

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5446904号  
(P5446904)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

F 1

A 6 3 B 37/00 (2006.01)

A 6 3 B 37/00

L

請求項の数 4 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-7649 (P2010-7649)  
 (22) 出願日 平成22年1月18日 (2010.1.18)  
 (65) 公開番号 特開2010-172698 (P2010-172698A)  
 (43) 公開日 平成22年8月12日 (2010.8.12)  
 審査請求日 平成24年12月25日 (2012.12.25)  
 (31) 優先権主張番号 12/361, 045  
 (32) 優先日 平成21年1月28日 (2009.1.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 592014104  
 ブリヂストンスポーツ株式会社  
 東京都港区浜松町二丁目4番1号  
 (74) 代理人 100079304  
 弁理士 小島 隆司  
 (74) 代理人 100114513  
 弁理士 重松 沙織  
 (74) 代理人 100120721  
 弁理士 小林 克成  
 (74) 代理人 100124590  
 弁理士 石川 武史  
 (72) 発明者 梅沢 純二  
 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂスト  
 ンスポーツ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチピースソリッドゴルフボール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ソリッドコアと、カバーと、これらの間に配置される少なくとも1層以上の中間層とを具備し表面に多数のディンプルを有するマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、USGAのドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いてゴルフフルで規定された測定方法におけるコア、コアを中間層に被覆した球体I及びゴルフボールの各初速度(m/s)と、コア、コアを中間層に被覆した球体I及びゴルフボールのそれぞれの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量(mm)について、下記式A、B及びDを満たすことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

式A：(コアの初速度 - 球体Iの初速度)<sup>2</sup> + (球体Iの初速度 - ゴルフボールの初速度)<sup>2</sup> < 0.40

式B：0.30 < (コアの変形量 - 球体Iの変形量)<sup>2</sup> + (球体Iの変形量 - ゴルフボールの変形量)<sup>2</sup> < 0.70

式D：1.2 中間層厚さ / カバー厚さ 1.7

【請求項 2】

カバーの材料硬度が中間層の材料硬度よりも高く、かつ下記式Cを満足する請求項1記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

式C：0 < [中間層の材料硬度(ショアD) × 中間層厚さ(mm)] - [カバーの材料硬度(ショアD) × カバー厚さ(mm)] < 40

【請求項 3】

10

20

上記中間層の主材料が、

(a) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 95 ~ 50 質量%、

(b) オレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 0 ~ 20 質量%、

(c) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン / ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5 ~ 50 質量%、

の樹脂成分 100 質量部に対して、

(d) 分子量 280 ~ 1500 の脂肪酸又はその誘導体 5 ~ 100 質量部、

(e) 上記 (a)、(b)、(d) 成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物 0.1 ~ 10 質量部

を加熱混合して得られたものであり、上記ソリッドコア表面と上記中間層との硬度差がショア D で  $\pm 10$  以内である請求項 1 又は 2 記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項 4】

上記中間層の主材料が、

(a) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 0 ~ 20 質量%、

(b) オレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 95 ~ 50 質量%、

(c) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン / ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5 ~ 50 質量%、

の樹脂成分 100 質量部に対して、

(d) 分子量 280 ~ 1500 の脂肪酸又はその誘導体 5 ~ 100 質量部、

(e) 上記 (a)、(b)、(d) 成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物 0.1 ~ 10 質量部

を加熱混合して得られたものであり、上記ソリッドコア表面と上記中間層との硬度差がショア D で  $\pm 10$  以内である請求項 1 又は 2 記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ソリッドコア、中間層及びカバーを具備してなる 3 層以上のマルチピースソリッドゴルフボールであって、飛び性能、打感、コントロール性能、更には耐擦過傷性などに優れるマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ソリッドゴルフボールに対しては、ボール構造を従来のソリッドコア、カバーからなる 2 層構造ではなく、ソリッドコアとカバーとの間に更に中間層を設けて多層化し、各層ごとに最適化を図る取り組みが行われている。具体的には、コア単独の硬度分布とコア、中間層及びカバーを含めたボール全体の硬度分布を適正化することにより、良好な飛び性能を有し、耐久性、打感、コントロール性能に優れるスリーピースゴルフボールが種々提案されている。

【0003】

例えば、特許第 3505922 号公報 (特許文献 1 : これに対応する米国特許第 5830085 号明細書) には、コア、中間層、カバーを具備したスリーピースゴルフボールにおいて、コア中心硬度 < 表面硬度 < 中間層硬度 < カバー硬度の関係を満たすゴルフボールが記載されている。しかしながら、このゴルフボールには反発性が低い課題があった。

【0004】

また、特開 2004 - 49913 号公報 (特許文献 2 : これに対応する米国特許第 6663507 号明細書) には、コアとカバーとの間の中間層が 2 元共重合体を主体としたショア D 硬度 50 以上のマルチピースソリッドゴルフボールが記載されている。しかしなが

10

20

30

40

50

ら、このゴルフボールの飛び性能や耐擦過傷性は満足するものではなかった。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 6 4 0 9 6 1 4 号明細書（特許文献 3）、同第 6 2 7 7 0 3 5 号明細書（特許文献 4）、同第 6 9 9 1 5 6 2 号明細書（特許文献 5）及び同第 7 1 6 0 2 1 1 号明細書（特許文献 6）には、コアに内軟外硬の内側・外側カバーを具備し、外側カバーのショア D 硬度が高いカバーを使用したマルチピースソリッドゴルフボールが記載されている。しかしながら、これらのゴルフボールは、コントロール性及び打感の両面を満足させるものではなく改良の余地が残されていた。

【 0 0 0 6 】

また、米国特許第 6 5 6 1 9 2 8 号明細書（特許文献 7）のゴルフボールでは、コアに被覆するカバーの総厚が厚すぎてしまい、その結果、飛び性能が低下するという欠点がある。

【 0 0 0 7 】

したがって、上記多数の提案されたマルチピースソリッドゴルフボールでは、飛び性能、打感、コントロールスピン性能、耐擦過傷性及び耐久性の全てにおいて満足するものではなく、更なる改良が望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特許第 3 5 0 5 9 2 2 号公報（米国特許第 5 8 3 0 0 8 5 号明細書）

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 4 9 9 1 3 号公報（米国特許第 6 6 6 3 5 0 7 号明細書）

【特許文献 3】米国特許第 6 4 0 9 6 1 4 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6 2 7 7 0 3 5 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6 9 9 1 5 6 2 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 7 1 6 0 2 1 1 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 6 5 6 1 9 2 8 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ソリッドコア、中間層及びカバーを具備してなる 3 層以上のマルチピースゴルフボールであって、打感、コントロール性能、飛び性能及び耐擦過傷性に優れるマルチピースゴルフボールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、コア、中間層及びカバーを具備したマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、各層での初速度の差を少なく、かつ各層での特定加重負荷時の変形量の差を適正化することにより、打感が良好になり、アプローチのスピン性能に優れ、かつフルショットにおいて低スピン化を実現させ、飛距離が向上することを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明は、下記のマルチピースソリッドゴルフボールを提供するものである。

[ 1 ] ソリッドコアと、カバーと、これらの間に配置される少なくとも 1 層以上の中間層とを具備し表面に多数のディンプルを有するマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、USGA のドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いてゴルフボールで規定された測定方法におけるコア、コアを中間層に被覆した球体 I 及びゴルフボールの各初速度（ $m/s$ ）と、コア、コアを中間層に被覆した球体 I 及びゴルフボールのそれぞれの初期荷重  $10\text{ kgf}$  から終荷重  $130\text{ kgf}$  まで負荷したときの変形量（ $mm$ ）について、下記式 A、B 及び D を満たすことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

式 A：（コアの初速度 - 球体 I の初速度）<sup>2</sup> + （球体 I の初速度 - ゴルフボールの初速度）<sup>2</sup> < 0.40

10

20

30

40

50

式 B :  $0.30 < (\text{コアの変形量} - \text{球体 I の変形量})^2 + (\text{球体 I の変形量} - \text{ゴルフボールの変形量})^2 < 0.70$

式 D :  $1.2 \leq \text{中間層厚さ} / \text{カバー厚さ} \leq 1.7$

[ 2 ] カバーの材料硬度が中間層の材料硬度よりも高く、かつ下記式 C を満足する [ 1 ] 記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

式 C :  $0 < [\text{中間層の材料硬度 ( ショア D )} \times \text{中間層厚さ ( mm )}] - [\text{カバーの材料硬度 ( ショア D )} \times \text{カバー厚さ ( mm )}] < 40$

[ 3 ] 上記中間層の主材料が、

( a ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 95 ~ 50 質量%、

( b ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 0 ~ 20 質量%、

( c ) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン / ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5 ~ 50 質量%、

の樹脂成分 100 質量部に対して、

( d ) 分子量 280 ~ 1500 の脂肪酸又はその誘導体 5 ~ 100 質量部、

( e ) 上記 ( a )、( b )、( d ) 成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物 0.1 ~ 10 質量部

を加熱混合して得られたものであり、上記ソリッドコア表面と上記中間層との硬度差がショア D で  $\pm 10$  以内である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

[ 4 ] 上記中間層の主材料が、

( a ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 0 ~ 20 質量%、

( b ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体及び / 又はその金属塩 95 ~ 50 質量%、

( c ) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン / ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5 ~ 50 質量%、

の樹脂成分 100 質量部に対して、

( d ) 分子量 280 ~ 1500 の脂肪酸又はその誘導体 5 ~ 100 質量部、

( e ) 上記 ( a )、( b )、( d ) 成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物 0.1 ~ 10 質量部

を加熱混合して得られたものであり、上記ソリッドコア表面と上記中間層との硬度差がショア D で  $\pm 10$  以内である [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【発明の効果】

【 0012 】

本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、各層での初速度の差を少なく、かつ各層での特定加重負荷時の変形量の差を小さく適正化することにより、打感が良好になり、アプローチのスピニング性能に優れ、かつフルショットにおいて低スピニング化を実現させ、飛距離が向上し得、更には、耐擦過傷性及び耐久性にも優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【 0013 】

【図 1】本発明の一実施例に係るマルチピースソリッドゴルフボールを示す横断面図である。

【図 2】実施例のゴルフボール表面（ディンプル I）の平面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0014 】

以下、本発明につき、図面を参照して更に詳しく説明すると、本発明のマルチピースゴルフボールは、ソリッドコア 1 と、該ソリッドコア 1 を覆う中間層 2 と、該中間層 2 を覆うカバー 3 とからなる少なくとも 3 層構造に形成され、カバー 3 の表面には多数のディンプル D が形成されている。ここで、図 1 はソリッドコア 1、中間層 2、カバー 3 を各一層

10

20

30

40

50

ずつの構成としているが、2層以上に多層化してもよく、必要に応じてソリッドコア1、中間層2、カバー3をそれぞれ複数層構成にすることができる。なお、以下に説明するソリッドコア、中間層、カバーについて複数層構成にする場合には、複数層全体として、各要件を全体として満たすように構成されていればよい。

【0015】

まず、上記ソリッドコアは、ポリブタジエンを基材ゴムとするゴム組成物の加熱成形物である。

【0016】

ここで、上記のポリブタジエンは、シス1,4結合が60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上有するものである。

10

【0017】

また、上記のポリブタジエンは、そのムーニー粘度( $ML_{1+4}(100)$ )が30以上、好ましくは35以上、更に好ましくは40以上、より更に好ましくは50以上、上限として100以下、好ましくは80以下、更に好ましくは70以下、最も好ましくは60以下であることが推奨される。

【0018】

なお、本発明でいうムーニー粘度とは、いずれも回転可塑性計の1種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標(JIS-K6300)であり、単位記号として $ML_{1+4}(100)$ を用いる。また、Mはムーニー粘度、Lは大口ータ(L型)、1+4は予備加熱時間1分間、ロータの回転時間4分間を示し、100の条件下にて測定したことを示す。

20

【0019】

更に、上記ポリブタジエンの分子量分布 $Mw/Mn$ ( $Mw$ :重量平均分子量、 $Mn$ :数平均分子量)としては、2.0以上、好ましくは2.2以上、より好ましくは2.4以上、更に好ましくは2.6以上、上限として6.0以下、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下、更に好ましくは3.4以下である。 $Mw/Mn$ が小さすぎると作業性が低下し、大きすぎると反発性が低下する場合がある。

【0020】

上記ポリブタジエンは、Ni, Co触媒を用いて合成したもので希土類元素系触媒で合成したものでよいが、特に、希土類元素系触媒で合成したものであることが好ましく、その希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。

30

【0021】

例えば、ランタン系希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、更に、必要に応じルイス塩基の組合せよりなる触媒を挙げることができる。

【0022】

本発明においては、特に、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましく、これらの希土類元素系触媒の具体例は、特開平11-35633号公報に記載されているものを好適に挙げることができる。

40

【0023】

希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよく、重合温度は通常-30~150、好ましくは10~100とすることができる。

【0024】

上記のポリブタジエンは、上記の希土類元素系触媒による重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られるものであってもよい。

【0025】

末端変性剤の具体例及び反応させる方法は、例えば、特開平11-35633号公報、

50

特開平 7 - 2 6 8 1 3 2 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 9 3 9 9 6 号公報等に記載されているもの及び方法を挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

上記ポリブタジエンは、ゴム基材中に、60質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上、上限として100質量%以下、好ましくは98質量%以下、更に好ましくは95質量%以下配合されたものであることが必要である。配合量が足りないと、良好な反発性が付与されたゴルフボールを得ることが困難になる。

【 0 0 2 7 】

また、上記ポリブタジエン以外のゴムを本発明の目的を損なわない範囲で併用・配合することもできる。具体例として、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを挙げることができる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【 0 0 2 8 】

上記ソリッドコアである加熱成形物は、上記ゴム基材100質量部に対し、不飽和カルボン酸又はその金属塩、有機硫黄化合物、無機充填剤及び老化防止剤を必須成分として所定量配合したゴム組成物にて形成される。

【 0 0 2 9 】

ここで、不飽和カルボン酸として、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

また、不飽和カルボン酸の金属塩としては、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、マグネシウム塩等を配合し得るが、特にアクリル酸亜鉛を好適に使用し得る。

【 0 0 3 1 】

上記不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは20質量部以上、より好ましくは22質量部以上、更に好ましくは24質量部以上、最も好ましくは26質量部以上、上限として、好ましくは45質量部以下、好ましくは40質量部以下、より好ましくは35質量部以下、最も好ましくは30質量部以下配合する。配合量が多すぎると硬くなりすぎてしまい、耐え難い打感となり、少なすぎると、反発性が低下してしまう。

30

【 0 0 3 2 】

必要に応じて有機硫黄化合物を配合することができる。この有機硫黄化合物は、優れた反発性を付与するために好ましく用いられる。具体的には、チオフェノール類、チオナフトール類、ハロゲン化チオフェノール類又はそれらの金属塩を配合することが推奨され、より具体的には、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、ペンタブロモチオフェノール、パラクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール等の亜鉛塩、硫黄数が2~4のジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジベンゾイルポリスルフィド、ジベンゾチアゾイルポリスルフィド、ジチオベンゾイルポリスルフィド等が挙げられるが、特に、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、ジフェニルジスルフィドを好適に用いることができる。

40

【 0 0 3 3 】

有機硫黄化合物の配合量は0超とすることができ、好ましくは上記基材ゴム100質量部に対して0.1質量部以上、特に0.2質量部以上、更には0.4質量部以上とすることができる。また、配合量の上限は特に制限されないが、好ましくは上記基材ゴム100質量部に対して5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、最も好ましくは2質量部以下とすることができる。配合量が多すぎると硬さが軟らかくなりすぎてしまい、少なすぎると、反発性の向上が見込めない。

50

## 【0034】

無機充填剤としては、例えば、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、その配合量は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは5質量部以上、より好ましくは6質量部以上、更に好ましくは7質量部以上、最も好ましくは8質量部以上、上限として、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは40質量部以下、最も好ましくは20質量部以下とする。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると適正な質量、及び好適な反発性を得ることができない。

## 【0035】

有機過酸化物としては、市販品を挙げることができ、例えば、商品名「パークミルD」（日本油脂社製）、「パーヘキサ3M」（日本油脂社製）、「パーヘキサC」（日本油脂社製）、「Luperco 231XL」（アトケム社製）等が挙げられ、好ましくは、上記の「パーヘキサ3M」、「パーヘキサC」を用いることができる。

10

## 【0036】

この有機過酸化物については、1種もしくは2種以上の異なるものを混合することができる。反発性をより一層向上させる点から、2種以上の異なるものを混合することが好適である。

## 【0037】

有機過酸化物は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上、上限として、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下、更に好ましくは1質量部以下配合することができる。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると好適な硬度分布すなわち打感、耐久性及び反発性を得ることができない。

20

## 【0038】

本発明では、必要に応じて老化防止剤を配合することができる。この老化防止剤としては、例えば、市販品として「ノクラックNS-6」、「同NS-30」（大内新興化学工業社製）、「ヨシノックス425」（吉富製薬社製）等が挙げられる。

## 【0039】

老化防止剤の配合量は0超とすることができ、好ましくは上記基材ゴム100質量部に対して0.03質量部以上、特に0.05質量部以上とすることができ、また、配合量の上限は特に制限されないが、好ましくは上記基材ゴム100質量部に対して0.4質量部以下、より好ましくは0.3質量部以下、更に好ましくは0.2質量部以下とすることができ、本発明では、好適な反発性、耐久性を得ることができる点から上記の範囲とすることが推奨される。

30

## 【0040】

また、必要に応じて硫黄を配合することができる。具体的には、商品名「硫黄Z（ゼット）」（鶴見化学工業社製）などが例示される。硫黄の配合量は0超とすることができ、好ましくは上記基材ゴム100質量部に対して0.005質量部以上、特に0.01質量部以上とすることができ、また、配合量の上限は特に制限されないが、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.4質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以下とすることができ、硫黄の添加によりコアの硬度分布を大きくすることができる。硫黄の配合量が多すぎると、加熱成形の際、ゴム組成物が爆発するなどの不具合や反発性が大きく低下するおそれがある。

40

## 【0041】

上記ソリッドコア（加熱成形物）については、後述する所定の中心及び表面の硬度、たわみ変形量及び所望の初速度（m/s）が得られるように、上述したゴム組成物を適宜選択し、公知のゴルフボール用ゴム組成物と同様の方法で加硫・硬化させることによって作製することができる。加硫条件については、例えば、加硫温度100～200、加硫時間10～40分にて実施することができる。加硫温度は、150以上であることが好ましく、特に155以上が好ましく、上限としては、200以下、より好ましくは190以下、更に好ましくは180以下、最も好ましくは170以下である。

50

## 【0042】

本発明のソリッドコアの直径については、特に制限はないが、好ましくは34.0mm以上、より好ましくは34.5mm以上、更に好ましくは35.0mm以上、最も好ましくは35.5mm以上、上限として、好ましくは38.7mm以下、より好ましくは38.2mm以下、更に好ましくは37.7mm以下、最も好ましくは37.0mm以下であることが推奨される。上記コアの直径が小さいと、打感が硬くなる場合があり、直径が大きいと必然的に中間層、カバーが薄くなり、耐久性が悪くなる場合がある。

## 【0043】

ソリッドコアの中心硬度は、ショアD硬度で、好ましくは20以上、より好ましくは25以上、更に好ましくは30以上、最も好ましくは35以上であり、上限として、好ましくは45以下、より好ましくは44以下、更に好ましくは43以下、最も好ましくは42以下とすることができる。

10

## 【0044】

ソリッドコアの表面における硬度は、ショアD硬度で、好ましくは35以上、より好ましくは39以上、更に好ましくは41以上、最も好ましくは43以上であり、上限として、好ましくは65以下、より好ましくは60以下、更に好ましくは55以下、最も好ましくは53以下とするものである。

## 【0045】

ソリッドコアにおける表面と中心との硬度差は、特に制限はないが、好ましくはショアD硬度で5以上、より好ましくは6以上であり、更に好ましくは7以上であり、上限としては、好ましくは30以下、より好ましくは25以下、更に好ましくは20以下とするものである。上記の硬度差が上記よりも小さいと、ドライバーのスピン量が増加してしまい、飛距離が低下するおそれがある。逆に、硬度差が上記よりも大きいと反発性、耐久性が低下するおそれがある。

20

## 【0046】

また、上記ソリッドコアの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量は、好ましくは3.0mm以上、好ましくは3.3mm以上、より好ましくは3.5mm以上、更に好ましくは3.7mm以上である。上限としては、好ましくは6.0mm以下、より好ましくは5.5mm以下、更に好ましくは5.0mm以下、最も好ましくは4.8mm以下である。このソリッドコアの変形量が少なすぎると、打感が悪くなると共に、特にドライバーなどによるボールに大変形が生じるロングショット時にスピンが増えすぎて飛ばなくなり、軟らかすぎると、打感が鈍くなると共に、反発が十分でなくなり飛ばなくなる上、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなる場合がある。

30

## 【0047】

本発明では、コアの初速度を適正化することが好適である。コアの初速度は、好ましくは76.0m/s以上、より好ましくは76.5m/s以上、より好ましくは76.7m/s以上、更に好ましくは77.0m/s以上である。上限として、好ましくは79.0m/s以下、より好ましくは78.5m/s以下、更に好ましくは78.0m/s以下、最も好ましくは77.7m/s以下である。

なお、コアの初速度は、後述する実施例に記載された方法と同じ測定方法により得られた値である。即ち、R & Aの承認する装置であるUSGAのドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いて測定した値である。

40

## 【0048】

次に、本発明では、中間層材料としては、公知の各種の熱可塑性樹脂等を使用することができる。特に、本発明では、下記の(a)~(c)成分をベース樹脂とするアイオノマー組成物を採用することが好適である。

## 【0049】

(a) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はその金属塩 95 ~ 50質量%、

(b) オレフィン - 不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はその金属塩 0 ~

50



20質量%、及び

(c) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン/ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5～50質量%

からなるベース樹脂(I)、又は、

(a) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はその金属塩 0～20質量%、

(b) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はその金属塩 95～50質量%、及び

(c) ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン/ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー 5～50質量%

10

からなるベース樹脂(II)。

【0050】

(a)成分を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はその金属塩の重量平均分子量(Mw)については、好ましくは100000以上、より好ましくは110000以上、更に好ましくは120000以上であり、上限として、好ましくは200000以下、より好ましくは190000以下、更に好ましくは170000以下である。また、上記共重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比は3.0～7.0であることが好ましい。

【0051】

上記(a)成分はオレフィンを含む共重合体であり、(a)成分中のオレフィンとして、例えば、炭素数2以上、上限として8以下、特に6以下のものを挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等が挙げられ、特にエチレンであることが好ましい。

20

【0052】

また、(a)成分中の不飽和カルボン酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

【0053】

更に、(a)成分中の不飽和カルボン酸エステルとして、例えば、上述した不飽和カルボン酸の低級アルキルエステル等が挙げられ、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等を挙げることができ、特にアクリル酸ブチル(n-アクリル酸ブチル、i-アクリル酸ブチル)が好ましい。

30

【0054】

本発明の(a)成分のランダム共重合体は、上記成分を公知の方法に従ってランダム共重合させることにより得ることができる。ここで、ランダム共重合体中に含まれる不飽和カルボン酸の含量(酸含量)は、通常2質量%以上、好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、上限としては25質量%以下、好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下であることが推奨される。酸含量が少ないと反発性が低下する可能性があり、多いと材料の加工性が低下する可能性がある。

40

【0055】

(a)成分の共重合体の金属塩は、上述した(a)成分のランダム共重合体中の酸基を部分的に金属イオンで中和することによって得ることができる。

【0056】

ここで、酸基を中和する金属イオンとしては、例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 等が挙げられるが、好ましくは $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 等が好適に用いられ、更に好ましくは $\text{Zn}^{++}$ であることが推奨される。これら金属イオンのランダム共重合体の中和度は、特に限定されるものではないが、通常5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に20モル%以上、上限として95モル%以下、好ましくは90モル%以下、特に80モル%以下である。中和度

50

が95モル%を超えると、成形性が低下する場合があります、5モル%未満の場合、(c)成分の無機金属化合物の添加量を増やす必要があり、コスト的にデメリットとなる可能性がある。このような中和物は公知の方法で得ることができ、例えば、上記ランダム共重合体に対して、上記金属イオンのギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物、水酸化物及びアルコキシド等の化合物を導入して得ることができる。

【0057】

(a)成分を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体として具体的には、商品名「ニュクレルAN4318」、「同AN4319」、「同AN4311」(三井・デュポンポリケミカル社製)などが挙げられる。また、オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属塩として具体的には、商品名「ハイミランAM7316」、「同AM7331」、「同1855」、「同1856」(三井・デュポンポリケミカル社製)や商品名「サーリン6320」、「同8120」(米国デュポン社製)などが挙げられる。

10

【0058】

また、(b)成分を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はその金属塩としては、重量平均分子量(Mw)が100000~200000であることが好ましく、より好ましくは110000~190000、更に好ましくは120000~170000である。また、上記共重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比は3.0~7.0であることが好ましい。

【0059】

20

(b)成分を構成するオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の具体例としては、商品名「ニュクレル1560」、「同1525」、「同1035」など(三井・デュポンポリケミカル社製)が挙げられる。オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属塩として、具体的には、商品名「ハイミラン1605」、「同1601」、「同1557」、「同1705」、「同1706」(三井・デュポンポリケミカル社製)や商品名「サーリン7930」、「同7920」(米国デュポン社製)などが挙げられる。

【0060】

(c)成分として、ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン/ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマーとしては、例えば、ハードセグメントとして結晶ポリエチレンブロック(E)、かつソフトセグメントとしてエチレンとブチレンとの比較的ランダムな共重合体(EB)からなるブロックを有するものなどが挙げられ、分子構造としてハードセグメントが片末端又は両末端にあるE-EB系、E-EB-E系などの構造を有するブロックコポリマーが好ましく用いられる。

30

【0061】

これらの(c)ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン/ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマーは、例えば、ポリブタジエンを水素添加することにより得ることができる。

ここで、水素添加に用いるポリブタジエンとしては、そのブタジエン構造中の結合様式として特に1,4-結合が95~100質量%の1,4-重合部をブロック的に持ち、ブタジエン構造全量中の1,4-結合が50~100質量%、より好ましくは80~100質量%であるポリブタジエンが好適に用いられる。即ち、1,4-結合が50~100質量%、より好ましくは80~100質量%を占めるポリブタジエンであって、1,4-結合部の95~100質量%をブロック的に有するポリブタジエンが好適に用いられる。

40

【0062】

前記E-EB-E系の熱可塑性ブロックコポリマーとしては、分子鎖両末端部が1,4-結合リッチな1,4-重合物で、中間部が1,4-結合と1,2-結合が混在するポリブタジエンを水素添加して得られるものが好適である。ここで、ポリブタジエンの水素添加物における水素添加量(ポリブタジエン中の二重結合の飽和結合への転嫁率)としては60~100%であることが好ましく、より好ましくは90~100%である。水素添加

50

量が少なすぎるとアイオノマー樹脂等とのブレンド工程でゲル化等の劣化が生じる場合がある。また、ゴルフボールを形成した際に、中間層としての打撃耐久性に問題が生じる場合がある。

【0063】

熱可塑性ブロックコポリマーとして好適に用いられる、分子構造としてハードセグメントが片末端又は両末端にあるE-EB系、E-EB-E系の構造を有するブロック共重合体において、ハードセグメント量としては10～50質量%であることが好ましい。ハードセグメント量が多すぎると柔軟性に欠けて本発明の目的を有効に達成し得ない場合があり、ハードセグメント量が少なすぎるとブレンド物の成形性に問題が生じる場合がある。

【0064】

上記熱可塑性ブロックコポリマーの230、試験荷重21.2Nにおけるメルトインデックスとしては0.01～15g/10min、より好ましくは0.03～10g/10minであることが好ましい。上記範囲を外れると、射出成形時にウェルド、ひけ、ショート等の問題が生じるおそれがある。

また、熱可塑性ブロックコポリマーの表面硬度は10～50であることが好ましい。表面硬度が小さすぎると、ゴルフボールの繰り返し打撃における耐久性が低下してしまう場合がある。一方、表面硬度が大きすぎると、アイオノマー樹脂とのブレンド物の反発性が低下してしまう場合がある。

なお、熱可塑性ブロックコポリマーの数平均分子量は、3万～80万であることが好ましい。

【0065】

上記のようなポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン/ブチレンランダム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマーとしては市販品を用いることができ、例えば日本合成ゴム(株)製ダイナロン6100P、6200P、6201B等が挙げられる。特にダイナロン6100Pは、両末端に結晶性オレフィンブロックを有するブロックポリマーであり、本発明において好適に用いることができる。これらオレフィン系熱可塑性エラストマーは1種を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0066】

(c)成分の共重合体がベース樹脂全体に占める割合は、好ましくは5質量%以上、好ましくは8質量%以上、より好ましくは11質量%以上、更に好ましくは14質量%以上であり、上限として、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、最も好ましくは20質量%以下である。

【0067】

更に、中間層材料については、上述した樹脂成分(a)～(c)成分100質量部に対して、

(d)分子量280～1500の脂肪酸又はその誘導体 5～100質量部、

(e)上記(a)、(b)、(d)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物 0.1～10質量部

を混合することができる。

【0068】

上記(d)成分は、分子量280以上1500以下の脂肪酸又はその誘導体であり、加熱混合物の流動性の向上に寄与する成分で、上記(a)～(c)成分と比較して分子量が極めて小さいものである。また、(d)成分中の脂肪酸(誘導体)は、分子量が280以上1500以下で高含量の酸基(誘導体)を含むため、添加による反発性の損失が少ないものである。

【0069】

本発明で用いる(d)成分の脂肪酸又はその誘導体は、アルキル基中に二重結合又は三重結合を含む不飽和脂肪酸(誘導体)であっても、アルキル基中の結合が単結合のみにより構成される飽和脂肪酸(誘導体)であってもよいが、1分子中の炭素数は、通常18以上、上限として80以下、特に40以下であることが推奨される。炭素数が少ないと、耐

10

20

30

40

50

熱性が劣り、酸基の含量が多すぎてベース樹脂中に含まれる酸基との相互作用により所望の流動性が得られなくなり、炭素数が多い場合には、分子量が大きくなるため流動性が低下する場合があります、材料として使用困難になるおそれがある。

【0070】

(d)成分の脂肪酸として、具体的には、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸などが挙げられ、特に、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸を好適に用いることができる。

【0071】

また、(d)成分の脂肪酸誘導体は、脂肪酸の酸基に含まれるプロトンを置換したものが挙げられ、このような脂肪酸誘導体としては、金属イオンにより置換した金属せっけんが例示できる。金属せっけんに用いられる金属イオンとしては、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 等が挙げられ、特に $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ が好ましい。

【0072】

(d)成分の脂肪酸誘導体として、具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛等が挙げられ、特にステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛を好適に使用することができる。

【0073】

本発明の(d)成分は、上記ベース樹脂100質量部に対して、5質量部以上、好ましくは8質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは40質量部以上であり、上限として100質量部以下、好ましくは90質量部以下、より好ましくは80質量部以下、更に好ましくは70質量部以下である。

【0074】

なお、上述した(a)、(b)成分の使用に際し、公知の金属せっけん変性アイオノマー(米国特許第5312857号明細書，米国特許第5306760号明細書，国際公開第98/46671号パンフレット等)を使用することもできる。

【0075】

(e)成分は、上記(a)、(b)、(d)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物である。従来例でも挙げたように、(a)、(b)、(d)成分のみ、特に金属変性アイオノマー樹脂のみ(例えば、上記特許公報に記載された金属せっけん変性アイオノマー樹脂のみ)を加熱混合すると、下記に示すように金属せっけんとアイオノマーに含まれる未中和の酸基との交換反応により脂肪酸が発生する。この発生した脂肪酸は熱的安定性が低く、成形時に容易に気化するため、成形不良の原因となるばかりでなく、発生した脂肪酸が成形物の表面に付着した場合、塗膜密着性が著しく低下する原因になる。(e)成分は、このような問題を解決するために配合する。

【0076】

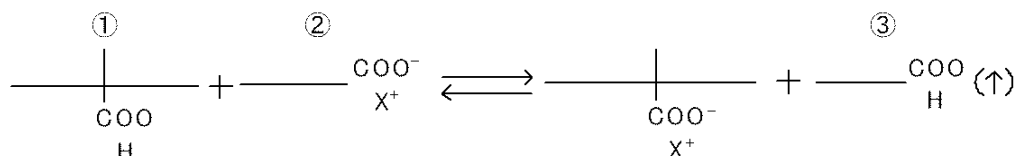
10

20

30

40

## 【化 1】



① アイオノマー樹脂に含まれる未中和の酸基

② 金属せっけん

③ 脂肪酸

X 金属陽イオン

10

## 【0077】

本発明で使用する加熱混合物は、上述したように（e）成分として、上記（a）、（b）、（d）成分中に含まれる酸基を中和する塩基性無機金属化合物を必須成分として配合する。（e）成分の配合で、上記（a）、（b）、（d）成分中の酸基が中和され、これら各成分配合による相乗効果により、加熱混合物の熱安定性が高まると同時に、良好な成形性が付与され、ゴルフボールとしての反発性に寄与する。

## 【0078】

本発明の（e）成分は、上記（a）、（b）、（d）成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物であり、好ましくは一酸化物又は水酸化物であることが推奨され、アイオノマー樹脂との反応性が高く、反応副生成物に有機物を含まないため、熱安定性を損なうことなく、加熱混合物の中和度を上げることができるものである。

20

## 【0079】

ここで、塩基性無機金属化合物に使われる金属イオンとしては、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 等が挙げられ、無機金属化合物としては、これら金属イオンを含む塩基性無機充填剤、具体的には、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられるが、上述したように一酸化物又は水酸化物が好適で、好ましくはアイオノマー樹脂との反応性の高い酸化マグネシウムや水酸化カルシウムを好適に使用できる。

30

## 【0080】

本発明の（e）成分は、上記ベース樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部であり、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、上限として、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。

## 【0081】

本発明で使用する加熱混合物は、上述したように（a）～（e）成分を配合してなり、熱安定性、成形性、反発性の向上が図られるものであるが、本発明で使用する加熱混合物は、いずれも混合物中の酸基の70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上が中和されていることが推奨され、高中和化により上述した（a）、（b）成分と脂肪酸（誘導体）のみを使用した場合に問題となる交換反応をより確実に抑制し、脂肪酸の発生を防ぐことができ、熱的な安定性が著しく増大し、成形性が良好で、従来のアイオノマー樹脂と比較して反発性の著しく増大した材料になり得る。

40

## 【0082】

ここで、本発明の加熱混合物の中和化は、高中和度と流動性をより確実に両立するために、上記加熱混合物の酸基が遷移金属イオンとアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属イオンとで中和されていることが推奨され、遷移金属イオンがアルカリ（土類）金属イオンと比較してイオン凝集力が弱いため、加熱混合物中の酸基の一部を中和し、流動性の著しい改良を図ることができる。

## 【0083】

本発明において、上記加熱混合物に対して、更に必要に応じて種々の添加剤を添加する

50

ことができ、例えば、顔料、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを加えることができる。また、打撃時のフィーリングを改善するために、上記必須成分に加え、種々の非アイオノマー熱可塑性エラストマーを配合することができ、このような非アイオノマー熱可塑性エラストマーとして、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー等が挙げられ、特にスチレン系熱可塑性エラストマーの使用が好ましい。

【0084】

加熱混合物の調製方法としては、例えば、二軸押出機、パンバリーミキサーやニーダー等を用い、加熱混合条件として、例えば、150～250 に加熱しながら混合する。上記加熱混合物を使用して中間層を形成する方法としては、特に制限されるものではなく、例えば、射出成形やコンプレッション成形等で形成できる。射出成形法を採用する場合には、射出成形用金型の所定位置に予め作製したソリッドコアを配備した後、上記材料を該金型内に導入する方法が採用できる。また、コンプレッション成形法を採用する場合には、上記材料で一对のハーフカップを作り、このカップでコアを直接又は他の中間層を介してくるみ、金型内で加圧加熱する方法を採用できる。なお、加圧加熱成形する場合、成形条件としては、120～170 、1～5分間の条件を採用することができる。

10

【0085】

本発明の中間層の材料硬度については、特に制限はないが、好ましくは35以上、より好ましくは40以上、更に好ましくは43以上、更に好ましくは46以上、上限として好ましくは57以下、好ましくは55以下、より好ましくは53以下、更に好ましくは52以下である。ショアD硬度が軟らかいと、反発性が低下し、飛距離が低下することがある。

20

【0086】

中間層の厚さについては、特に制限はないが、好ましくは1.0mm以上、より好ましくは1.2mm以上、更に好ましくは1.4mm以上、最も好ましくは1.6mm以上であり、上限として好ましくは2.5mm以下、より好ましくは2.3mm以下、更に好ましくは2.2mm以下、最も好ましくは2.1mm以下になるように形成することが推奨される。中間層が厚すぎるとボールのフィーリング、飛距離性能を向上させることができない場合があり、薄すぎると飛距離性能、耐久性が悪くなる場合がある。

【0087】

中間層材料のメルトフローレート(JIS-K6760(試験温度190 、試験荷重21N(2.16kgf)にて測定))については、好ましくは9g/10min以上、より好ましくは10g/10min以上、更に好ましくは11g/10min以上、最も好ましくは12g/10min以上であり、上限値として、好ましくは30g/10min以下、より好ましくは25g/10min以下、更に好ましくは21g/10min以下、最も好ましくは18g/10min以下である。加熱混合物のメルトインデックスが少ないと加工性が著しく低下してしまう。

30

【0088】

更に、本発明では、特に制限はないが、中間層-ソリッドコア表面の硬度差がショアD硬度で±10以内であることが好適である。この硬度差の上限値として、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下、最も好ましくは5以下であり、下限値として、より好ましくは-7以上、更に好ましくは-4以上、最も好ましくは-1以上である。この硬度差が10より大きくなると、中間層が硬く、コアが軟らかくなりすぎ、ボールの打感、反発及び耐久性が低下してしまう。逆に、上記硬度差が-10より小さくなると、中間層が軟らかく、コアが硬くなり過ぎ、ボールの打感、反発が低下してしまう。

40

【0089】

本発明では、コアを中間層に被覆した球体Iについて、その初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量(mm)は、下限値として、好ましくは2.0mm以上、より好ましくは2.2mm以上、更に好ましくは2.4mm以上、特に好ましくは2.6mm以上であり、上限値として、好ましくは5.5mm以下、より好ましく

50

は5.0mm以下、更に好ましくは4.5mm以下、特に好ましくは4.0mm以下である。これらの範囲を逸脱すると、ボールの打感が悪くなり、或いは、飛距離が伸びない場合がある。

【0090】

また、本発明では、コアを中間層に被覆した球体Iの初速度については、好ましくは76.0m/s以上、より好ましくは76.5m/s以上、より好ましくは76.7m/s以上、更に好ましくは77.0m/s以上である。上限として、好ましくは78.5m/s以下、より好ましくは78.3m/s以下、更に好ましくは78.0m/s以下、最も好ましくは77.7m/s以下である。なお、球体Iの初速度の定義は、上記コアの初速度の定義と同様、後述する実施例に記載された方法と同じ測定方法により得られた値である。即ち、R & Aの承認する装置であるUSGAのドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いて測定した値である。

10

【0091】

次に、本発明で用いるカバーについて説明する。

本発明では、カバー材として熱可塑性樹脂材料を用いるが、この熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、熱可塑性アイオノマー又はポリウレタンであることが本発明の効果を総合的に発揮し得る点から好適である。熱可塑性アイオノマーについては、市販品のアイオノマーのほか、上記の中間層材料で説明した上記アイオノマー組成物を採用することもできる。カバー材としてポリウレタンを採用した場合には下記のとおりである。

【0092】

20

ポリウレタンを用いる場合

カバー材として熱可塑性ポリウレタンを主材として形成した場合、耐擦過傷性に優れ、フライヤー時のスピン安定性にも優れたゴルフボールを与えることができる。

【0093】

この場合、熱可塑性ポリウレタンとしては、ポリウレタンを主成分とする熱可塑性エラストマーであれば特に限定されるものではないが、ソフトセグメントを構成する高分子ポリオール化合物と、ハードセグメントを構成する鎖延長剤及びジイソシアネートとから構成されていることが好ましい。

【0094】

高分子ポリオール化合物としては、従来から熱可塑性ポリウレタン材料に関する技術において使用されるものはいずれも使用でき、特に制限されるものではないが、例えばポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、コポリエステル系ポリオール、及びポリカーボネート系ポリオール等が好適に用いられる。中でも反発弾性率や低温特性に優れる熱可塑性ポリウレタンを作製する観点から、ポリエーテル系ポリオールが、また、耐熱性及び広範な分子設計が可能なポリエステル系ポリオールが好適に用いられる。

30

【0095】

ジイソシアネートとしては、従来から熱可塑性ポリウレタン材料に関する技術において使用されるものはいずれも使用でき、特に制限されるものではないが、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,2,4(2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。ただし、イソシアネート種によっては射出成形中の架橋反応をコントロールすることが困難なものがある。上記ジイソシアネートとしては、本発明では、後述するイソシアネート混合物との相溶性の観点から、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

40

【0096】

鎖延長剤としては、従来から熱可塑性ポリウレタン材料に関する技術において使用され

50

るものはいずれも使用でき、特に制限されないが、例えば通常の高価アルコール、アミン類を用いることができ、具体的には、1, 4 - ブチレングリコール、1, 2 - エチレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジシクロヘキシルメチルメタンジアミン（水添MDI）、イソホロンジアミン（IPDA）等が挙げられる。これら鎖延長剤の数平均分子量としては通常20以上、上限として通常15000以下である。

#### 【0097】

上記熱可塑性ポリウレタンの比重については、特に制限はなく、本発明の目的を達成し得る範囲で適宜調整することができるが、下限として、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上であり、上限として、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.25以下である。

10

#### 【0098】

熱可塑性ポリウレタンとしては、市販品を用いることができ、例えば、パンデックスT8290、同T8295、同T8260等（ディーアイシーバイエルポリマー（株）製）や、レザミン2593、同2597等（大日精化工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0099】

この場合、上記カバーを形成する樹脂分を上記熱可塑性ポリウレタンにて構成してもよいが、分子中に一部架橋構造を有するタイプのポリウレタンが好ましく、特に次の2種のポリウレタン（第1のポリウレタン、第2のポリウレタン）から選ばれる少なくとも1種を採用することが更に耐擦過傷性を向上させるために好ましい。

20

#### 【0100】

##### 第1のポリウレタン

上記熱可塑性ポリウレタン（A）とイソシアネート混合物（B）とからなる熱可塑性ポリウレタン組成物を使用すること。

#### 【0101】

上記（B）イソシアネート混合物としては、（b-1）一分子中に官能基として二つ以上のイソシアネート基を持つ化合物を、（b-2）実質的にイソシアネートと反応を生じることのない熱可塑性樹脂中に分散させたものであることが好ましい。ここで、（b-1）一分子中に官能基として二つ以上のイソシアネート基を持つ化合物としては、従来のポリウレタンに関する技術において使用されているイソシアネート化合物を使用でき、例えば芳香族イソシアネート化合物、芳香族イソシアネート化合物の水素添加物、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート等が挙げられ、具体的には前記したようなイソシアネート化合物が挙げられる。ただし、反応性、作業安全性の面から、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートが好適に用いられる。

30

#### 【0102】

また、上記（b-2）実質的にイソシアネートと反応を生じることのない熱可塑性樹脂としては、吸水性が低く、熱可塑性ポリウレタン材料との相溶性に優れた樹脂が好ましい。このような樹脂として、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（ポリエーテル・エステルブロック共重合体、ポリエステル・エステルブロック共重合体等）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

#### 【0103】

反発弾性や強度の観点から、中でもポリエステル系熱可塑性エラストマーが特に好ましい。ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステルを主成分とする熱可塑性エラストマーであれば特に限定されるものではないが、結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメントと、脂肪族ポリエーテル単位及び／又は脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメントとを主たる構成成分とする、ポリエステルベースのブロック共重合体が好適に用いられる。更に、3官能以上の多カルボン酸成分、多官能オキシ成分及び多官能ヒドロキシ成分等を5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。脂肪族ポリエーテル単位及び／又は脂肪族ポリエステル単位からなる低融

50



点重合体セグメント成分において、脂肪族ポリエーテルとしては、例えば、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランとの共重合体等が挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリ（ $\epsilon$ -カプロラクトン）、ポリエナントラクトン、ポリカプリラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等が挙げられる。本発明で好適に用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、例えば“ハイトレル”シリーズ（東レ・デュポン（株）製）、“プリマロイ”シリーズ（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

10

#### 【0104】

（B）イソシアネート混合物を製造する際の、上記（b-2）成分と（b-1）成分の配合比としては、好ましくは、 $(b-1)/(b-2) = 100/5 \sim 100/100$ （質量比）、特に $100/10 \sim 100/40$ （質量比）であることが好ましい。（b-2）成分に対する（b-1）成分の配合量が少なすぎると、（A）熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応に十分な添加量を得るためには、より多くの（B）イソシアネート混合物を添加しなくてはならず、（b-2）成分の影響が大きく作用することでカバー材料である熱可塑性ポリウレタン組成物の物性が不十分となる場合があり、（b-1）成分の配合量が多すぎると、（b-1）成分が混練中にすべり現象を起こし、カバー材料である熱可塑性ポリウレタン組成物の調製が困難となる場合がある。

20

#### 【0105】

（B）イソシアネート混合物は、例えば（b-2）成分に（b-1）成分を配合し、これらを温度 $130 \sim 250$  のミキシングロール又はバンパリーミキサーで十分に混練して、ペレット化又は冷却後粉碎することにより得ることができる。上記（B）イソシアネート混合物としては、市販品を用いることができ、例えば大日精化工業（株）製クロスネートEM30等が好ましく用いられる。なお、上記（B）成分の配合量としては、上記（A）成分100質量部に対して、通常1質量部以上、好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、上限として通常100質量部以下、好ましくは50質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。配合量が少なすぎると十分な架橋反応が得られず、物性の向上が認められない場合があり、配合量が多すぎると経時、熱、紫外線による変色が大きくなる場合や、反発性の低下等の問題が生じるおそれがある。

30

#### 【0106】

##### 第2のポリウレタン

カバー層のうち少なくとも1層が、（A）熱可塑性ポリウレタン及び（B）ポリイソシアネート化合物を主成分とする樹脂配合物の成形物にて形成されるものであり、上記樹脂配合物中には、少なくとも一部に、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存してなるポリイソシアネート化合物が存在するものである。このような熱可塑性ポリウレタンからなるゴルフボールは、反発性、スピン性能、耐擦過傷性に優れたものとなる。

#### 【0107】

上記カバー層は、熱可塑性ポリウレタンを主体としたものであり、（A）熱可塑性ポリウレタン及び（B）ポリイソシアネート化合物を主成分とする樹脂配合物から形成される。

40

#### 【0108】

本発明の効果を十分有効に発揮させるためには、必要十分量の未反応のイソシアネート基がカバー樹脂材料中に存在すればよく、具体的には、上記の（A）成分と（B）成分とを合わせた合計質量が、カバー層全体の質量の60%以上であることが推奨されるものであり、より好ましくは、70%以上である。上記（A）成分及び（B）成分については以下に詳述する。

#### 【0109】

上記（A）熱可塑性ポリウレタンについて述べると、その熱可塑性ポリウレタンの構造

50

は、長鎖ポリオールである高分子ポリオール（ポリメリックグリコール）からなるソフトセグメントと、鎖延長剤及びポリイソシアネート化合物からなるハードセグメントとを含む。ここで、原料となる長鎖ポリオールとしては、従来から熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものはいずれも使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、共役ジエン重合体系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン系ポリオール、ビニル重合体系ポリオールなどを挙げることができる。これらの長鎖ポリオールは１種類のものを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでも、反発弾性率が高く低温特性に優れた熱可塑性ポリウレタンを合成できる点で、ポリエーテルポリオールが好ましい。

10

**【 0 1 1 0 】**

上記のポリエーテルポリオールとしては、例えば、環状エーテルを開環重合して得られるポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（テトラメチレングリコール）、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）などを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては１種類のものを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでも、ポリ（テトラメチレングリコール）及び／又はポリ（メチルテトラメチレングリコール）が好ましい。

**【 0 1 1 1 】**

これらの長鎖ポリオールの数平均分子量としては１５００～５０００の範囲内であることが好ましい。かかる数平均分子量を有する長鎖ポリオールを使用することにより、上記した反発性や生産性などの種々の特性に優れた熱可塑性ポリウレタン組成物からなるゴルフボールを確実に得ることができる。長鎖ポリオールの数平均分子量は、１７００～４０００の範囲内であることがより好ましく、１９００～３０００の範囲内であることが更に好ましい。

20

**【 0 1 1 2 】**

なお、上記の長鎖ポリオールの数平均分子量とは、ＪＩＳ－Ｋ１５５７に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

**【 0 1 1 3 】**

鎖延長剤としては、従来の熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものを好適に用いることができ、例えば、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に２個以上有する分子量４００以下の低分子化合物であることが好ましい。鎖延長剤としては、１，４－ブチレングリコール、１，２－エチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。鎖延長剤としては、これらのうちでも、炭素数２～１２の脂肪族ジオールが好ましく、１，４－ブチレングリコールがより好ましい。

30

**【 0 1 1 4 】**

ポリイソシアネート化合物としては、従来の熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものを好適に用いることができ、特に制限はない。具体的には、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－（又は）２，６－トルエンジイソシアネート、*p*－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン１，５－ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された１種又は２種以上を用いることができる。ただし、イソシアネート種によっては射出成形中の架橋反応をコントロールすることが困難なものがある。本発明においては生産時の安定性と発現される物性とのバランスとの観点から、芳香族ジイソシアネートである４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。

40

**【 0 1 1 5 】**

50

上記（Ａ）成分の熱可塑性ポリウレタンとして最も好ましいものは、長鎖ポリオールとしてポリエーテルポリオール、鎖延長剤として脂肪族ジオール、ポリイソシアネート化合物として芳香族ジイソシアネートを用いて合成される熱可塑性ポリウレタンであって、上記ポリエーテルポリオールが数平均分子量１９００以上のポリテトラメチレングリコール、上記鎖延長剤が１，４－ブチレングリコール、上記芳香族ジイソシアネートが４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのものであるが、特にこれらに限られるものではない。

#### 【０１１６】

また、上記ポリウレタン形成反応における活性水素原子：イソシアネート基の配合比は、上記した反発性、スピン性能、耐擦過傷性及び生産性などの種々の特性がより優れた熱可塑性ポリウレタン組成物からなるゴルフボールを得ることができるよう、好ましい範囲にて調整することができる。具体的には、上記の長鎖ポリオール、ポリイソシアネート化合物及び鎖延長剤とを反応させて熱可塑性ポリウレタンを製造するに当たり、長鎖ポリオールと鎖延長剤とが有する活性水素原子１モルに対して、ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が０．９５～１．０５モルとなる割合で各成分を使用することが好ましい。

10

#### 【０１１７】

上記（Ａ）成分の熱可塑性ポリウレタンの製造方法は特に限定されず、長鎖ポリオール、鎖延長剤及びポリイソシアネート化合物を使用して、公知のウレタン化反応を利用して、プレポリマー法、ワンショット法のいずれで製造してもよい。そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に熔融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いて連続熔融重合により製造することが好ましい。

20

#### 【０１１８】

具体的な（Ａ）成分の熱可塑性ポリウレタンとし、市販品を用いることもでき、例えば、パンドックスＴ８２９５，同Ｔ８２９０，同Ｔ８２６０（いずれもディーアイシーバイエルポリマー社製）などが挙げられる。

#### 【０１１９】

次に、上記（Ｂ）成分として用いられるポリイソシアネート化合物については、単一の樹脂配合物中において少なくとも一部が、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存していることが必要である。即ち、単一の樹脂配合物中に一分子中のすべてのイソシアネート基が完全にフリーな状態であるポリイソシアネート化合物が存在すればよく、このようなポリイソシアネート化合物と、一分子中の一部がフリーな状態のポリイソシアネート化合物とが併存していてもよい。

30

#### 【０１２０】

このポリイソシアネート化合物としては、特に制限はないが、各種のイソシアネートを採用することができ、具体的には、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－（又は）２，６－トルエンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン１，５－ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された１種又は２種以上を用いることができる。上記のイソシアネートの群のうち、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートを採用することが、（Ａ）成分の熱可塑性ポリウレタンとの反応に伴う粘度上昇等による成形性への影響と、得られるゴルフボールカバー材料の物性とのバランスとの観点から好適である。

40

#### 【０１２１】

本発明において、必須成分ではないが、上記（Ａ）及び（Ｂ）成分に、（Ｃ）成分として、上記熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを配合することができる。こ

50

の(C)成分を上記樹脂配合物に配合することにより、樹脂配合物の更なる流動性の向上や反発性、耐擦過傷性等、ゴルフボールカバー材として要求される諸物性を高めることができる。

#### 【0122】

上記(C)成分として、上記熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーとして、具体的には、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、アイオノマー樹脂、スチレンブロックエラストマー、水添スチレンブタジエンゴム、スチレン・エチレン・ブチレン・エチレンブロック共重合体又はその変性物、エチレン・エチレン・ブチレン・エチレンブロック共重合体又はその変性物、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体又はその変性物、ABS樹脂、ポリアセタール、ポリエチレン及びナイロン樹脂から選ばれ、その1種又は2種以上を用いることができる。特に、生産性を良好に維持しつつ、イソシアネート基との反応により、反発性や耐擦過傷性が向上することなどの理由から、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー及びポリアセタールを採用することが好適である。

10

#### 【0123】

上記(A)、(B)及び(C)成分の組成比については、特に制限はないが、本発明の効果を十分に有効に発揮させるためには、質量比で(A):(B):(C)=100:2~50:0~50であることが好ましく、更に好ましくは、(A):(B):(C)=100:2~30:8~50(質量比)とすることである。

#### 【0124】

本発明では、(A)成分と(B)成分、更に加えて(C)成分を混合して樹脂配合物を作製するが、その際、ポリイソシアネート化合物のうち、少なくとも一部に、全てのイソシアネート基が未反応状態で残存するポリイソシアネート化合物が存在するような条件を選択する必要がある。例えば、窒素ガス等の不活性ガスや真空状態で混合すること等の処置を講ずる必要がある。この樹脂配合物は、その後に金型に配置されたコア周囲に射出成形されることになるが、その取り扱いを円滑かつ容易に行う理由から、長さ1~10mm、直径0.5~5mmのペレット状に形成することが好ましい。この樹脂ペレット中には、未反応状態のイソシアネート基が残存しており、コアに射出成形している間やその後のアニーリング等の後処理により、未反応イソシアネート基は(A)成分や(C)成分と反応して架橋構造を形成する。

20

30

#### 【0125】

上記カバーを成形する方法としては、例えば、射出成形機に上述の樹脂配合物を供給し、コアの周囲に熔融した樹脂配合物を射出することによりカバーを成形する方法を採用することができる。この場合、成形温度は熱可塑性ポリウレタン等の種類によって適宜設定し得るが、好ましくは150~250の範囲である。

#### 【0126】

なお、射出成形を行なう場合、樹脂供給部から金型内に至る樹脂経路の一部又は全ての個所において、窒素等の不活性ガス又は低露点ドライエア等の低湿度ガスによるパージ又は真空処理等により低湿度環境下で成形を行なうことが望ましいが、これに限定されるものではない。また、樹脂搬送時の圧送媒体としても、低露点ドライエア又は窒素ガス等の低湿度ガスが好ましいが、これらに限定されるものではない。上記の低湿度環境下で成形を行なうことにより、樹脂が金型内部に充填される前のイソシアネート基の反応の進行を抑制し、ある程度イソシアネート基が未反応状態の形態のポリイソシアネートを樹脂成形物に含めることにより、不要な粘度上昇等の変動要因を減少させ、また、実質的な架橋効率を向上させることができる。

40

#### 【0127】

なお、コア周囲に射出成形する前の樹脂配合物中における未反応状態のポリイソシアネート化合物の存在を確認する手法としては、該ポリイソシアネート化合物のみを選択的に溶解させる適当な溶媒により抽出し、確認する手法等が考えられるが、簡便な方法としては不活性雰囲気下での示差熱重量同時測定(TG-DTA測定)により確認する手法が

50

挙げられる。例えば、本発明で用いられる樹脂配合物（カバー材料）を窒素雰囲気下、昇温速度10 /minにて加熱していくと、約150 程度から緩やかなジフェニルメタンジイソシアネートの重量減少を確認することができる。一方、熱可塑性ポリウレタン材料とイソシアネート混合物との反応を完全に行った樹脂サンプルでは約150 からの重量減少は確認されず、230～240 程度からの重量減少を確認することができる。

【0128】

上記のように樹脂配合物を成形した後、アニーリングを行って架橋反応を更に進行させ、ゴルフボールカバーとしての特性を更に改良することも可能である。アニーリングとは、一定環境下で一定期間熟成させることをいう。

【0129】

更に、本発明におけるカバー材料には、上記樹脂分に加えて、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば顔料、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、離型剤、可塑剤、無機充填剤（酸化亜鉛、硫酸バリウム、二酸化チタン、タングステン等）等を挙げることができる。

【0130】

これら添加剤を配合する場合、その配合量は本発明の目的を損なわない範囲で任意に選択されるが、本発明の必須成分である（A）成分の熱可塑性ポリウレタン100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、上限として通常10質量部以下、より好ましくは5質量部以下になるように配合することが好ましい。

【0131】

本発明における熱可塑性ポリウレタンを用いたカバーの成形は、例えば射出成形機によりコアを被覆した中間層の周囲にカバーを成形することができる。成形温度は通常150～250 の範囲で行われる。

【0132】

次に、本発明のカバーの厚さについては、特に制限はないが、0.5mm以上であることが好ましく、より好ましくは0.7mm以上、更に好ましくは0.9mm以上、最も好ましくは1mm以上であり、上限として、好ましくは2mm以下、より好ましくは1.8mm以下、更に好ましくは1.6mm以下、最も好ましくは1.4mm以下である。カバーが上記範囲よりも薄すぎると、耐久性が劣化して、割れが発生しやすくなり、或いは、耐擦過傷性に劣る場合がある。カバーが上記範囲よりも厚いと、打感が悪くなり、或いは、飛距離が伸びない場合がある。

【0133】

本発明のカバーの材料硬度は、ショアD硬度としては、特に制限はないが、好ましくは47以上、より好ましくは49以上、更に好ましくは51以上、最も好ましくは53以上であり、上限として好ましくは61以下、好ましくは59以下、最も好ましくは57以下である。このショアD硬度が低いと、飛距離が低下し、逆に、高すぎるとフィーリングが硬く感じられる。

【0134】

また、カバー硬度よりも中間層硬度の方が小さく、その硬度差は、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは5以上、最も好ましくは7以上であり、上限として、好ましくは15以下、より好ましくは13以下、更に好ましくは12以下、最も好ましくは11以下である。上記の硬度差の範囲を逸脱すると、割れ耐久性が悪くなり、或いは、打感が悪くなる場合がある。

【0135】

上記カバーと上記中間層との合計厚さは、優れた割れ耐久性及び飛び性能を得る点から、好ましくは2mm以上、より好ましくは2.3mm以上、更に好ましくは2.6mm以上、最も好ましくは2.9mm以上であり、上限として、好ましくは4mm以下、より好ましくは3.7mm以下、更に好ましくは3.4mm以下である。

【0136】

ゴルフボールの直径としては、ゴルフボールの規格に対応するべく、42.67mm以

10

20

30

40

50

上であることが好適である。

また、上記ゴルフボールの直径の範囲において、ボール全体の初期荷重 10 kgf から終荷重 130 kgf まで負荷したときの変形量（別名、製品硬度とも呼ばれる。）は、好ましくは 2.4 mm 以上、より好ましくは 2.6 mm 以上、更に好ましくは 2.8 mm 以上、最も好ましくは 3.0 mm 以上であり、上限値としては、好ましくは 5.0 mm 以下、より好ましくは 4.5 mm 以下、更に好ましくは 4.0 mm 以下、最も好ましくは 3.8 mm 以下である。

#### 【0137】

また、本発明では、ゴルフボールの初速度については、好ましくは 76.8 m/s 以上、より好ましくは 77.0 m/s 以上、より好ましくは 77.2 m/s 以上である。上限として、好ましくは 77.7 m/s 以下、より好ましくは 77.6 m/s 以下、更に好ましくは 77.5 m/s 以下である。なお、ゴルフボールの初速度の定義は、上述したコア及び球体 I の初速度の定義と同様、後述する実施例に記載された方法と同じ測定方法により得られた値である。即ち、R & A の承認する装置である U S G A のドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いて測定した値である。

10

#### 【0138】

ボール表面に形成されるディンプルの個数については、空気力学的性能を高め飛距離を増大させる点から、好ましくは 250 個以上、より好ましくは 270 個以上、更に好ましくは 290 個以上、最も好ましくは 300 個以上であり、上限値として、好ましくは 400 個以下、より好ましくは 380 個以下、更に好ましくは 360 個以下、最も好ましくは 340 個以下である。

20

#### 【0139】

また、ディンプル体積  $V$  にディンプル直径  $D_i$  の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積  $V T$  の総和（総ディンプル弾道体積  $T V T$ ）については、好ましくは 640 以上、より好ましくは 645 以上、更に好ましくは 650 以上、最も好ましくは 655 以上であり、上限として、好ましくは 800 以下、より好ましくは 770 以下、更に好ましくは 740 以下、最も好ましくは 710 以下である。即ち、本発明における  $T V T$  は、各ディンプルの  $V T (= V \times D_i^{0.5})$  の総和である。この場合、ディンプル体積  $V$  とは、特に図示していないが、ディンプルのエッジに囲まれる凹部分の体積である。この  $T V T$  の値により、高ヘッドスピード、特に 45 ~ 55 m/s 程度でのおおよその弾道高さがわかる。通常、 $T V T$  が小さいと仰角が大きくなり、 $T V T$  が大きいと仰角が小さくなる。 $T V T$  が小さすぎると、高弾道になりすぎてランが十分出ず、トータル飛距離が低下する。また、 $T V T$  が大きすぎると、低弾道になりすぎてキャリー不足となり、同様に飛距離が低下する。更に、本発明の  $T V T$  の範囲外では、キャリーのバラツキが大きくなり、いずれも性能の安定性に欠けるものとなる。

30

#### 【0140】

ここで、本発明では、コア、コアを中間層に被覆した球体 I 及びゴルフボールの各初速度 (m/s) については、式 A :  $(\text{コアの初速度} - \text{球体 I の初速度})^2 + (\text{球体 I の初速度} - \text{ゴルフボールの初速度})^2 < 0.40$  を満たすことが条件とされる。この式を満たすこと及び後述する式 B を満たすことにより、打感、割れ耐久性及び耐擦過傷性に優れ、かつフルショット時には低スピン化により飛距離に優れたゴルフボールに仕上げるができる。上記式 (コアの初速度 - 球体 I の初速度)<sup>2</sup> + (球体 I の初速度 - ゴルフボールの初速度)<sup>2</sup> の値の上限値としては、好ましくは 0.35 以下、より好ましくは 0.30 以下、更に好ましくは 0.25 以下である。

40

#### 【0141】

また、本発明では、コア、コアを中間層に被覆した球体 I 及びゴルフボールのそれぞれの初期荷重 10 kgf から終荷重 130 kgf まで負荷したときの変形量 (mm) については、式 B :  $0.30 < (\text{コアの変形量} - \text{球体 I の変形量})^2 + (\text{球体 I の変形量} - \text{ゴルフボールの変形量})^2 < 0.70$  を満たすことが必要である。その理由は、上記式 A で説明したのと同様である。 $(\text{コアの変形量} - \text{球体 I の変形量})^2 + (\text{球体 I の変形量} - \text{ゴルフボールの変形量})^2$

50

フボールの変形量)<sup>2</sup>の下限値として、好ましくは0.35以上、より好ましくは0.40以上、更に好ましくは0.45以上であり、上限値として、好ましくは0.65以下、より好ましくは0.60以下、更に好ましくは0.55以下である。

【0142】

更に、中間層及びカバーの厚さ及び材料硬度について下記式Cを満たすことが好適である。

式C： $0 < [\text{中間層の材料硬度(シヨアド)} \times \text{中間層厚さ(mm)}] - [\text{カバーの材料硬度(シヨアド)} \times \text{カバー厚さ(mm)}] < 40$

上記式において、 $[\text{中間層の材料硬度(シヨアド)} \times \text{中間層厚さ(mm)}] - [\text{カバーの材料硬度(シヨアド)} \times \text{カバー厚さ(mm)}]$ の値については、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上、最も好ましくは15以上であり、上限として、より好ましくは35以下、更に好ましくは30以下、最も好ましくは25以下である。上記値が上記の範囲より大きすぎると、打感や耐久性が悪くなり、また、小さすぎると、飛距離が低下する場合がある。

10

【0143】

また、中間層及びカバーの厚さについては、下記式Dを満たすことが好適である。

式D： $1.2 \leq \text{中間層厚さ} / \text{カバー厚さ} \leq 1.7$

上記の中間層厚さ/カバー厚さの値としては、より好ましくは1.3以上、更に好ましくは1.4以上であり、上限として、好ましくは1.7以下、より好ましくは1.6以下、更に好ましくは1.5以下である。上記値が上記の範囲より大きすぎると、飛距離が伸びない場合があり、また、小さすぎると、打感や耐久性が悪くなり、また、飛距離が低下する場合がある。

20

【0144】

以上説明したように、本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、各層での初速度の差を少なく、かつ各層での特定加重負荷時の変形量の差を小さく適正化することにより、打感が良好になり、アプローチの-spin性能に優れ、かつフルショットにおいて低-spin化を実現させ、飛距離が向上し得、更には、耐擦過傷性及び耐久性にも優れるものである。

【実施例】

【0145】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

30

【0146】

〔実施例1～8、比較例1～5〕

表1に示すNo.1～No.9のいずれかの配合によりコア組成物を調製した後、表中の加硫条件により加硫成形することによりソリッドコアを作製した。

【0147】

【表 1】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
ブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリル酸亜鉛	27.0	25.0	29.5	28.5	27.5	27.5	31.0	24.5	24.5
過酸化物 (1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
過酸化物 (2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫酸バリウム	31.8	32.5	31.0	30.8	31.5	19.4	30.5	32.4	32.8
老化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ペンタクロロチオフェノール亜鉛塩	0.3	0.5	0.1	1	0.5	0.3	0	1	0.3
ステアリン酸亜鉛	5	5	5	5	5	0	5	5	5
比重	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.174	1.23	1.23	1.217
たわみ量 (mm)	4.1	4.6	3.5	3.9	4.1	3.7	3.2	5	4.6

10

表中の配合数字は質量部で表される。

20

## 【 0 1 4 8 】

ブタジエンゴム：ＪＳＲ社製「ＢＲ０１」

アクリル酸亜鉛：日本蒸留工業社製

過酸化物 (1)：日本油脂社製「パークミルＤ」

過酸化物 (2)：日本油脂社製「パーヘキサＣ - ４０」

酸化亜鉛：堺化学工業社製

硫酸バリウム：堺化学工業社製「沈降性硫酸バリウム１００」

老化防止剤：大内新興化学工業社製「ノクラックＮＳ - ６」

ステアリン酸亜鉛：日本油脂社製「ジンクステアレートＧ」

## 【 0 1 4 9 】

30

次いで、表 2 に示す樹脂材料をそれぞれ使用し、上記コアに、中間層、カバーの順に射出成形により形成した。なお、ディンプルについては、共通のディンプル種Ⅰ ( 3 3 6 個、模様は図 2 ) を用いた。

## 【 0 1 5 0 】



【表 2】

	A	B	C	D	E	F	G	H
ハイミラン 1 5 5 7			42.5	40	52		30	
ハイミラン 1 6 0 1			42.5		48			
ハイミラン 1 6 0 5		68.5						50
ハイミラン 1 7 0 6								25
ハイミラン 1 8 5 5				10			20	
ハイミラン AM 7 3 3 1				50			50	
ハイミラン AM 7 3 2 9								25
パンデックス T 8 2 9 5						100		
ニウクレル AN 4 3 1 8			15					
ニウクレル AN 4 3 1 9	84							
ニウクレル 1 5 6 0	1							
ダイナロン 6 1 0 0 P	15	31.5						
ポリイソシアネート化合物						9		
熱可塑性エラストマー						15		
酸化チタン			4.8	2.2	3	3.5	2.2	2.8
ポリエチレンワックス						1.5		1
水酸化カルシウム		2.3						
ポリテール H		2						
ベヘニン酸		18						
酸化マグネシウム	1							
ステアリン酸マグネシウム	59			1	0.6		1	1.7

表中の配合数字は質量部で表される。

## 【 0 1 5 1 】

- ・ハイミラン：三井デュボンポリケミカル製アイオノマー樹脂
- ・パンデックス T 8 2 9 5：DIC Bayer Polymer 社製、MDI - PTM G タイプの熱可塑性ポリウレタン
- ・ニウクレル AN 4 3 1 8、4 3 1 9：三井デュボンポリケミカル製 3 元共重合体
- ・ニウクレル 1 5 6 0：三井デュボンポリケミカル製 2 元共重合体
- ・ダイナロン 6 1 0 0 P：ポリオレフィン結晶ブロック、ポリエチレン / ブチレングラム共重合体を有する熱可塑性ブロックコポリマー、JSR 社製
- ・ポリイソシアネート化合物：4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
- ・熱可塑性エラストマー：東レデュボン社製の「ハイトレル 4 0 0 1」
- ・酸化チタン：石原産業社製「タイペーク R 5 5 0」
- ・ポリエチレンワックス：三洋化成社製「サンワックス 1 6 1 P」
- ・水酸化カルシウム：白石カルシウム社製「CLS - B」
- ・ポリテール H：三菱化学社製 低分子量ポリオレフィン系ポリオール
- ・ベヘニン酸：日本油脂社製「NAA - 2 2 2 S」
- ・酸化マグネシウム：協和化学工業社製「キョーワマグ MF 1 5 0」

・ステアリン酸マグネシウム：日本油脂社製「マグネシウムステアレートG」

#### 【0152】

得られたゴルフボールについて、下記のボール物性を調べた。また、下記方法で飛び試験を行い、またアプローチスピン量、フィーリング、割れ耐久性及び耐擦過傷性を評価した。結果を表3（実施例）、表4（比較例）に示す。

#### 【0153】

##### コア、中間層、製品のたわみ量

対象球体を硬板の上に置き、初期荷重98N(10kgf)から終荷重1275N(130kgf)に負荷した時のその球体のたわみ量(mm)

#### 【0154】

##### コア表面硬度

コア表面をショアD硬度で測定した。

表面硬度は、N=5の各2箇所の条件で実施した。ショアD硬度は、ASTM D-2240に準じて、23に温調後の測定値である。

#### 【0155】

##### 中間層、カバーの材料硬度

ASTM D-2240の基準に従ってショアDを測定した。

#### 【0156】

##### コア、中間層被覆球体I、ゴルフボールの各初速度

初速は、R&Aの承認する装置であるUSGAのドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いて測定した。球体対象物（コア、中間層被覆球体I及びゴルフボール）は $23 \pm 1$ の温度で3時間以上温調し、室温 $23 \pm 2$ の部屋でテストされた。250ポンド(113.4kg)のヘッド（ストライキングマス）を使って打撃速度143.8ft/s(43.83m/s)にてボールを打撃した。1ダースのボールを各々4回打撃して6.28ft(1.91m)の間を通過する時間を計測し、初速を計算した。約15分間でこのサイクルを行った。

#### 【0157】

##### W#1での飛距離

ゴルフ打撃ロボットにブリヂストンスポーツ社製の「Tour Stage X-Driver」(ロフト角10.5°)のドライバーでヘッドスピード(HS)45m/sで各ボールを10発ずつ打撃し、スピン量(rpm)及びトータル飛距離(m)を測定した。

#### 【0158】

##### アプローチスピン

ゴルフ打撃ロボットにブリヂストンスポーツ社製の「Tour Stage X-Wedge」(ロフト角58°)のサンドウェッジ(SW)クラブをセットし、ヘッドスピード(HS)20m/sで打撃した時のスピン量(rpm)を測定した。

#### 【0159】

##### 割れ耐久性

ボールを入射速度43m/sで鉄板製の壁に向かって発射し、それを繰り返し、そのボールが割れた時の回数のN=5の平均値を求め、下記基準により評価した。

：200回以上

×：200回未満

#### 【0160】

##### 打感（フィーリング）

トップアマチュアゴルファー3人がヘッドスピード(HS)40~45m/sでドライバー(W#1)により打撃した時の打感を下記の基準に従って評価した。

：良好な打感

：やや硬い、やや軟らかい

×：硬すぎる、又は軟らかすぎる

#### 【0161】

10

20

30

40

50

耐擦過傷性（耐ささくれ性）

ピッチングウエッジを打撃ロボットにセットし、ヘッドスピード 40 m / s にて打撃してボール表面状態を目視観察し、下記基準にて評価した。

：まだ使える

×：もう使用に耐えない

【 0 1 6 2 】

【表 3】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
コア	配合	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.1	No.6
	外径 (mm)	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	37.3
	変形量 (10-130 kg) (mm)	4.1	4.6	3.5	3.9	4.1	4.1	4.1	3.7
	表面硬度 (Shore-D)	43	41	47	44	43	43	43	47
	初速 (m/s)	77.4	77.3	77.5	78.2	77.8	77.4	77.4	78.1
中間層	材料	A	A	A	A	A	A	A	B
	硬度 (Shore-D)	48	48	48	48	48	48	48	56
	外径 (mm)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	39.7	40.6
	厚さ (mm)	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.8	1.7
	変形量 (10-130 kg) (mm)	3.5	3.9	3.1	3.4	3.5	3.5	3.5	3.1
	初速 (m/s)	77.4	77.2	77.4	77.9	77.7	77.4	77.3	77.7
カバー	材料	C	C	C	C	D	E	C	F
	硬度 (Shore-D)	57	57	57	57	55	60	57	57
	厚さ (mm)	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.5	1.0
ボール	外径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4
	変形量 (10-130 kg) (mm)	3.10	3.50	2.70	3.00	3.20	3.00	3.00	2.80
	初速 (m/s)	77.2	77.1	77.3	77.6	77.1	77.3	77.1	77.3
	式 A	0.04	0.02	0.03	0.18	0.37	0.01	0.05	0.32
	式 B	0.52	0.65	0.32	0.41	0.45	0.61	0.61	0.45
	式 C	16.7	16.7	16.7	16.7	19.4	12.6	0.9	38.2
	式 D	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.20	1.70
	中間層とコア表面の硬度差 (Shore-D)	5	7	1	4	5	5	5	9
W # 1	スピン (rpm)	2600	2470	2740	2640	2680	2530	2680	2710
	トータル (m)	236.0	234.3	237.3	236.7	235.1	237.0	235.9	236.8
S W	スピン (rpm)	5500	5340	5710	5520	5760	5210	5510	5810
	割れ耐久性	○	○	○	○	○	○	○	○
	打感	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐擦過傷性	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

【表 4】

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
コア	配合	No.7	No.8	No.5	No.1	No.9
	外径 (mm)	36.1	36.1	36.1	36.1	36.6
	変形量 (10-130 kg) (mm)	3.2	5.0	4.1	4.1	4.7
	表面硬度 (Shore-D)	49	40	43	43	41
	初速 (m/s)	77.7	77.5	77.8	77.4	77.3
中間層	材料	A	A	A	A	A
	硬度 (Shore-D)	48	48	48	48	48
	外径 (mm)	40.0	40.0	40.0	40.0	39.7
	厚さ (mm)	1.95	1.95	1.95	1.95	1.55
	変形量 (10-130 kg) (mm)	2.9	4.3	3.5	3.5	4.0
	初速 (m/s)	77.5	77.3	77.7	77.4	77.2
カバー	材料	C	E	G	H	E
	硬度 (Shore-D)	57	60	53	63	60
	厚さ (mm)	1.35	1.35	1.35	1.35	1.5
ボール	外径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4
	変形量 (10-130 kg) (mm)	2.50	3.70	3.30	2.90	3.50
	初速 (m/s)	77.4	77.2	77.0	77.4	77.2
	式 A	0.05	0.05	0.50	0.00	0.01
	式 B	0.25	0.85	0.40	0.72	0.74
	式 C	16.7	12.6	22.1	8.5	-15.6
	式 D	1.44	1.44	1.44	1.44	1.03
	中間層とコア表面の硬度差 (Shore-D)	-1	8	5	5	7
W # 1	スピン (rpm)	2820	2410	2740	2580	2460
	トータル (m)	237.9	233.6	233.9	237.6	235.4
SW	スピン (rpm)	5840	5090	5900	4890	4960
	割れ耐久性	○	×	○	○	×
	打感	×	△	○	×	△
	耐擦過傷性	×	○	×	○	○

## 【 0 1 6 4 】

比較例 1 では、式 B の値が小さすぎるため、打感が硬く、耐擦過傷性も悪い。

比較例 2 では、式 B の値が大きすぎるため、W # 1 での飛距離が出ず、割れ耐久性も劣る。

比較例 3 では、式 A の値が大きすぎるため、W # 1 の飛距離が出ず、耐擦過傷性も悪い。

比較例 4 では、式 B の値が大きすぎるため、アプローチスピンのかかりが悪く、打感も硬い。

10

20

30

40

50

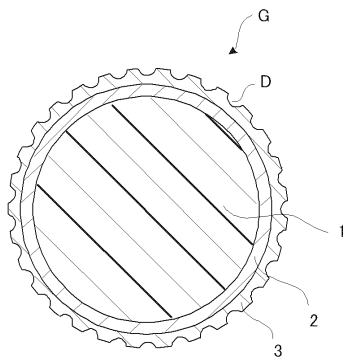
比較例 5 では、式 B の値が大きすぎるため、アプローチスピンのかかりが悪く、割れ耐久性も劣る。

【符号の説明】

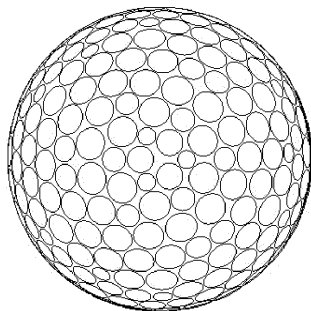
【 0 1 6 5 】

- 1 ソリッドコア
- 2 中間層
- 3 カバー
- D ディンプル
- G ゴルフボール

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 樋口 博士  
埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内
- (72)発明者 新井 大助  
埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内
- (72)発明者 永沢 裕之  
埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

審査官 大澤 元成

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 3 0 6 6 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 1 1 6 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 6 7 2 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 3 1 9 6 6 6 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 5 3 5 7 8 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
A 6 3 B 3 7 / 0 0