wesentlichen so, wie unten gezeigt wird:



PTMEG (n = 4 bis 6)

[0081] Die Polyurethanzusammensetzungen der Erfindung werden durch Reaktion eines Prepolymers eines Disocyanats und eines Polyols hergestellt. Das Prepolymer muss einen NCO%-Gehalt zwischen 5,0 und 8,0 Gew.-% des Prepolymers aufweisen. Vorzugsweise beträgt der NCO%-Gehalt ca. 6 Gew.-%.

[0082] In einer Ausführung werden 100 g eines Prepolymers (6% NCO), das wenig freies TDI und PTMEG enthält, mit 13,2 g eines Härtungsmittels, das eine 50/50 Mischung aus Ethacure® 300 und Ethacure® 100 (unter Verwendung einer Stöchiometrie von 95%) bezogen auf das Gewicht ist, kombiniert. Das Prepolymer wird auf 60°C (140°F) in einem Behälter 1, wie in [Fig. 3](#) gezeigt ist, erhitzt. Die Prepolymer- und Härtungsmittelkomponenten werden kombiniert und in einem Mischer 3, wie in [Fig. 3](#) gezeigt ist, gemischt. Die Mischung 5 wird über einen Mischkopf 41 in einen Hohlraum 40 einer ersten Formhälfte 4 gegossen, die auf ca. 43°C (110°F) bis 71°C (160°F) in einem Ofen 72, wie in den [Fig. 3f](#), [Fig. 3g](#) und [Fig. 4](#) gezeigt wird, vorgewärmt wurde. Die Gelier- oder Standzeit dieser Mischung beträgt ca. 20–70 Sekunden.

[0083] In einer bevorzugten Ausführung ist die Formhälfte 4 abtrennbar mit einer zweiten Formhälfte 7 über angepasste Schlüssellochschlitze und Stifte verbunden. Wie in den [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) dargestellt ist, verlaufen die Stifte 30 seitlich von einer Seite der Formhälfte 4 und verbinden die Schlüssellochschlitze 33, die in der zweiten Formhälfte 7 ([Fig. 3c](#) und [Fig. 3d](#)) vorgesehen sind. Der Transport der Formhälften 4 und 7 wird durch eine Förderanlage 47 ausgeführt, wie sie allgemein in [Fig. 3f](#) dargestellt ist. Um das Verfahren zu starten, werden die Formhälften 4 und 7 im Ofen 72 vorgewärmt. Nach dem Erwärmen werden die zusammengefügte Formhälften zu einer Schalenmaterial-Ladestation A befördert. Ein Formentfernungszylinder 45a schiebt die verbundenen Formhälften von der Förderanlage 47 und auf einen Tisch 42, der als X-Y-Tisch bekannt ist. Die beiden Formhälften werden der Reihe nach durch Positionierung unter einem Mischkopf 41, der vom Mischer 3 absteht, mit der Mischung 5 gefüllt. Die Positionierung der Formhälften unter dem stationären Mischkopf 41 wird durch Bewegen des Tisches 42 ausgeführt, auf dem die Formhälften platziert wurden. Der computergeführte X-Y-Tisch 42 wird selektiv unter dem Mischkopf 41 bewegt, nachdem die Formhälften mechanisch auf einem vorgewählten Anfangspunkt auf dem X-Y-Tisch platziert wurden, der durch Leitschienen 45a und 45b, wie in den [Fig. 3g](#) und [Fig. 3h](#) gezeigt, begrenzt ist. Nachdem die Formhälften positioniert wurden, wird Tisch 42 entlang zwei Achsen auf zwei Paaren von rechtwinkligen Schienen bewegt, zuerst die x-y-Tischschienen 43 und dann die x-y-Tischschienen 44, um jeden Formhohlraum 40 unter dem Mischkopf 41 in der Mitte zu platzieren. Sobald die Formhöhlräume 40 gefüllt sind, werden die zusammengefügte Formhälften mechanisch auf ein Förderband 47 mittels Formrückbringzylinder 45b geschoben, so dass die Formhälften zu einer Kern-Ladestation B transportiert werden können.

[0084] Unter Bezugnahme auf die [Fig. 3f](#), [Fig. 3j](#) und [Fig. 3k](#) wird die anfängliche Ausrichtung der Formhöhlräume mit einer Kernladevorrichtung 48 entlang drei Achsen durch die Kombination des Förderbandes 47, der Leitschienen 49, die über jeder seitlichen Kante des Förderbandes 47 angeordnet sind, und einem Endhaltepunkt der Kernladestation 50, der sich im Inneren über das Förderband 47 von einer seitlichen Kante eines Tragerahmens des Förderbandes 51 aus erstreckt, ausgeführt. Die Höhe der Leitschienen 49 und des Endhaltepunkts 50 über dem Förderband 47 ist eingestellt, um die zugehörigen Formhälften effektiv zu verbinden.

[0085] Die Leitschienen 49 sorgen für anfängliche, seitliche Ausrichtung (x-Achsen-Ausrichtung) der Formhälften relativ zur Kernladevorrichtung 48. Für die Funktion des Systems ist es wichtig, dass die Leitschienen 49 so angeordnet sind, dass die zusammengefügte Formhälften zwischen den Leitschienen 49 nicht stecken bleiben.

[0086] Der Endhaltepunkt 50 stoppt die Bewegung der zusammengefügte Formhälften auf dem ständig laufenden Förderband 47 bis die Förderanlage zum Stillstand kommt und sorgt für eine anfängliche Positionierung der Formhälften mit der Kernladevorrichtung 48 entlang einer y-Achse, die entlang der Länge des Förderbandes 47 verläuft. Das Förderband 47 sorgt für die anfängliche Positionierung der Formhälften bei der Kernladevorrichtung 48 entlang einer z- oder vertikalen Achse.

[0087] Anschließend an die anfängliche Positionierung der zusammengefügt Formhälften bei der Kernladevorrichtung **48**, nach ca. 35 Sekunden, wird eine Golfballmitte oder ein gewickelter Kern **6** in den Hohlraum **40** der Formhälfte **4**, die "halb-geliertes" Polyurethan **5** enthält, wie in [Fig. 5](#) gezeigt ist, abgesenkt. Wie hierin verwendet, bedeutet „halb-geliert“ eine ungefähre Verdoppelung der Viskosität der Mischung.

[0088] In Bezug auf dreiteilige Bälle mit gewickelten Kernen wird der gewickelte Kern **6** vor der Platzierung im Hohlraum **40** mit einer auf Polyurethan-Acryl basierenden Schicht besprüht, um die Umwicklungen vor den hohen Temperaturen der Mischung **5**, wie in [Fig. 3n](#) dargestellt ist, zu schützen. Ohne die Polyurethanschicht würden die Umwicklungen denaturieren und an Spannung verlieren, wenn sie den relativ hohen Temperaturen der Mischung **5** unterzogen werden.

[0089] Wie in [Fig. 3n](#) dargestellt ist, besteht die Sprühstation aus einer Förderanlage **80**, auf der Kernhalteanordnungen **81** befestigt sind. Kernhalteanordnungen **81** haben drei stiftartige Finger, die in einem Abstand von ca. 120° voneinander angeordnet sind, um die Kerne **6** zu stützen. Ein Polyurethansprühkopf **82** umhüllt die Kerne **6** mit einer auf Polyurethan-Acryl basierenden Schicht **83**, die bei Raumtemperatur trocknet. Um auf die Einrichtung zum Gießen von Golfbällen zurückzukommen und unter nochmaliger Bezugnahme auf [Fig. 3j](#) und [Fig. 3k](#) wird das Positionieren des Kerns **6** im mit Polyurethan gefüllten Hohlraum **40** mit einem Vakuum-Aufnehmer **52** ausgeführt, der Vakuumdruck verwendet, um den Kern **6** zu "fassen" und zu "halten". Der Vakuum-Aufnehmer **52** ist an der Kernhaltevorrichtung **48** befestigt, die von zwei parallelen Paaren von rechtwinklig orientierten Leitschienen schwebend gehalten wird, von ersten Kernhaltevorrichtungsschienen **52b** und zweiten Kernhaltevorrichtungsschienen **52c**, die ein Bewegen der Kernhaltevorrichtung **48** entlang zwei Achsen ermöglichen. Sobald ein Kern **6** vom Vakuum-Aufnehmer **52** aus einem Kernhaltekanal **52a** gesichert wurde, wird die Kernhaltevorrichtung **48** via Computerführung in eine Position über den Hohlraum **40** bewegt, so dass der Vakuum-Aufnehmer **52** über das exakte halbkugelförmige Zentrum des Hohlraumes **40** angeordnet ist. Wie in [Fig. 3j](#) dargestellt ist, weist der Vakuum-Aufnehmer **52** Öffnungen **53** auf, die in der entsprechenden Größe Buchsen **54** enthalten, um vertikalen Stifte **37**, die aufwärts gerichtet aus der Formhälfte **4** herausragen, ineinander greifend zu verbinden. Das Ineinandergreifen der vertikalen Stifte **37** und Öffnungen **53**/Buchsen **54** sieht eine zweite, endgültige Ausrichtung vor. Der Vakuum-Aufnehmer **52** wird dann abgesenkt, so dass das Zentrum oder der Kern **6** (abhängig davon, ob der Golfball als ein zweiteiliger oder dreiteiliger Ball hergestellt wird) teilweise durch das "halb-gelierte" Polyurethan **5** umschlossen und so angeordnet ist, dass es oder er sich im genauen Zentrum des fertigen Golfballes befinden.

[0090] Wie bereits erwähnt, findet die endgültige Ausrichtung statt, sobald die Stifte **37** und Öffnungen **53**/Buchsen **54** ineinander greifen. Es ist wichtig zu beachten, dass die Kombination der Stifte und Öffnungen nicht allein die Formhälfte **4** an der Verwendungsstelle halten. Die Stifte **37** sind innerhalb der Öffnungen **53** immer frei. Jegliche Bewegungsbeschränkung der Formhälfte **4** wird durch die Kombination der Öffnungen **53** der Kernhaltevorrichtung **48**, der Stifte **37** und des Förderbandes **47**, das eine Kraft auf die Formhälfte **4** ausübt und sie unterstützt, erreicht.

[0091] Wie oben beschrieben ist, wird kurz nachdem die erste geöffnete Formhälfte **4** mit der Polyurethanmischung **5** (ca. zwischen zwölf und zwanzig Sekunden später) gefüllt ist, eine zweite Formhälfte **7** mit derselben Polyurethanmischung **5**, wie in [Fig. 7](#) gezeigt, gefüllt. Nach ca. zehn bis zwanzig Sekunden Kernhaltezeit in der Formhälfte **4** wird die erste Formhälfte **4** mit der zweiten Formhälfte **7**, welche dieselbe Polyurethan-Prepolymerdiamin-Härtungsmittelmischung enthält, zusammengefügt, indem die erste Formhälfte **4** gewendet wird, wie in den [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) dargestellt ist.

[0092] Unter nunmehriger Bezugnahme auf [Fig. 3j](#) weist eine Formhaltevorrichtung **55**, die in Form einer zweizackigen Gabel ausgebildet ist, wie in [Fig. 3i](#) gezeigt wird, Zacken **56** auf, die in einem Abstand angeordnet sind, die dem Längenmaß der Formhälften entsprechen. Die Formhaltevorrichtung **55** ist von der Kernhaltevorrichtung **48** unabhängig und wird von einem Rahmen schwebend gehalten, der an den zwei parallelen Schienenpaaren befestigt ist, an ersten Formhaltevorrichtungsschienen **57** und zweiten Formhaltevorrichtungsschienen **52e**, die rechtwinklig orientiert sind, um ein Bewegen des Formhalters entlang zwei Achsen ermöglichen. Die Zacken **56** der Formhaltevorrichtung **55** weisen drehbare Formgreifer **59** auf, die an Distalenden der Zacken angeordnet sind und zwar so, dass die Formgreifer **59** nach Innen zeigen. Die Formgreifer **59** sind so konstruiert, dass sie abtrennbar an den Formhälften befestigt sind.

[0093] Kurz nachdem die Kernhaltevorrichtung **48** den Kern **6** freigegeben hat, vorzugsweise innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde später, wird die Formhaltevorrichtung **55** abgesenkt, um eine Verbindung der Formgreifer **59** mit der Formhälfte **4** zu ermöglichen.

[0094] Nach der Verbindung wird die Formhaltevorrichtung **55** angehoben, wobei die erste Formhälfte **4** von der zweiten Formhälfte **7** losgelöst wird. Zu diesem Zeitpunkt ist die zweite Formhälfte **7** immer noch unbewegt, da ihre Bewegung vom Endhaltepunkt **50** gestoppt wird.

[0095] Nachdem die Formhälfte **4** um eine vorbestimmte Höhe angehoben wurde, werden die Formgreifer **59** um ca. 180° gedreht, so dass der Kern **6** über dem Förderband **47** schwebend gehalten wird. Die Formhaltevorrichtung **55** wird dann entlang den rechtwinkligen Schienen **57** und **58** bewegt, bis die Formhälfte **4** über der zweiten Formhälfte **7** ausgerichtet ist. Die Formhaltevorrichtung **55** wird dann abgesenkt, bis die Stifte **37** der ersten Formhälfte **4** passend mit der zweiten Formhälfte **7** durch die Öffnungen **60** verbunden sind. Auf die anfängliche Ausrichtung der Formhälfte **4** mit der zweiten Formhälfte **7** durch die Formhaltevorrichtung **55** folgt die endgültige Ausrichtung der Formhälften, wenn die Stifte **37** und Öffnungen **60** ineinander greifen. Somit haben die Stifte **37** zwei Funktionen: 1) endgültige Ausrichtung des Kerns **6** mit dem Hohlraum **40** und 2) endgültige Ausrichtung der Formhälften.

[0096] Um das Zusammenhalten der Formhälften sicherzustellen, sind unter Bezugnahme auf [Fig. 3c](#) und [Fig. 3d](#) seitliche Öffnungen **34**, die sich an den gegenüberliegenden Enden der zweiten Formhälfte **7** öffnen, so angeordnet, dass sie zu den Öffnungen **60** rechtwinklig sind und diese kreuzen. Innerhalb der seitlichen Öffnungen **34** sind Keile **35** ([Fig. 3d](#) und [Fig. 3e](#)) lose angebracht, die eine entsprechende Größe aufweisen, um verschiebbar die Wände der seitlichen Öffnungen **34** zu verbinden. Die seitlichen Öffnungen **34** öffnen sich an den Kanten der zweiten Formhälfte **7**, welche gegenüber den seitlichen Kanten der Förderanlage **47** angeordnet ist, um eine Manipulation der Keile **35** zu ermöglichen.

[0097] Wie in [Fig. 3b](#) gezeigt ist, weisen die Stifte **37** Schlitz **38** auf, die darin vorgesehen sind und sich nach den seitlichen Öffnungen **34** ausrichten, sobald die Stifte **37** und die Öffnungen **60** ineinander greifen. Nachdem die erste Formhälfte **4** mit der zweiten Formhälfte **7** in Kontakt gebracht wurde, übt ein Hydraulikzylinder **61** Druck auf eine Bodenfläche der Formhälfte **4** aus, um die Formhälfte **4** an der zweiten Formhälfte **7** ([Fig. 3i](#)) zu sichern. Gleichzeitig mit der Bewegung des Hydraulikzylinders **61** schlagen Keiltreiber **62**, die über einer seitlichen Kante der Förderanlage **47** angeordnet sind, intermittierend Keile **35** in die Schlitz **38**, bis die Formhälften fest zusammengefügt sind.

[0098] Nach ca. vier Minuten Erwärmen und drei Minuten Kühlen wird der Golfball aus der Form genommen, und man lässt ihn bei Raumtemperatur 8–16 Stunden nachträglich aushärten, [Fig. 9](#) und [Fig. 10](#). Um die geformten Golfbälle zu erwärmen, werden die zusammengefügt Golfbälle unter Bezugnahme auf [Fig. 3f](#) auf der Förderanlage **47** zu einem Heizwerk C transportiert, wo die Golfbälle ca. vier Minuten lang in einem Heizofen **63** erwärmt werden. Als nächstes werden die zusammengefügt Formhälften an eine Kante via Drehrampe **64** gedreht, die eine Drehung der verbundenen Formhälften bewirkt, wenn die Förderanlage **47** die Formhälften in die Rampe **64** hinein befördert. Die Formhälften, die nun nach dem Boden der Formhälften gegenüber der seitlichen Kanten der Förderanlage **47** orientiert sind, werden zu einer Kühlstation D transportiert, wo die zusammengefügt Formhälften durch eine Kühlhaube **65** befördert werden, die Sprühdüsen **66** enthält, die zwangsläufig Kühlwasser **67** zu den Böden der Formhälften **4** und **7** bringen, wie in [Fig. 3m](#) gezeigt ist.

[0099] Um die zusammengefügt Formhälften zu trennen, werden die Formhälften unter nochmaliger Bezugnahme auf [Fig. 3f](#) zu einer Formtrennstation E befördert. Eine gegenläufige Drehrampe **68a** dreht die zusammengefügt Formhälften auf den Boden der ersten Formhälfte **4**. Um die Bewegung der zusammengefügt Formhälften bei Station E zu stoppen, kollidiert einer der seitlichen Stifte **37** mit dem Trennhaltepunkt **68**. Die Schlitz **39**, die in den gegenüberliegenden Enden der Formhälfte **4** vorgesehen sind, greifen durch eine Formhaltegabel **70**, deren Zacken eine entsprechende Größe aufweisen, um die Schlitz zu verbinden, ineinander. Nachdem die Formhälfte **4** durch die Formhaltegabel **70** gesichert wurde, werden Formtrennstifte **71** zwangsläufig in seitliche Öffnungen **34** der zweiten Formhälfte **7** eingeführt, so dass die Keile aus der Verbindung mit den Stiften **37** bewegt werden. Nach der Trennung der Keile **35**, werden die Trennstifte **71**, während sie sich noch in den seitlichen Öffnungen **34** befinden, um eine Achse parallel zu den Stiften **71** gedreht, um die zweite Formhälfte **7** von der ersten Formhälfte **4** zu entfernen. Die zweite Formhälfte **7** wird um 180° auf ihrer Grundfläche gedreht.

[0100] Um die Formhälften für eine weitere Verwendung vorzubereiten, kann ein Formtrennmittel, mit dem die Hohlräume **40** vor der Verwendung der Formhälften beschichtet wurden, gegebenenfalls wieder verwendet werden, falls erforderlich, vor dem Transport der Formhälften zurück zum Heizofen **72** für ein weiteres Durchlaufen des Verfahrens zum Gießen von Golfbällen, wie oben beschrieben ist.

[0101] Die Entfernung des fertigen Golfballs aus der Form wird durch ein Formtrennmittel unterstützt. Das

Formtrennmittel kann jede Substanz, z. B. Mineralöl, sein, welche die Adhäsion der Polyurethan-Schalenzusammensetzung mit dem Formhohlraum abschwächen kann. Es versteht sich von selbst, dass das Formtrennmittel nicht Teil der Erfindung ist und lediglich aus Gründen der Gründlichkeit und Klarheit beschrieben ist.

[0102] Falls gewünscht, können andere Bestandteile, wie Farbstoffe, der Mischung zugegeben werden. Zum Beispiel kann eine Farbstoff-Zugabe **2a**, die 0,25–5 Gew.-% der gesamten Polyurethan-Prepolymer/Härtungsmittel-Mischung umfasst, mittels einem dritten Strom dem Mischkopf zum Zeitpunkt der Zugabe des Prepolymers und des Diaminhärtungsmittels zugegeben werden, um die gewünschte Farbe zu erzeugen. In einer bevorzugten Ausführung besteht der Farbstoff aus 65% TiO_2 und 35% Trägersubstanz (üblicherweise ein Polyol, mit oder ohne Toner) bezogen auf das Gewicht. Der Farbstoff kann, oder auch nicht, andere Additive enthalten, einschließlich einem UV-Stabilisierungspaket, optischer Aufheller etc.

[0103] In einer anderen Ausführung kann der Farbstoff zum Härtungsmittel vor dem Mischkopf zugegeben werden.

[0104] Um einen Golfball gemäß der Erfindung in einer bevorzugten Ausführung herzustellen, werden 100 PPHR eines Prepolymers (wenig freies TDI @ 6% NCO und PTMG) auf 60°C (140°F) im Behälter **1** erwärmt, wie in [Fig. 3](#) dargestellt ist. 13,2 PPHR eines Härtungsmittels, das Ethacure® 100 und Ethacure® 300 in einem Verhältnis von 50 : 50 umfasst, werden in einem zweiten Behälter **2** bei Raumtemperatur gehalten. Die Inhalte der Behälter **1** und **2** werden in einem Mischer **3** zusammen mit 2,3 PPHR Farbstoff **2a** aus einem dritten Behälter, wie in [Fig. 3](#) dargestellt ist, gemischt. Die Mischung **5** wird in einen halbkugelförmigen Hohlraum der ersten geöffneten Formhälfte **4**, die einen Durchmesser von ca. 4,27 cm (1,68") aufweist, gegossen. Nach ca. 35 Sekunden wird ein Golfballkern **6** in die Formhälfte **4**, welche das "halb-gelierte" Polyurethan **5** enthält, wie in [Fig. 5](#) dargestellt ist, abgesenkt.

[0105] Wie in [Fig. 11](#) dargestellt ist, besteht der Golfball aus einer Polyurethanschale **5a** und einem Kern **6**. Der Kern **6** weist vorzugsweise einen Durchmesser von ca. 3,86 cm (1,52") bis ca. 4,11 cm (1,62") und vorzugsweise 4,01 cm (1,58") auf und besteht aus einem festen Kern, um einen zweiteiligen Ball zu ergeben, oder einem gewickelten Kern mit einem Zentrum **6a** und einer Fadenumwicklungsschicht **6b**, um einen dreiteiligen Ball zu ergeben. Der zweiteilige Ball umfasst einen festen Kern, der aus hochcisoidem Polybutadiengummi hergestellt ist. „Hochcisoid“, wie hierin verwendet wird, bedeutet Polybutadiengummi mit einem Cis-Gehalt von ca. 90% oder höher. Der Kern **6** mit demselben Durchmesser, wie oben erwähnt auf, ergibt auch, wenn er aus einem festen Zentrum **6a** mit einer festen äußeren Kernschicht **6b** besteht, wobei beide aus hochcisoidem Polybutadiengummi hergestellt sind, einen festen dreiteiligen Ball.

[0106] Der gewickelte, dreiteilige Ball besteht aus einem festen oder flüssigen Zentrum. Das feste Zentrum weist einen Durchmesser von ca. 3,56 cm (1,40") bis ca. 3,89 cm (1,53") und vorzugsweise 3,61 cm (1,42") auf und besteht aus 100 PPHR hochcisoiden Polybutadiengummi, 20 PPHR Zinkacrylatsalz, 24,5 PPHR Bariumsulfat, 6 PPHR Zinkoxid, 3 PPHR Zinkstearat und 2,1 PPHR 1,1-Di-(tert.-Butylperoxy)-3,3,5-Trimethylcyclohexan (40% aktiv). Das flüssige Zentrum umfasst einen kugelförmigen Sack aus Gummi mit einer Flüssigkeit im Inneren und hat einen äußeren Durchmesser von ca. 2,54 cm (1,00") bis ca. 3,51 cm (1,38") und vorzugsweise ca. 2,87 cm (1,13").

[0107] Die Fadenumwicklungsschicht enthält schwefelgehärteten Polyisoprenogummi mit einer Fadendicke von vorzugsweise 0,03 cm (0,012") bis ca. 0,08 cm (0,032") und vorzugsweise ca. 0,04 cm (0,017") und einer Breite im Bereich von 0,08 cm (1/32") bis ca. 0,24 cm (3/32") und vorzugsweise ca. 0,2 cm (5/64"), so dass die Dicke der Fadenschicht im Bereich von ca. 0,13 cm (0,05") bis 0,79 cm (0,31") liegt. Der gewickelte Kern, der eine Kombination des Zentrums und der Fadenumwicklungen ist, weist einen Durchmesser im Bereich von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62") und vorzugsweise ca. 4,01 cm (1,58") auf.

[0108] Der feste, dreiteilige Ball umfasst ein festes Zentrum mit einem Durchmesser von ca. 3,00 cm (1,18") bis 3,51 cm (1,38") und vorzugsweise 3,12 cm (1,23") auf, so dass die äußere Kernschichtdicke im Bereich von 0,18 cm (0,07") bis ca. 0,56 cm (0,22") liegt. Der feste, doppelte Kern ist die Kombination des festen Zentrums und des festen äußeren Kerns und weist einen Durchmesser im Bereich von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62") und vorzugsweise ca. 4,01 cm (1,58") auf.

[0109] Kurz nachdem die erste geöffnete Formhälfte **4** mit der Polyurethanmischung **5** gefüllt ist, wird eine zweiter halbkugelförmiger Hohlraum, der sich in der geöffneten Formhälfte **7** befindet, mit der Polyurethanmischung **5** gefüllt, wie in [Fig. 7](#) dargestellt ist. Die zweite Formhälfte **7** hat ebenfalls einen Durchmesser von ca. 4,27 cm (1,68").

[0110] Nach ca. 20–30 Sekunden wird die erste Formhälfte **4** mit der zweiten Formhälfte **7**, welche dieselbe Polyurethanmischung **5** wie die erste Formhälfte enthält, zusammengefügt, indem die erste Formhälfte **4** gewendet wird, wie in den [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) dargestellt ist. Die Kombination der Polyurethanmischung **5** in jeder der Formhälften bildet die Golfballschale **5a**. Nach ca. vier Minuten Erwärmen und drei Minuten Kühlen wird der Golfball aus der Form entfernt, und man lässt ihn bei Raumtemperatur 8–16 Stunden nachträglich aushärten, [Fig. 9](#) und [Fig. 10](#).

[0111] Um die gewünschten Resultate zu erreichen, sollten die Reaktanten zur Reaktion gebracht werden, um eine Stöchiometrie zwischen ca. 85–105% und vorzugsweise 95% zu erhalten. In Bezug auf den NCO%-Gehalt sollte jedes Prepolymer, das verwendet wird, einen NCO%-Gehalt zwischen ca. 5,0–8,0 Gew.-% des Prepolymers und vorzugsweise ca. 6 Gew.-% haben. Systeme, die TDI, IPDI (Isophorondiisocyanat) oder MDI als das Diisocyanat und einen Etherträger verwenden, sind alle Wahlmöglichkeiten für das Polyurethan-Prepolymer. Das ausgewählte Polyol sollte ein Molekulargewicht zwischen ca. 650–3000 und vorzugsweise zwischen 850–2000 aufweisen. Je größer das Molekulargewicht ist, desto weicher und mehr flexibel wird das Polyurethan. In der bevorzugten Ausführung wird PTMEG mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 verwendet, um die gewünschten Bashore Rückprall- und Biegemodulfunktionseigenschaften zu erhalten.

[0112] Das Härtungsmittel sollte eine Mischung aus einem langsam reagierenden und einem schnell reagierenden Diamin sein. In einer bevorzugten Ausführung werden das langsam reagierende Dimethylthio-2,4-Toluendiamin, das unter dem Handelsnamen Ethacure 300 von der Albermarle Corporation verkauft wird, und das schnell reagierende Diethyl-2,4-Toluendiamin, das unter dem Handelsnamen Ethacure 100 von der Albermarle Corporation verkauft wird, in einem Verhältnis zwischen ca. 40 : 60–80 : 20 kombiniert. Polyurethane mit wünschenswerten physikalischen Eigenschaften wurden unter Anwendung der folgenden Ethacure 300/Ethacure 100 Mischverhältnisse bzw. der folgenden äquivalenten Gewichtsverhältnisse erreicht: 40 : 60 bei 95,76; 50 : 50 bei 97,47; 60 : 40 bei 99,24; 70 : 30 bei 101,00 und 80 : 20 bei 102,97.

[0113] Wie vorher schon erläutert wurde, ist es wichtig, dass eine Mischung verwendet wird, um die Notwendigkeit eines Katalysators zu beseitigen. Es wurde herausgefunden, dass die Kombination von Ethacure 100, welches keine Thio-Gruppen hat, mit Ethacure 300, im Stande ist, die Reaktion ohne der Notwendigkeit eines Katalysators auszuführen, während dennoch gute Gelierungszeiten (eine Topfzeit von ca. 55–70 Sekunden) erreicht werden. Auf Grund des Fehlens der Thio-Gruppen findet eine sterische Hinderung nicht statt. Jedoch wenn Ethacure 100 allein verwendet wird, reagiert es schnell und schafft daher nicht die gewünschte Kontrolle über die Reaktionszeit. Dagegen reagiert Ethacure 300 infolge der sterischen Hinderung viel langsamer als Ethacure 100 und macht den unerwünschten Katalysator erforderlich.

[0114] Falls eine „Raumaushärtungs“-Formulierung gewünscht ist, sind Katalysatoren, wie Dabco 33 LV von Air Products, nicht geeignet, da sie für exponential exotherme Reaktionen sorgen. Sobald ein Katalysator in ein Urethansystem eingeführt wird, ist es, mit nur wenigen Ausnahmen, schwierig und von einem geschäftlich zweckmäßigen Standpunkt aus unmöglich, eine gewünschte lineare exotherme Reaktion zu erhalten. Ohne im Stande zu sein, den Temperaturverlauf der Reaktion zu steuern, ist es schwierig, die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erzielen, da die physikalischen Eigenschaften temperaturempfindlich sind. Die Härtungsmittelmischung des vorliegenden, auf TDI basierenden Systems schafft die gewünschte exotherme Reaktion, so dass die gewünschten physikalischen Eigenschaften des Endprodukts erreicht werden können.

[0115] Es wurde herausgefunden, dass eine Mischung dieser beiden Härtungsmittel ermöglicht, die Reaktionszeit zu steuern. Durch Variieren der Mischung, kann die Geschwindigkeit der Reaktion gesteuert werden, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Mit einem Katalysator kann die Geschwindigkeit der Reaktion nicht einfach gesteuert werden, was letztendlich zu unerwünschten physikalischen Eigenschaften führt.

[0116] Ein weiterer überraschender Vorteil des neuen Systems unter Anwendung der Ethacure 300/100-Mischung ist das Wegfallen einer Nachhärtung ohne die Vorteile einer Nachhärtungszeit zu verlieren. Bei vielen Systemen nach dem Stand der Technik geht die Komprimierung verloren, wenn eine „Hochtemperatur“-Nachhärtungszeit eingeführt wird. Beim System der vorliegenden Erfindung können gute Komprimierungszahlen ohne einer „Hochtemperatur“-Nachhärtungszeit erreicht werden. Weiters kann das Aushärten bei Raumtemperatur, d. h. 22°C (72°F) ausgeführt werden.

[0117] Ein noch weiterer überraschender Vorteil der bevorzugten Härtungsmittelmischung ist die Flexibilität bei Formelkonzentrationen, welche das neue System schafft. Um die resultierenden Eigenschaften zu verändern, müssen lediglich die Konzentrationen der Reaktanten geändert werden. Zum Beispiel wurden Härtewerte von 50 D–65 D durch Änderung des Molekulargewichts der Polyolkomponente (PTMEG in der bevorzugten

Ausführung), des NCO%-Gehalts und/oder der Stöchiometrie der Reaktion erreicht. Sogar wenn die Reaktantenkonzentrationen geändert werden, um verschiedene Härtegrade zu erreichen, können gute physikalische Eigenschaften innerhalb eines Bereiches von Änderungen erreicht werden.

[0118] Ein noch weiterer Vorteil, wie in der Golfballherstellungsindustrie wohl bekannt ist, liegt darin, dass das Verhältnis des Polymers zum Härtungsmittel auch toleranter als bei anderen bekannten Systemen ist. Im Gegensatz dazu verlangt beispielsweise das System, welches im '673 Patent offenbart wurde, vom Verhältnis, mehr „exakt“ zu sein, um das gewünschte Polymer zu erzeugen.

[0119] Die folgenden Beispiele sind vorgesehen, um die Aspekte der Erfindung zu veranschaulichen und weiters zu erklären. Diese Beispiele werden zum Zwecke der Veranschaulichung gegeben und schränken den Rahmen der Erfindung nicht ein.

BEISPIEL 1

[0120] Ein 6% wenig freies TDI-PTMEG-Polyurethan-Prepolymer wurde auf 60°C (140°F) erwärmt und mit einer 50/50 Mischung aus Ethacure 300 und Ethacure 100 bezogen auf das Gewicht gemischt. Die Härtungsmittelmischung wurde vor dem Mischen bei Raumtemperatur gehalten. Die exotherme Reaktion erreichte zwischen 71°C (160°F)–77°C (170°F) mit einer Gelierungszeit von ca. 65 Sekunden. Die Mischung wurde zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur ausgehärtet.

[0121] Beim Testen auf Härte mit einem Shore D Durometer, hergestellt von Shore Instrument und Mfg. Co. Inc., zeigte die Zusammensetzung eine Shore D Härte von 51,0, als sie unter Anwendung des ASTM-Verfahrens D-2240-91 „Eindruckhärte von Gummi und Kunststoff mit einem Durometer“ gemessen wurde. Ein Bashore-Rückprallwert von 51% wurde in Übereinstimmung mit ASTM 2632 mit einem Shore Resiliometer, das ebenfalls von Shore Instrument und Mfg. Co. Inc. hergestellt wurde, erhalten.

[0122] Festigkeitsdaten wurden unter Anwendung von ASTM D412 erstellt. Die Zusammensetzung erzeugte eine Bruchspannung von $4,4 \cdot 10^6$ kg/m² (6269 psi), einen Young-Modul-Wert von $3,6 \cdot 10^6$ kg/m² (5166 psi), einen Belastungswert bei 100% von $1,3 \cdot 10^6$ kg/m² (1909 psi) und einen Dehnungswert von 400–450% unter Verwendung von ASTM D412. Die Bruchdehnung ist ein Maß für die Elastizität eines Materials bis zu seiner Bruchgrenze unter einer bestimmten Last. Diese Art von Festigkeitsdaten wird erhalten, weil sie mit den endgültigen Leistungseigenschaften der Polyurethanschale, wie Schnittfestigkeit und Scherwiderstand, korreliert werden kann.

[0123] Die Zusammensetzung zeigte ein Biegemodul von $11,7 \cdot 10^6$ kg/m² (16.650 psi), der in den gewünschten Bereich von $10,5 \cdot 10^6$ kg/m²– $21,1 \cdot 10^6$ kg/m² (15.000–30.000 psi) unter Anwendung des ASTM-Verfahrens D-790 fällt. In Bezug auf die Polyurethansystem-Ausführungen der vorliegenden Erfindung wird der Biegemodul wie die Shore D Härte erhöht.

[0124] Die endgültigen physikalischen Parameter, die getestet wurden, beziehen sich auf Reißfestigkeitsdaten, die in Übereinstimmung mit ASTM D624, Die C ("Graves Tear") erhalten wurden. Die Zusammensetzung erzeugte einen maximalen Belastungswert von $3,6 \cdot 10^6$ Pa (512 lbf./in²) (die Last, bei der die Materialproben zu reißen begannen). Die Energie zum Erreichen der Elastizitätsgrenze betrug $1,7 \cdot 10^5$ Pa (24,8 lbf./in²) und die Energie bis zur maximalen Dehnung betrug $1,2 \cdot 10^5$ Pa (18,0 lbf./in²).

[0125] Die vorhergehenden Testergebnisse zeigen, dass ein Polyurethanmaterial mit vorzüglicher Verarbeitbarkeit erhalten werden kann, das „hohe“ Dehnung, Bruchfestigkeit und Reißfestigkeit aufweist. Wenn dieses Material für einen Golfball verwendet wird, werden diese physikalischen Eigenschaften auf das Golfballschalenmaterial übertragen, welches vorzügliche Schnitt-, Abnutzungs- und Scherfestigkeit gegenüber Ionomeren und Balata aufzeigt, wenn es an harten Objekten, wie der gerillten Schlagfläche eines metallischen Golfschlägerkopfes, stecken bleibt.

[0126] Zusätzlich zum Testen der physikalischen Parameter wurde die Polyurethanmischung (wenig freies TDI-Prepolymer, gemischt mit einer 50/50 Mischung aus Ethacure 300/Ethacure 100) zwei verschiedenen Nachhärtungsumgebungen unterzogen, um die Effekte der Nachhärtungszeit auf die physikalischen Eigenschaften des Polyurethanendproduktes zu ermitteln. Ein Teil der Mischung wurde bei 40,5°C (105°F) ("Ofenhärtungstemperatur") ca. zehn Stunden lang ausgehärtet. Die Mischung ließ man anschließend ca. zwei Wochen lang vor dem Testen auf physikalische Eigenschaften auskühlen. Dieselbe Mischung wurde bei 104,4°C (220°F) („verlängertes Aushärten“) nochmals ca. zehn Stunden lang ausgehärtet, und man ließ sie anschlie-

ßend ca. zwei Wochen lang vor dem Testen auf physikalische Eigenschaften auskühlen.

[0127] [Fig. 1](#) zeigt die DSC-Ergebnisse des „Ofenaushärtungstests“ und [Fig. 2](#) die Ergebnisse der „verlängerten Aushärtungstests“. Wie aus den Testergebnissen klar hervorgeht, waren die DSC-Kurven unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Testgerätes und des Testverfahrens sehr ähnlich.

[0128] Als die Polyurethanprodukte auf physikalische Eigenschaften getestet wurden, zeigten die Produkte ähnliche physikalische Eigenschaften. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Polyurethan, das mit der Härtungsmittelmischung hergestellt wurde, ohne der Notwendigkeit einer „Hochtemperatur“-Nachhärtungszeit oder einer „verlängerten Härtungszeit“, während der physikalische Eigenschaften eines Golfballes verloren gehen können aufgrund der Beanspruchung der anderen Golfballbestandteile wie z. B. Umwicklungen und Kern durch hohe Temperaturen über längere Zeiträume, ausgehärtet werden kann. Durch Anwendung der Härtungsmittelmischung der Erfindung mit der Beseitigung einer „Hochtemperatur“-Nachhärtungszeit können physikalische Eigenschaften wie Ausgangsgeschwindigkeit und Komprimierung beibehalten werden, während eine „vollständige Reaktion“ der Polyurethan-Reaktionsbestandteile erreicht wird.

BEISPIELE 2–4

[0129] Zusätzliche Tests wurden unter Anwendung derselben wenig freien TDI Prepolymere mit geänderten Mischverhältnissen von Ethacure 300/Ethacure 100 durchgeführt. In jedem Test wurde das Prepolymer auf 60°C (140°F) erwärmt und die Härtungsmittelmischung wurde vor dem Mischen bei Raumtemperatur gehalten. Die Tests wurden ausgeführt, um die Mischungseffekte auf die Gelierungszeit und die exotherme Reaktion zu ermitteln.

[0130] Bei einem Mischverhältnis von 60 : 40 (E100 zu E300) wurde eine Gelierungszeit von 55–60 Sekunden erreicht. Die exotherme Reaktion erreichte 62,7°C (145°F). Ein 70 : 30 Mischverhältnis erzeugte eine Gelierungszeit von ca. 50 Sekunden und eine exotherme Reaktion, die 68,8°C (156°F) erreichte. Zuletzt erzeugte ein 80 : 20 Mischverhältnis eine Gelierungszeit von ca. 45 Sekunden und eine exotherme Reaktion, die 73,8°C (165°F) erreichte. Bei allen Polyurethanendprodukten dieser Tests wurde festgestellt, dass sie ähnliche physikalische Eigenschaften haben wie jene aus Polyurethan, das unter Anwendung des 50 : 50 Verhältnisses der Härtungsmittelmischung erzeugt wurde.

[0131] Diese Testergebnisse belegen endgültig die Verarbeitungsvorteile der Härtungsmittelmischung und die große Bandbreite von Mischungsverhältnissen, die verwendet werden kann, um die gewünschten Polyurethanendprodukte herzustellen. Abhängig von der Zeit, die benötigt wird, um eine bestimmte Anzahl von Golfballformen mit einer einzigen Charge der Polyurethan-Prepolymere Mischung zu füllen, kann eine Härtungsmittelmischung ausgewählt werden, welche den Geschwindigkeitserfordernissen des Golfballherstellungsverfahrens angepasst werden kann, ohne irgendeinen nennenswerten Effekt auf die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes zu haben.

[0132] Wie anhand der vorhergehenden Beispiele gezeigt wurde, gibt es eine große Flexibilität, die einem Urethan-Elastomer-System verliehen werden kann. Das Verhältnis der Härtungsmittelmischung kann modifiziert werden, um die Geschwindigkeit der Reaktion zu verändern, um an die Bedürfnisse in der Praxis angepasst zu werden, während der Diisocyanat-NCO%-Gehalt variiert werden kann, um verschiedene physikalische Eigenschaften zu erreichen. Kein anderes, Golfball-spezifisches Urethan-Elastomer-System ist den Erfindern bekannt, das solche Flexibilität schafft.

Patentansprüche

1. Golfball, welcher aufweist:

einen Kern mit einem Durchmesser von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62"), der ein flüssiges Zentrum und Fadenumwicklungen und eine Schale umfasst, die ein Reaktionsprodukt aus zumindest

(a) einem Polyurethanprepolymer, gewonnen aus

(1) einer Zusammensetzung, wobei ein Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist, und

(2) einem Polyol; und

(b) einem Härtungsmittel, das

(1) ein sterisch und/oder elektronisch gehindertes Diamin und

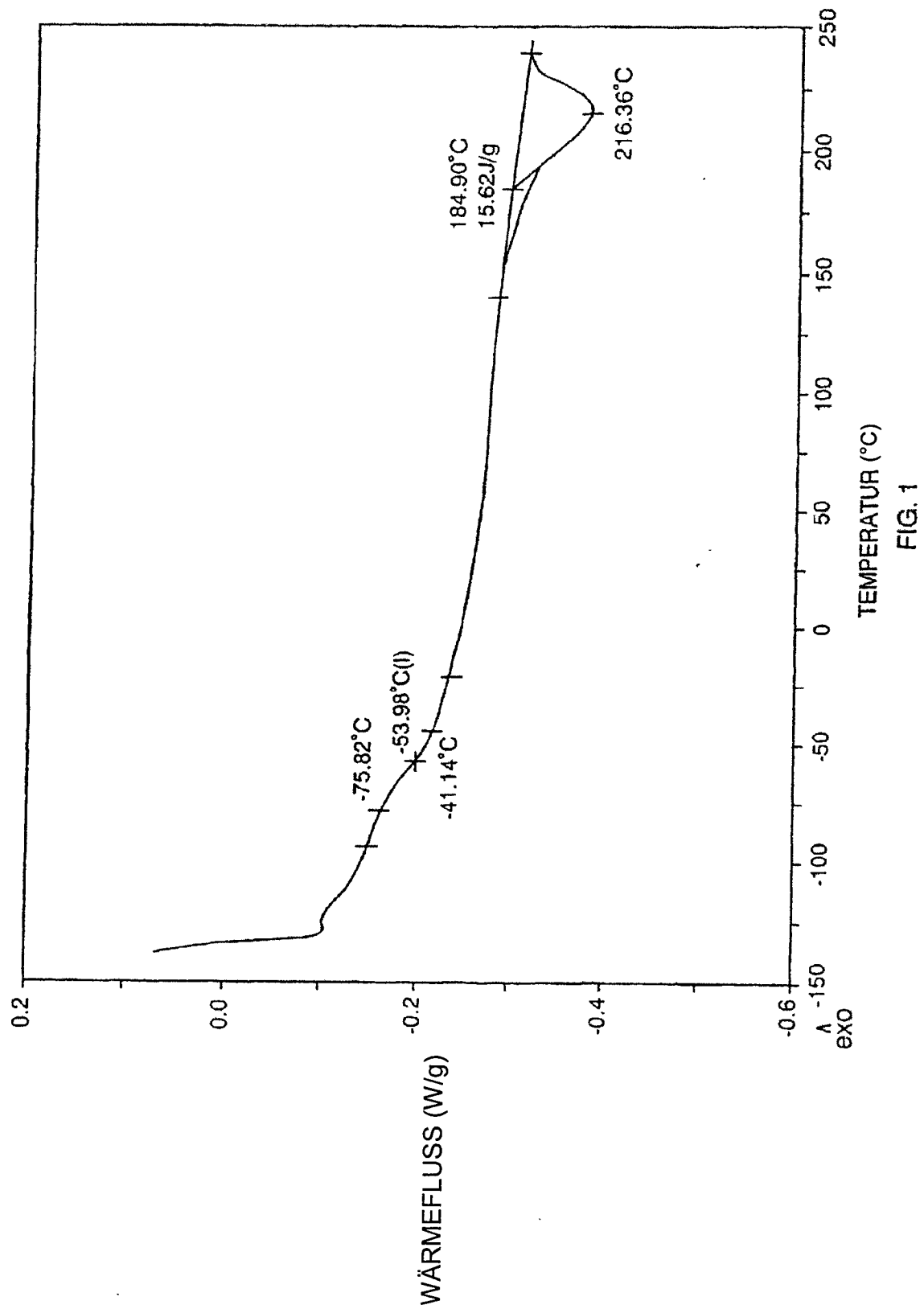
(2) ein ungehindertes Diamin enthält,

ist.

2. Golfball nach Anspruch 1, wobei das flüssige Zentrum einen Durchmesser von ca. 2,54 cm (1,00") bis 3,51 cm (1,38") aufweist.
3. Golfball nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Fadenumwicklungen aus mit Schwefel gehärtetem Polyisopren Gummi bestehen.
4. Golfball, welcher aufweist:
einen festen, einstückigen Kern mit einem Durchmesser von ca. 3,86 cm (1,52") bis 4,11 cm (1,62") und
eine Schale, die ein Redaktionsprodukt aus zumindest
(a) einem Polyurethanprepolymer, gewonnen aus
(1) einer Zusammensetzung, wobei ein Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist, und
(2) einem Polyol; und
(b) einem Härtungsmittel, das
(1) ein sterisch und/oder elektronisch gehindertes Diamin und
(2) ein ungehindertes Diamin enthält,
ist.
5. Golfball nach Anspruch 4, wobei der Kern aus hochcisoidem Polybutadiengummi besteht.
6. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyol ein Etherglykol ist.
7. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polyol ein Polytetramethylenglykol ist.
8. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das sterisch und/oder elektronisch gehinderte Diamin Dimethylthio-2,4-Toluendiamin enthält.
9. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das ungehinderte Diamin Diethyl-2,4-Toluendiamin enthält.
10. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Härtungsmittel ein sterisch und/oder elektronisch gehindertes Diamin mit Diethyl-2,4-Toluendiamin enthält.
11. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Härtungsmittel Dimethylthio-2,4-Toluendiamin und ein ungehindertes Diamin enthält.
12. Golfball nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Härtungsmittel eine Mischung aus Dimethylthio-2,4-Toluendiamin und Diethyl-2,4-Toluendiamin enthält.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



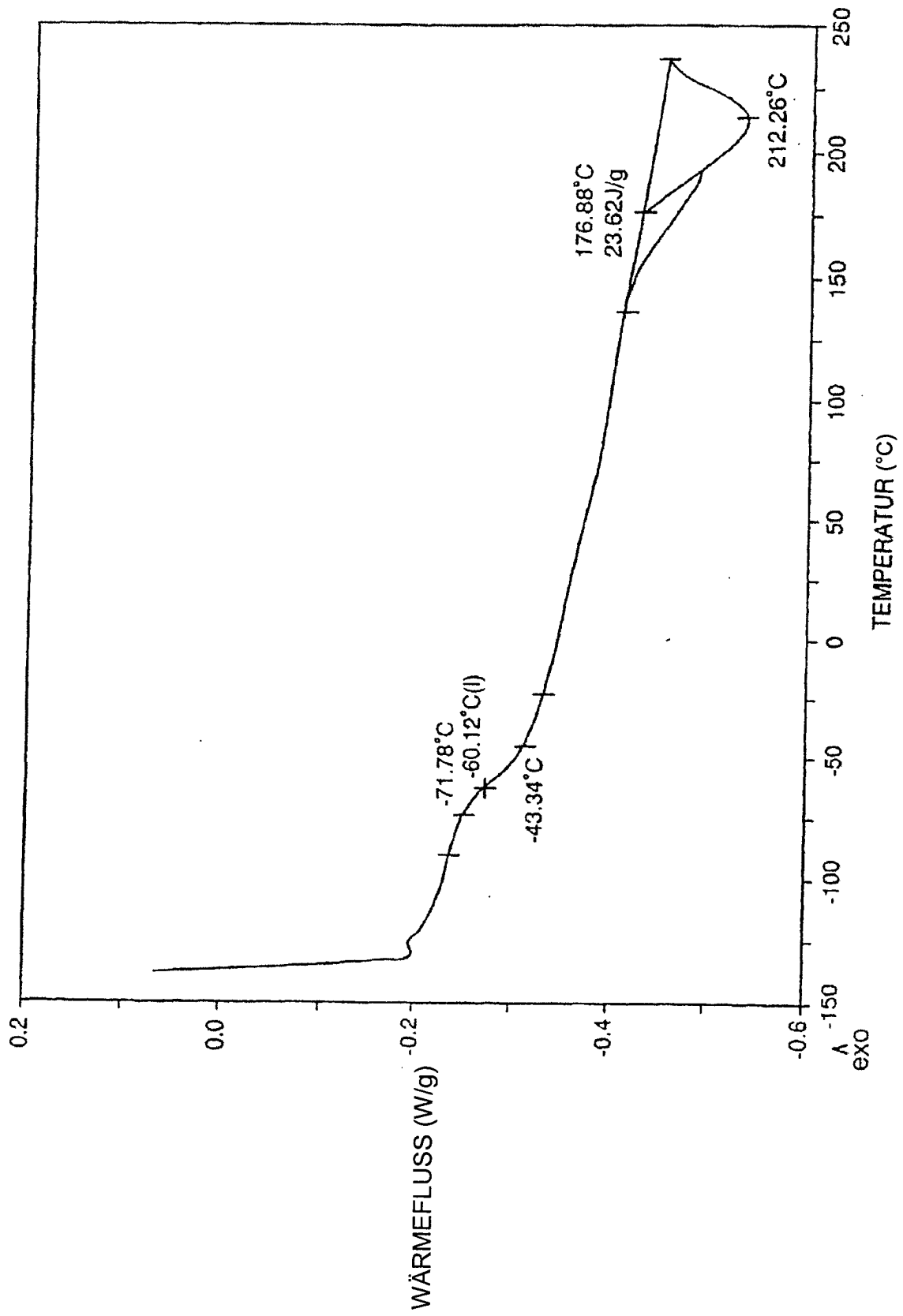


FIG. 2

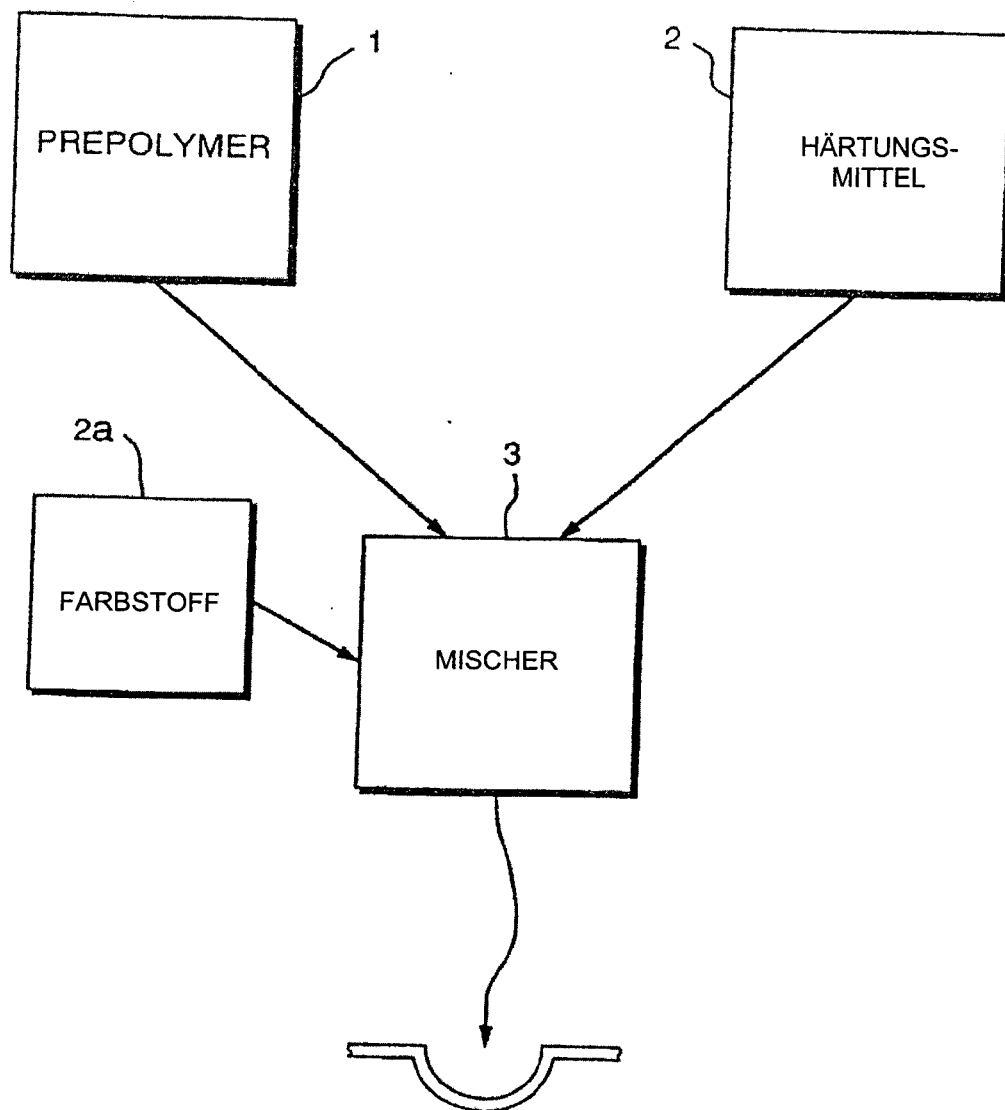
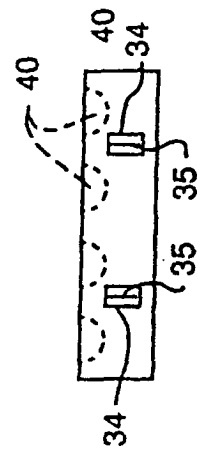
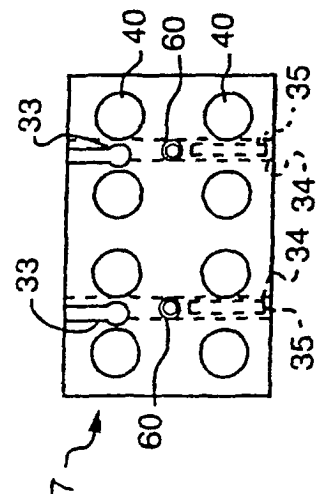
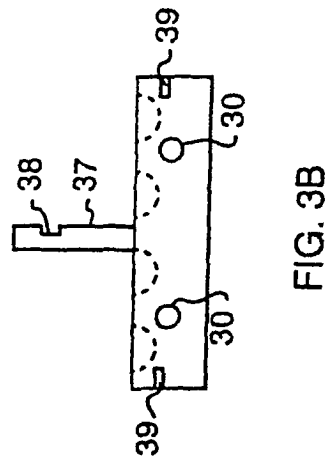
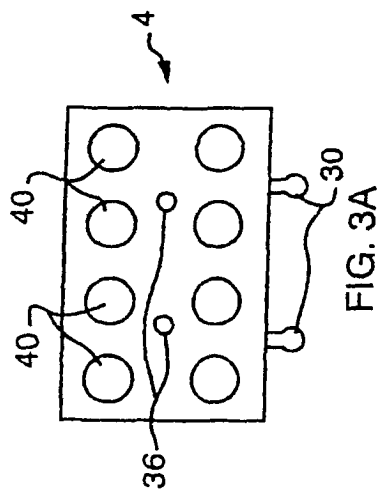


FIG. 3



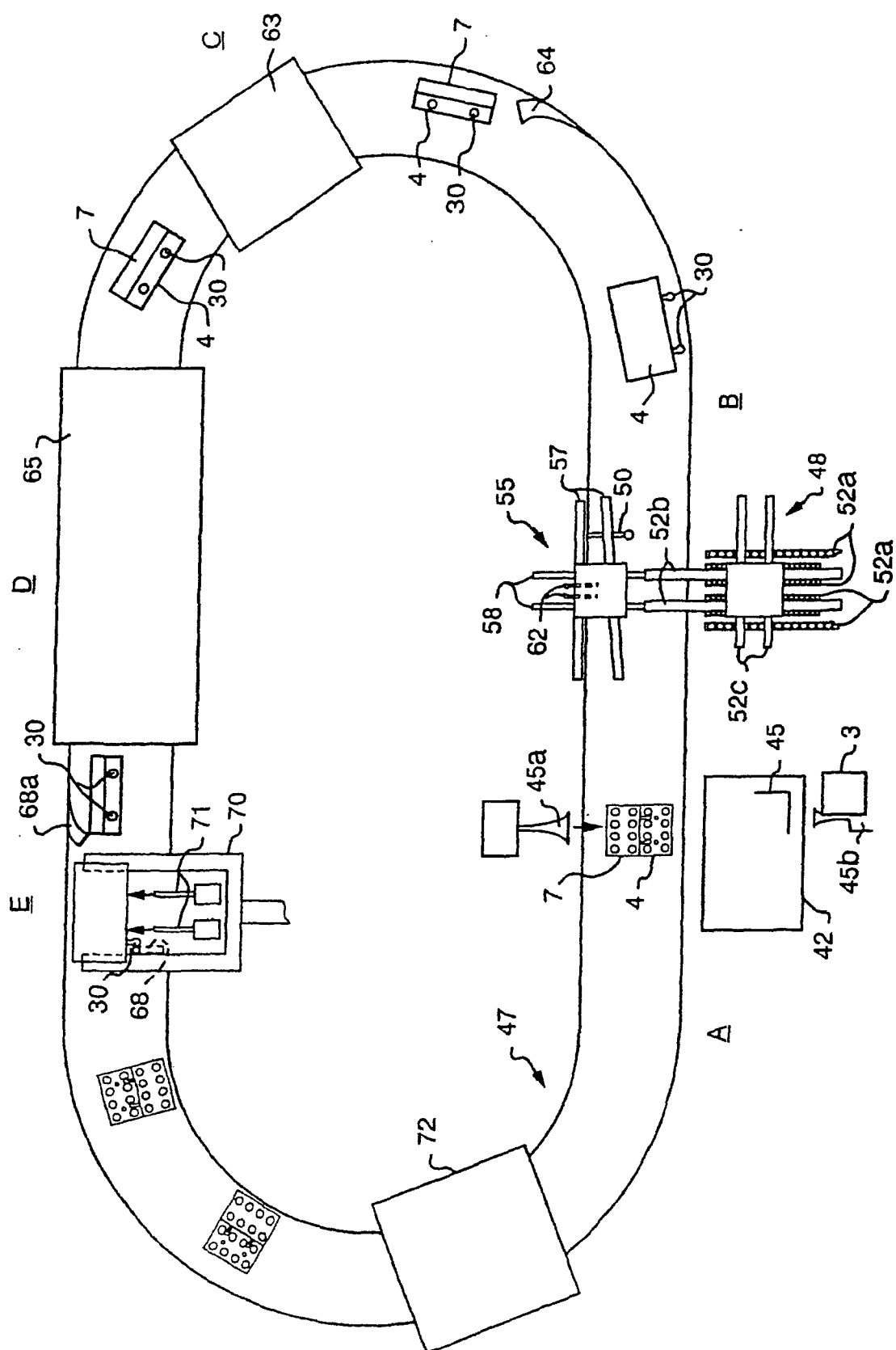


FIG. 3F

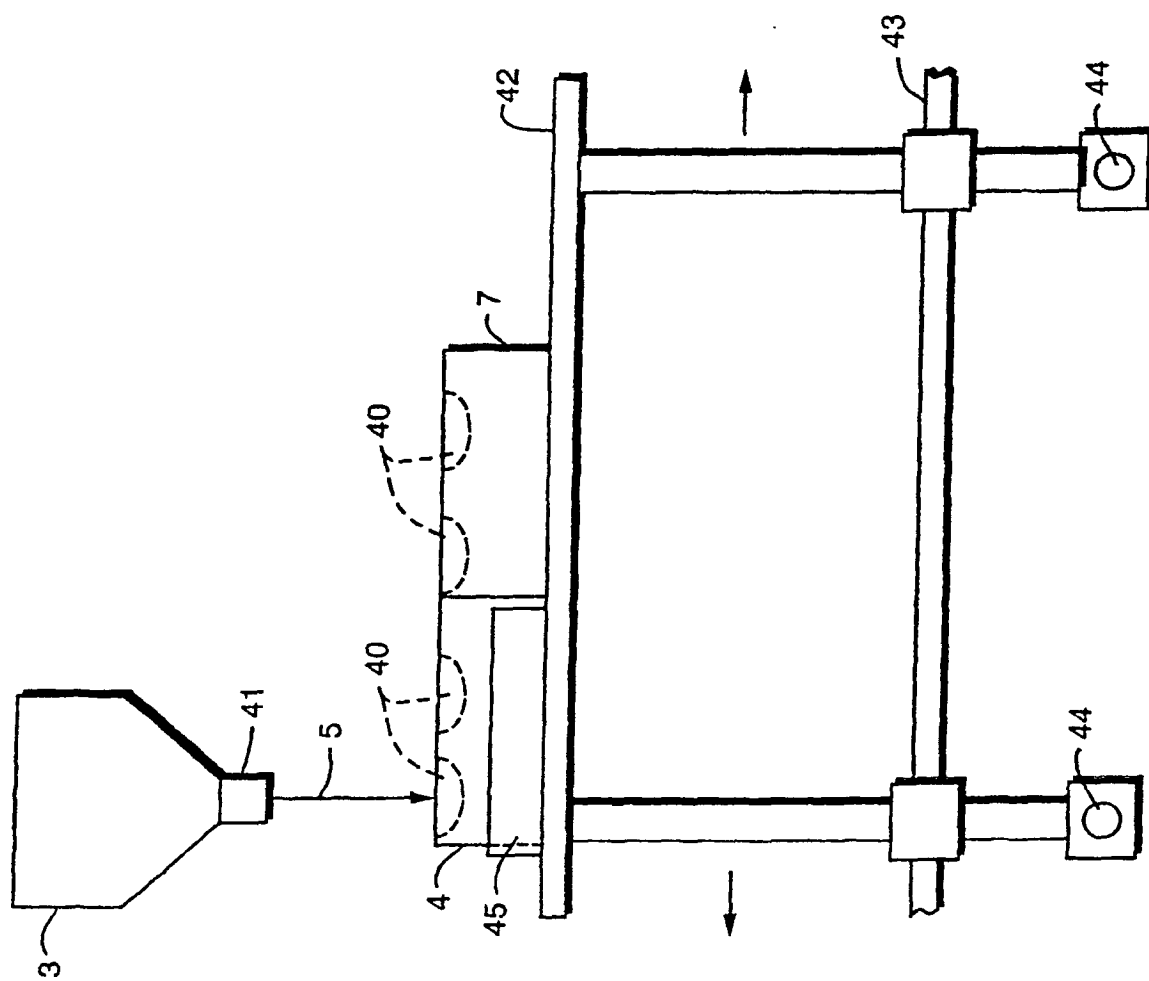


FIG. 3G

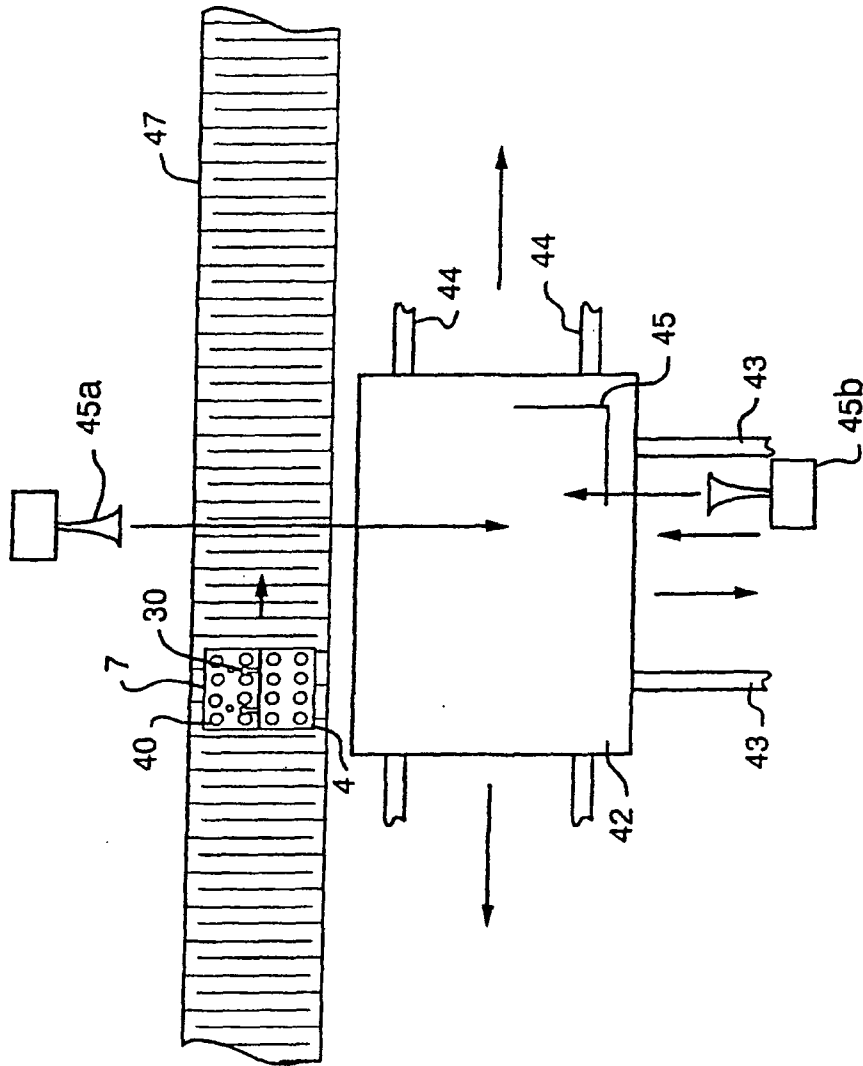


FIG. 3H

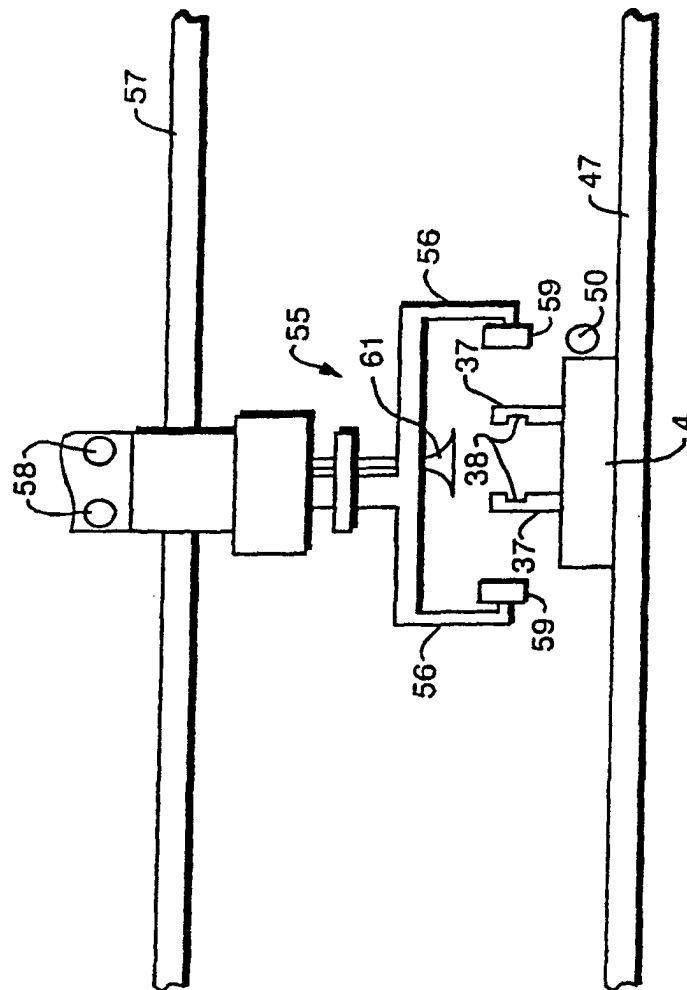


FIG. 31

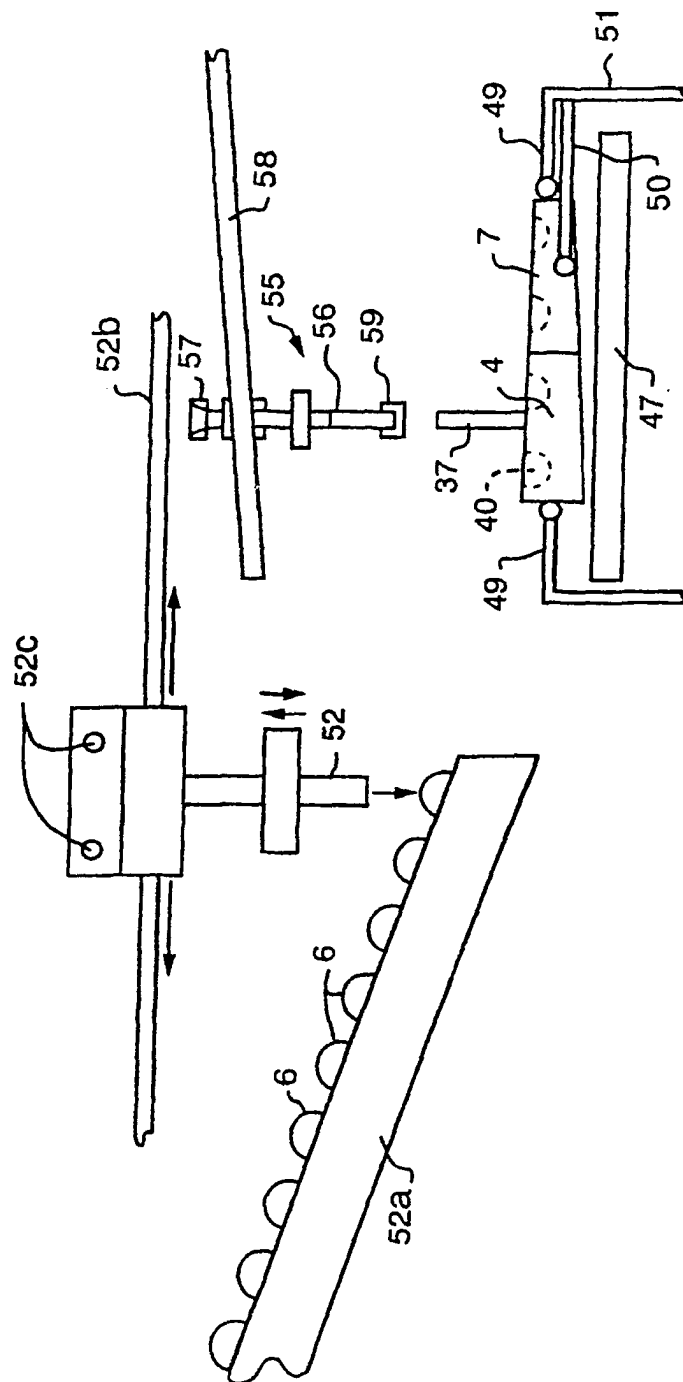


FIG. 3J

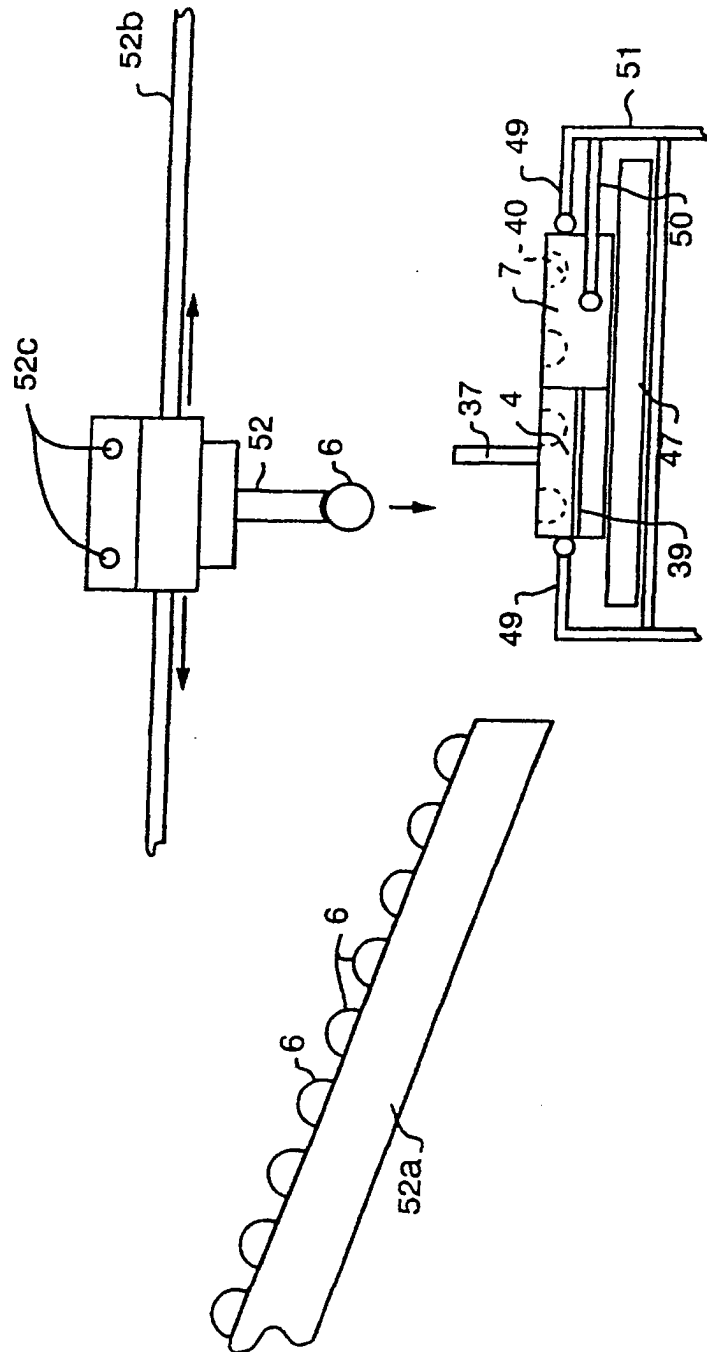


FIG. 3K

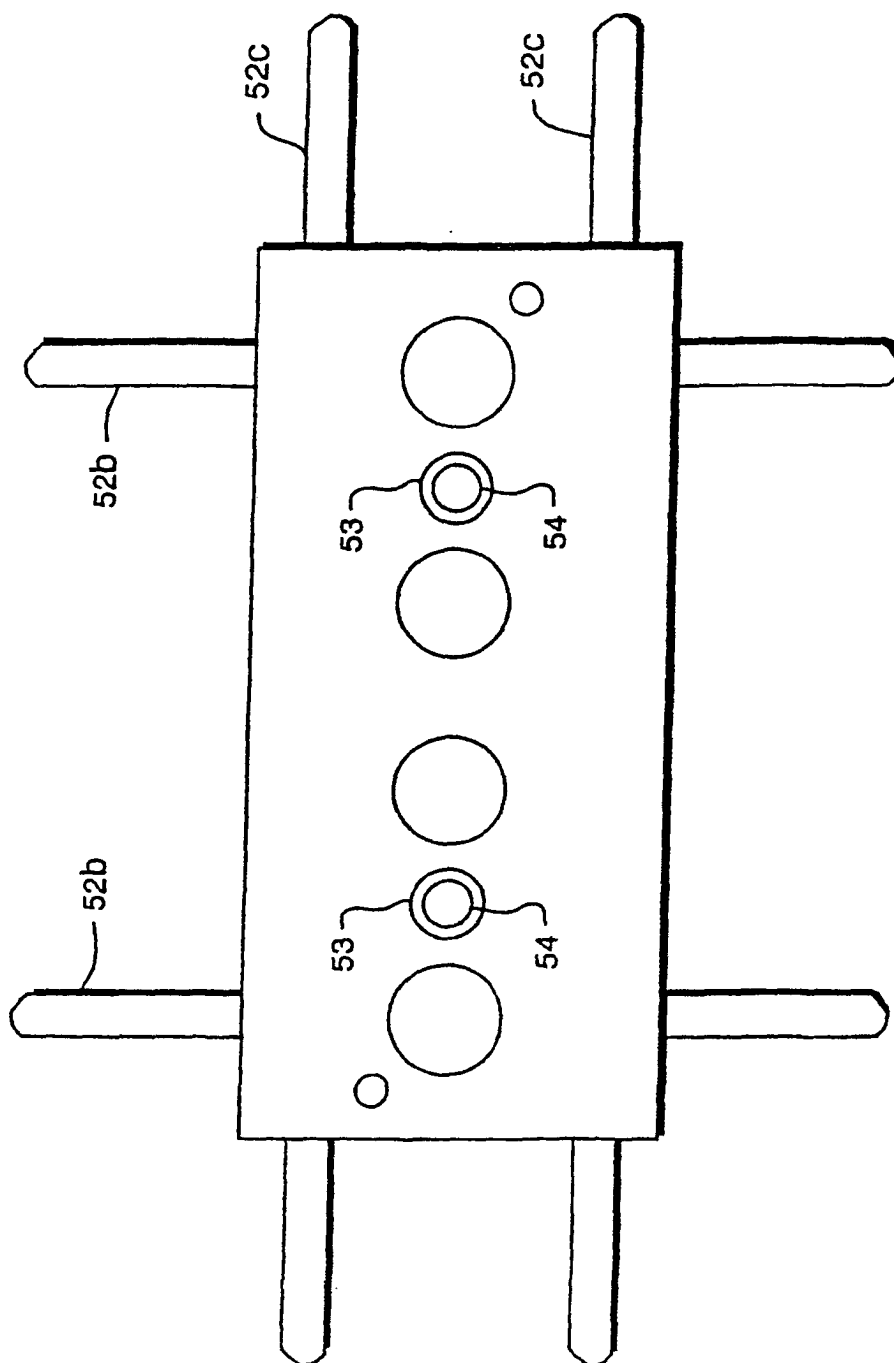


FIG. 3L

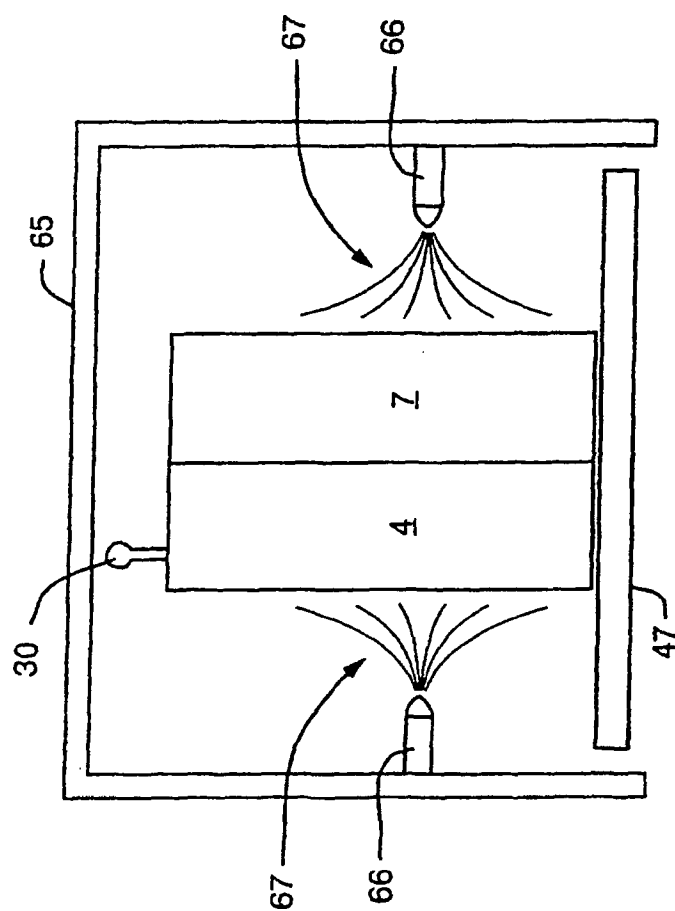
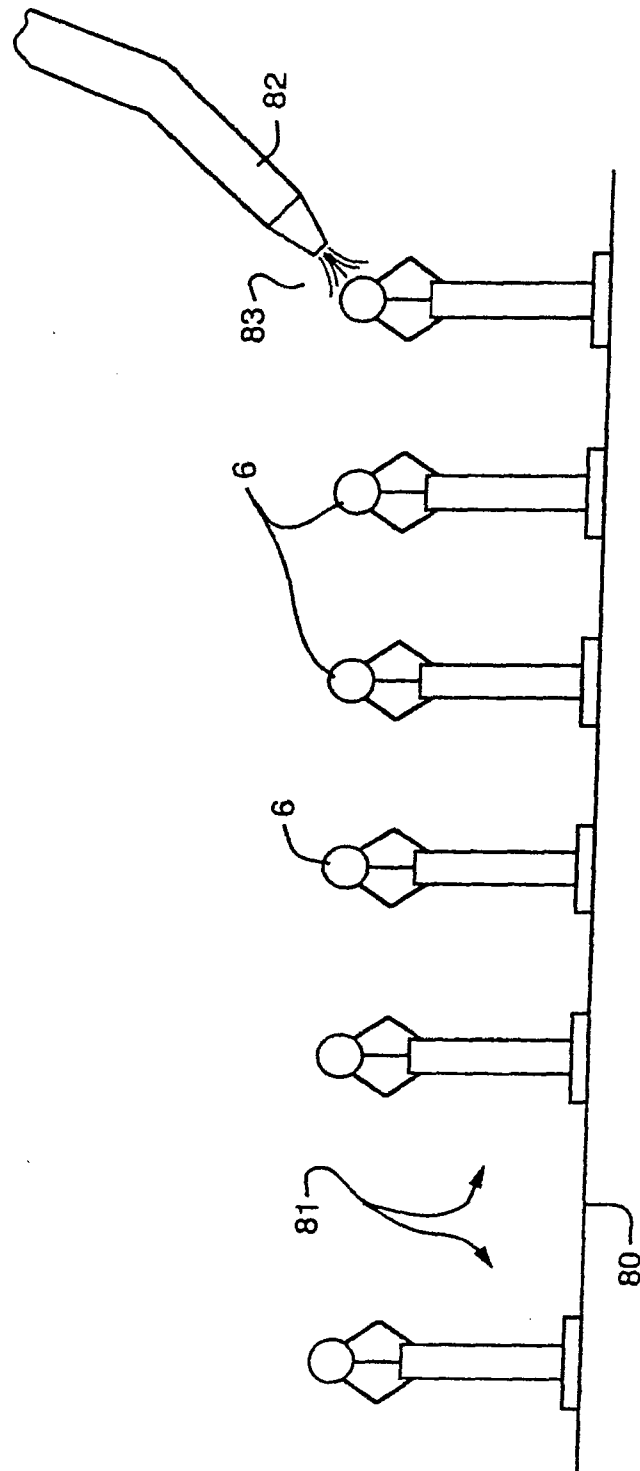


FIG. 3M



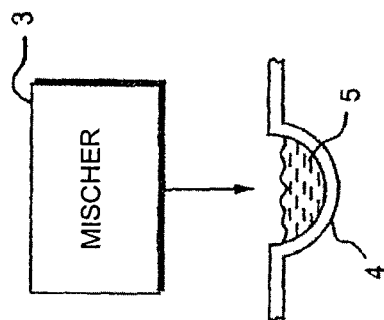


FIG. 4

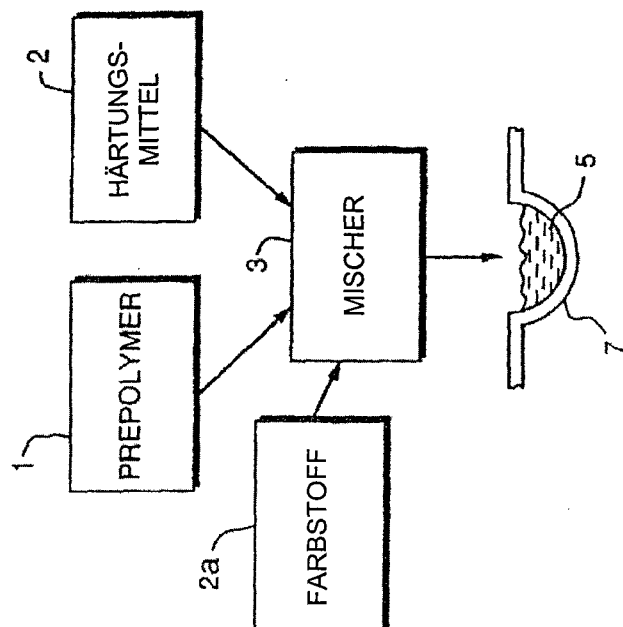


FIG. 7

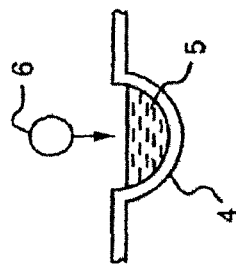


FIG. 5

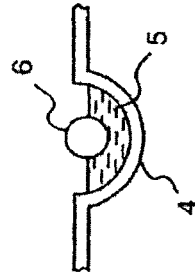


FIG. 6

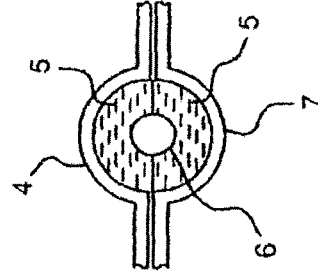


FIG. 9

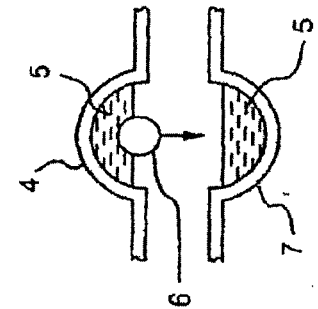


FIG. 8

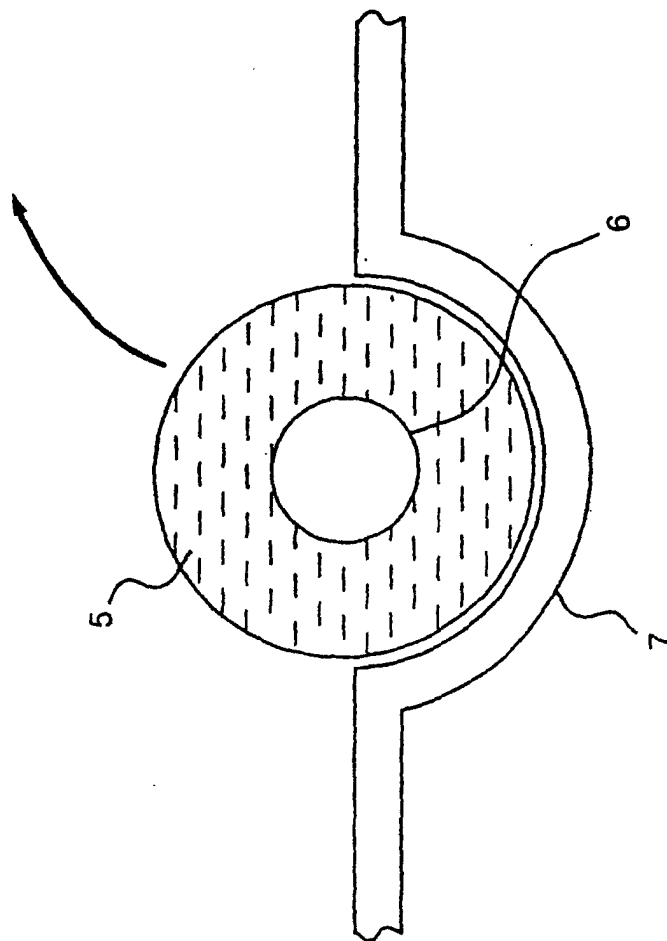


FIG. 10

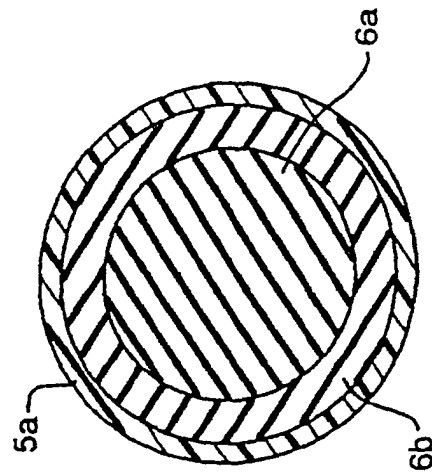


FIG. 11