



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I445724 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099124901

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G18/32 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

A63B37/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 美國

12/827,360

(71)申請人：耐基國際有限公司 (百慕達) NIKE INTERNATIONAL LTD. (BM)

美國

(72)發明人：成昕 CHENG, HSIN (TW)；周建新 CHOU, CHIEN HSIN (TW)；黃宗煜 HUANG, CHUNGYU (TW)；劉振泰 LIU, CHEN TAI (TW)；市川八州史 ICHIKAWA, YASUSHI (JP)；石井秀幸 ISHII, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 5089586

US 2009/0082136A1

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

含有交聯的熱塑性聚胺甲酸酯之高爾夫球

GOLF BALLS INCLUDING CROSSLINKED THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(57)摘要

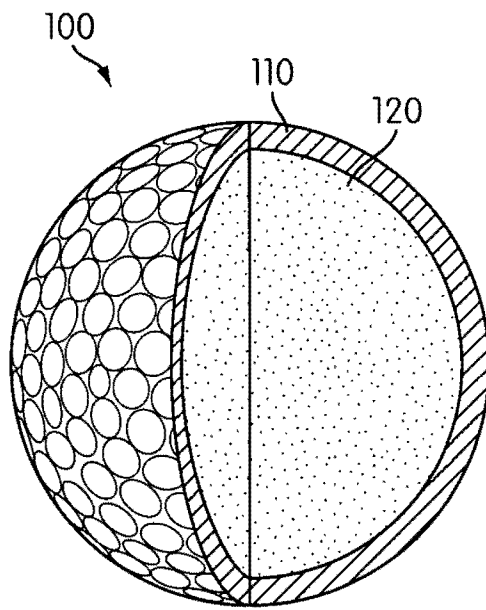
本揭露係有關於自交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體製造之高爾夫球。交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含位於硬鏈段之交聯，其中，交聯係位於硬鏈段之不飽和鍵藉由自由基起始劑催化之反應產物。交聯係自作為鏈伸長劑之不飽和二元醇形成。不飽和二元醇可為三羥甲基丙烷單烯丙基醚 (TMPME)。高爾夫球可於覆蓋層包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，於此情況，覆蓋層可展現高程度之耐磨損性。

This disclosure relates to golf balls made from a crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer. The crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer includes crosslinks located in the hard segments, where the crosslinks being the reaction product of unsaturated bonds located in the hard segments as catalyzed by a free radical initiator. The crosslinks may be formed from an unsaturated diol as a chain extender. The unsaturated diol may be trimethylolpropane monoallylether (TMPME). The golf ball may include the crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer in the cover layer, in which case the cover layer may exhibit a high degree of scuff resistance.

100 . . . 高爾夫球

110 . . . 覆蓋層

120 . . . 球心



第 1 圖

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99124P01

C08B 18/32 (2006.01)

※申請日： 99. 7. 28

※IPC 分類：

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

A63B 37/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有交聯的熱塑性聚胺甲酸酯之高爾夫球

GOLF BALLS INCLUDING CROSSLINKED THERMOPLASTIC
POLYURETHANE

二、中文發明摘要：

本揭露係有關於自交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體製造之高爾夫球。交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含位於硬鏈段之交聯，其中，交聯係位於硬鏈段之不飽和鍵藉由自由基起始劑催化之反應產物。交聯係自作為鏈伸長劑之不飽和二元醇形成。不飽和二元醇可為三羥甲基丙烷單烯丙基醚(TMPME)。高爾夫球可於覆蓋層包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，於此情況，覆蓋層可展現高程度之耐磨損性。

三、英文發明摘要：

This disclosure relates to golf balls made from a crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer. The crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer includes crosslinks located in the hard segments, where the crosslinks being the reaction product of unsaturated bonds located in the hard segments as catalyzed by a free radical initiator. The crosslinks may be formed from an unsaturated diol as a chain extender. The unsaturated diol may be trimethylolpropane monoallylether (TMPME). The golf ball may include the crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer in the cover layer, in which case the cover layer may exhibit a high degree of scuff resistance.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100...高爾夫球

110...覆蓋層

120...球心

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明背景

發明領域

本發明係有關於高爾夫球及其製造，且特別係具有熱塑性聚胺甲酸酯覆蓋物之高爾夫球。

【先前技術】

相關技藝說明

高爾夫球覆蓋物一般分成二種型式：熱塑性覆蓋物及熱固性覆蓋物。熱塑性聚合物材料可被可逆式地熔融，因此，可利用此性質用於諸如壓縮模製之各種製造技術。另一方面，熱固性聚合物材料一般係藉由混合二或更多組份形成一經固化之聚合物材料而形成，其不能被再次熔融或再次加工。當用於製造高爾夫球時，每一種聚合物材料存在優點及缺點。

用於高爾夫球覆蓋物之熱塑性材料通常可包含離子聚合物(ionomer，後稱離聚物)樹脂、高度中和化之酸聚合物組成物、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂，及其等之混合物。其間，離聚物樹脂及聚胺甲酸酯樹脂用於高爾夫球覆蓋物係普遍材料。

離聚物樹脂，諸如，Surlyns®(可購自E. I. DuPont de Nemours and Company)，傳統上已用於高爾夫球覆蓋物。例如，Dunlop Rubber Company獲得第一件關於SurlynR用於高爾夫球覆蓋物之專利，1969年7月8日頒發之美國專利第

3,454,280號案。自此，已有多數之有關於使用離聚物樹脂於高爾夫球之覆蓋組成物之揭示，例如，美國專利第3,819,768、4,323,247、4,526,375、4,884,814及4,911,451號案。

但是，以離聚物樹脂覆蓋之高爾夫球遭受於重複擊球期間，特別是以鐵桿時，覆蓋物表面會受球桿面上之凹槽刮損之問題。換言之，離聚物覆蓋物具有差的耐磨損性。再者，以巴拉塔(balata)橡膠或聚胺甲酸酯覆蓋之球相比，以離聚物覆蓋之球通常具有較差之旋轉及觸擊感性質。使用較軟之離聚物樹脂用於覆蓋物會使旋轉及觸感改善達某一程度，但亦會損及高爾夫球之彈性，因為此等球通常具有較低之彈性恢復係數(C.O.R.)。再者，此等較軟離聚物覆蓋物之耐磨損性通常仍不足。

熱塑性聚胺甲酸酯彈性體亦被作為覆蓋物材料，如(例如)美國專利第3,395,109、4,248,432及4,442,282號案所述。但是，其間揭示之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體不能滿足模製性、擊球感、控制、彈性，及以鐵桿擊球時之耐磨損性之所有要求。

另一方面，熱固性聚合物材料，諸如，聚胺甲酸酯彈性體、聚醯胺彈性體、聚尿素彈性體、含二烯之聚物、交聯之以金屬芳香類催化之聚烯烴，及聚矽氧，亦可用以製造高爾夫球。此等材料間，熱固性聚胺甲酸酯彈性體係普遍。

許多努力，諸如，美國專利第3,989,568、4,123,061、

5,334,673，及5,885,172號案所述，已使用熱固性聚胺甲酸酯彈性體作為巴拉塔橡膠及離聚物樹脂之替代物。熱固性聚胺甲酸酯彈性體係相對較不昂貴且提供良好之觸擊感及良好耐磨損性。特別地，與經軟化之離聚物樹脂摻合物相比，熱固性聚胺甲酸酯彈性體於耐損性可呈現改良。但是，熱固性材料需複雜之製造程序以引入原料，然後，產生固化反應，此造成製造方法較無效率。

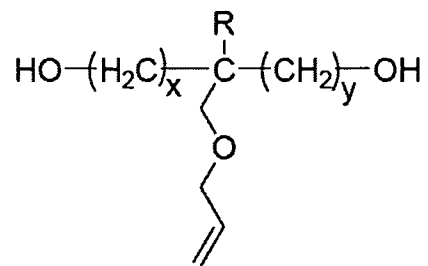
因此，因為前述理由，需要發展一種可有效率製造之具有良好耐磨損性之高爾夫球覆蓋物材料。於此項技藝需要一種解決如上所探討之習知技藝缺點之系統及方法。

【發明內容】

發明概要

於一方面，此揭露提供一種高爾夫球，其包含一交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體；此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體含有硬鏈段及軟鏈段；其中，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體含有位於硬鏈段之交聯，此等交聯係位於硬鏈段之不飽和鍵藉由一自由基起始劑催化之反應產物。

於如上高爾夫球之一特別實施例，此揭露提供一種高爾夫球，其中，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體含有自烯丙基醚側基團形成之交聯，且交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體係自有機異氰酸酯與一如下反應物之混合物反應形成之反應產物：(a)一如下化學式之具有二個一級羥基基團及至少一個烯丙基醚側基團之不飽和二元醇



其中，R係具有或不具有經修飾之官能基團之烷基基團，且x及y係1至4之整數；(b)一具有至少二個與異氰酸酯反應之位置且具有少於約450之分子量之鏈伸長劑；(c)一具有約500與約4,000間之分子量之長鏈多元醇；及(d)一足夠程度之自由基起始劑，以便能產生自由基，其藉由自由基起始誘發硬鏈段內之交聯結構。

於另一方面，本揭露提供一種高爾夫球，其包含一內球心層、一實質上圍繞內球心層之外球心層、一實質上圍繞外球心層之內覆蓋層，及一實質上圍繞內覆蓋層之外覆蓋層；其中，外覆蓋層包含一具有位於硬鏈段之交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，此等交聯係位於硬鏈段之不飽和鍵藉由自由基起始劑催化之反應產物；且高爾夫球滿足下列要求：(1)高爾夫球於10至130公斤之荷重下具有從約2至約4毫米之壓縮變形量；(2)內球心層具有從約0.79至約0.92之於每秒40公尺之彈性恢復係數，內球心之彈性恢復係數係高於高爾夫球者；(3)外覆蓋層具有從約20至約75之肖氏D硬度；及(4)外覆蓋層具有從約1 kpsi至約150 kpsi之撓曲模量。

本發明之其它系統、方法、特徵及優點對熟習此項技藝者於檢視下列特徵及詳細說明將會明顯，或會變明顯。

所意欲者係所有此等另外之系統、方法、特徵及優點被包含於此說明及此概要內，於本發明之範圍內，且係受下列申請專利範圍保護。

圖式簡單說明

本發明參考下列圖式及說明將被更佳地瞭解。圖式中之組份不需依比例，相反地，於例示本發明原理時被強調。再者，於圖式中，於不同圖式，相同參考編號係指示相對應零件。

第1圖顯示依據本揭露之一代表性之高爾夫球，此高爾夫球係具有一二件式結構；

第2圖顯示一第二代表性高爾夫球，其具有一內覆蓋層及一外覆蓋層；

第3圖顯示一第三代表性高爾夫球，其具有一內球心及一外球心；

第4圖顯示一第四代表性高爾夫球，其具有一內球心、一外球心、一內覆蓋層，及一外覆蓋層。

【實施方式】

詳細說明

一般，此揭露提供自交聯的熱塑性聚胺甲酸酯製造之高爾夫球，其中，交聯係於硬鏈段形成。高爾夫球之任何層可自此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯製造，且於特別實施例，覆蓋物係自此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯製造。因為此等特殊交聯，覆蓋物之耐磨損性可被重大改良。

除非此間於下所另外探討外，此間探討之任何高爾夫

球一般可為此項技藝已知之任何型式之高爾夫球。即，除非本揭露有相反指示，高爾夫球一般可具有傳統上用於高爾夫球之任何結構，且可由已知用於高爾夫球製造之任何各種材料製造。

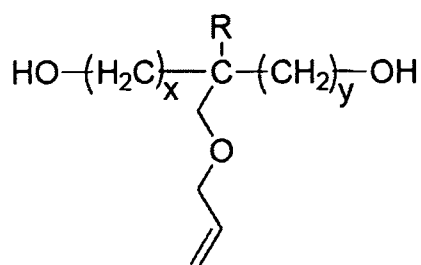
第1圖顯示依據本揭露之第一實施例之一高爾夫球100。高爾夫球100係一二件式之高爾夫球。特別地，高爾夫球100包含實質上圍繞球心120之覆蓋層110。於高爾夫球100，覆蓋物110或球心120之任一者或二者可由交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體製造。於特別實施例，覆蓋層110包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。

如熱塑性聚胺甲酸酯已知所包含般，此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含硬鏈段及軟鏈段。熱塑性聚胺甲酸酯一般係由(1)長鏈多元醇，(2)相對較短之鏈伸長劑，及(3)二異氰酸酯構成。一旦反應，由鏈伸長劑及二異氰構成之聚合物鏈之部份一般係經由弱(即，非共價)締結，諸如，經由凡德瓦(Van der Waals)力、偶極-偶極交互作用或氫鍵，而使本身校直成半結晶結構。此等部份一般被稱為硬鏈段，因為此半結晶結構係比由長鏈多元醇構成之非結晶部份更硬。

此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯可包含特定地位於硬鏈段之交聯。此等交聯可為位於硬鏈段之不飽和鍵藉由自由基起始劑催化之反應產物。此等不飽和鍵可藉由使用不飽和二元醇作為鏈伸長劑而被引入硬鏈段內。於特別實施例，此等交聯可自存在於硬鏈段之烯丙基醚側基團形成。

於特別實施例，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可自有機異氰酸酯與如下之混合物反應而衍生：

(a)一如下化學式之具有二個一級羥基基團及至少一個烯丙基醚側基團之不飽和二元醇



(1)

其中，R係一具有或不具有經修飾之官能基團之烷基基團，且x及y係1至4之整數；

(b)一具有至少二個與異氰酸酯反應之位置且具有少於約450之分子量之鏈伸長劑；

(c)一具有約500與約4,000間之分子量之長鏈多元醇；及

(d)一足夠程度之自由基起始劑，以便能產生自由基，其藉由自由基起始誘發硬鏈段內之交聯結構。

每一如上列示之反應物將更詳細地探討，且需瞭解一特別反應物之任何特別實施例可依據如上之一般配製與另一反應物之任何其它特別實施例混合及配合。再者，任何反應物一般可與相同型式之其它反應物組合地使用，如此，除其它特定者外，此間之任何列示可假設為包含其混合物。

有機異氰酸酯可包含已知之芳香族、脂族，及環脂族之二或多異氰酸酯之任何者。適合異氰酸酯之例子包含：

2,2-、2,4- (及特別地) 4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯，及其等之異構混合物；聚苯撐聚甲撐聚異氰酸酯(聚-MDI，PMDI)；2,4-及2,6-甲苯二異氰酸酯，及其等之異構混合物，諸如，2,4-及2,6-異構物之80:20之混合物；飽和之異佛爾酮二異氰酸酯；1,4-丁二異氰酸酯；1,5-戊二異氰酸酯；1,6-己二異氰酸酯；1,4-環己烷二異氰酸酯；PMDI之環脂族類似物等。

適合之鏈伸長劑可包含普遍之二元醇，諸如，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二羥基乙氧基氫醌、1,4-環-己烷二甲醇、1,4-二羥基環己烷等。微量之交聯劑(諸如，丙三醇、三羥甲基丙烷、二乙醇胺，及三乙醇胺)可與二元醇鏈伸長劑結合使用。

除普遍之二元醇鏈伸長劑外，二胺及胺基醇亦可被使用。適合之二胺之例子包含脂族、環脂族，或芳香族之二胺。特別地，二胺鏈伸長劑可為乙二胺、己二胺、1,4-環己二胺、聯苯胺、甲苯二胺、二胺基二苯基甲烷、苯二胺或肼之異構物。芳香族胺亦可被使用，諸如，MOCA(4,4-甲撐基-雙-鄰-氯苯胺)、M-CDEA(4,4-甲撐基雙(3-氯-2,6-二乙基-苯胺))。適合之胺基醇之例子係乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-油基乙醇胺、N-環己基異丙醇胺等。各種不同型式之鏈伸長劑之混合物亦可被用以形成此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯。

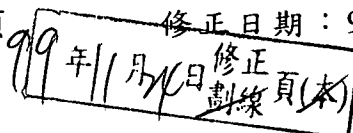
長鏈多元醇(多元醇)一般可為聚酯多元醇或聚醚多元

醇。因此，此交聯的熱塑性聚胺甲酸酯任一普遍型式之聚胺甲酸酯：以聚醚為主之聚胺甲酸酯彈性體或以聚酯為主之聚胺甲酸酯彈性體，或其等之混合物。

長鏈多元醇可為一具有500與4,000間之分子量之多羥基化合物。適合之長鏈多元醇一般可包含線性之聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚內酯(例如， ϵ -己內酯)，及其等之混合物。除具有羥終端基團之多元醇外，此多元醇可包含羧基、胺基或巰基終端基團。

聚酯多元醇係藉由二羧酸及二元醇或其可酯化之衍生物之反應而產生。適合之二羧酸之例子包含琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、馬來酸、福馬酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸，及對苯二甲酸。適合二元醇之例子包含乙二醇、二乙二醇、1,2-及1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、丙三醇及三羥甲基丙烷、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、丁二醇、1,4-環己烷-二甲醇等。二羧酸及二元醇皆可個別地或以混合物使用以製造用於實際應用之特定聚酯。

聚醚多元醇係藉由烯化氧與多元醇起始劑之開環加成聚合反應製備。適合之聚醚多元醇之例子係聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚四甲撐基醚二醇(PTMEG)。諸如聚氧丙二醇及聚氧乙二醇，聚-1,2-氧丁二醇及聚氧乙二醇，聚-1,4-丁二醇及聚氧乙二醇之組合物之嵌段共聚物於本發明亦係較佳。



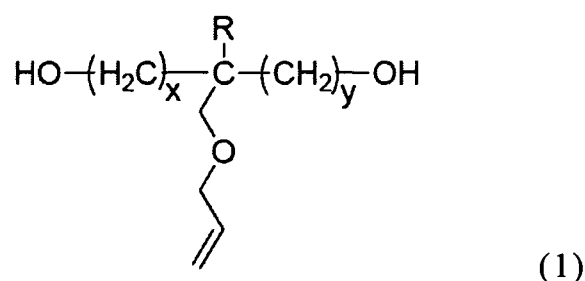
聚碳酸酯多元醇係經由二元醇與光氣、氯甲酸酯、二烷基碳酸酯或二烯丙基碳酸酯之縮合反應製造。交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體之適合聚碳酸酯多元醇中之二元醇之例子係乙二醇、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇，及1,5-戊二醇。

交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含一足夠程度之自由基起始劑，以便能藉由自由基起始誘發硬鏈段內之交聯結構。自由基起始劑會經由熱裂解或UV輻射產生自由基。當自由基起始劑之半衰期及其操作溫度於製造方法中被考量，起始劑對不飽和二元醇之重量比例可為從0.1:100至100:100。於特別實施例，自由基起始劑對不飽和二元醇之重量比例可為約5:100。

各種已知之自由基起始劑可作為用以製造本發明之具有交聯結構之聚胺甲酸酯彈性體之基來源。適合之基起始劑可包含過氧化物、硫及硫化物，且過氧化物於某些實施例可能特別適合。過氧化物可為脂族過氧化物或及芳香族過氧化物，或其等之混合物。芳香族過氧化物，諸如，二乙醯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、二枯基過氧化物、二苯甲醯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(丁基過氧)-3-己炔、2,5-雙-(第三丁基過氧)-2,5-二甲基己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸酯、1,4-雙-(第三丁基過氧異丙基)苯、第三丁基過氧苯甲酸酯、1,1-雙-(第三丁基過氧)-3,3,5三甲基環己烷，及二(2,4-二氯-苯甲醯基)於某些實施例可作為自由基起始劑。

不飽和二元醇一般可為任何具有至少一不飽和鍵之二元醇。如一般所知，不飽和鍵可為於二碳原子間之雙鍵(如於烯中)或三鍵(如於炔中)。於特別實施例，不飽和二元醇可具有二個一級醇基團。二個一級醇基團之存在會造成有利之反應動力學，如此，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯可以輕易控制之一步驟連續方法形成。

於特別實施例，不飽和二元醇可具有二個一級羥基基團及至少一個烯丙基醚側基團，而具有化學式：



其中，R係一具有或不具有經修飾之官能基團之烷基基團，且x及y係1至4之整數。於特別實施例，x及y可皆具有1、2、3或4之數值。於其它實施例，x及y每一者可具有1與4間之不同數值。

於一特別實施例，不飽和二元醇可為三羥甲基丙烷單烯丙基醚(TMPME)。TMPME亦可稱為“三羥甲基丙烷單烯丙基醚”、“三羥甲基丙烷單烯丙基醚”，或“三羥甲基丙烷單烯丙基醚”。TMPME具有CAS編號682-11-1。TMPME亦可稱為1,3-丙二醇，2-乙基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]或2-烯丙氧基甲基-2-乙基-1,3-丙二醇。TMPME可購自Perstorp Specialty Chemicals AB。

可作為化學式(1)之不飽和二元醇之其它適合化合物可

包含：1,3-丙二醇，2-(2-丙烯-1-基)-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；1,3-丙二醇，2-甲基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；1,3-丙二醇，2,2-雙[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；及1,3-丙二醇，2-[(2,3-二溴丙氧基)甲基]-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]。於化學式(1)之範圍內之進一步化合物可為熟習此項技藝者所知，且可用於本揭露。

交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對不飽和二元醇之重量比例一般可為從約100:0.1至約100:25。於特別實施例，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對不飽和二元醇之重量比例可為約100:10。再者，構成交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體之反應物之NCO指數可為從約0.9至約1.3。如一般所知，NCO指數係異氰酸酯官能基團對含活性氫之基團之莫耳比例。於特別實施例，NCO指數可為約1.0。

選擇性地，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含進一步之組份，諸如，填料及/或添加劑。填料及添加劑可以任何各種所欲特性為基準而使用，諸如，促進物理性質、耐紫外線，及其它性質。例如，為改良耐紫外線，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含至少一光穩定劑。光穩定劑可包含位阻胺、UV穩定劑，或其等之混合物。

無機或有機填料亦可添加至交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。適合之無機填料可包含矽酸鹽礦物質、金屬氧化物、金屬鹽、黏土、金屬矽酸鹽、玻璃纖維、天然纖維礦物質、合成纖維礦物質，或其等之混合物。適合之有機填料可包含碳黑、富勒烯及/或碳奈米管、三聚氰胺樹脂、纖

維素纖維、聚醯胺纖維、聚丙烯腈纖維、聚胺甲酸酯纖維、以芳香族及/脂族二羧酸酯為主之聚酯纖維、碳纖維，或其等之混合物。無機及有機填料可個別或以其等之混合物使用。填料之總量可為聚胺甲酸酯組份之約0.5至約30重量%。

阻燃劑亦可用以改良交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體之耐燃性。適合之阻燃劑可包含有機磷酸鹽、金屬磷酸鹽、金屬聚磷酸鹽、金屬氧化物(諸如，氧化鋁水合物、三氧化銻、氧化砷)、金屬鹽(諸如，硫酸鈣、可膨脹之石墨)，及三聚氰酸衍生物(諸如，三聚氰胺三聚氰酸鹽)。此等阻燃劑可個別或以其等之混合物使用，且阻燃劑之總量可為聚胺甲酸酯組份之約10至約35重量%。

為改良韌性及壓縮回彈性，交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含至少一分散劑，諸如，含有不飽和鍵之單體或寡聚物。適合單體之例子包含苯乙烯、丙烯酸酯；適合之寡聚物包含二-及三-丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、酯丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、胺甲酸酯或尿素丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯。

若高爾夫球之最外層包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，則交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可包含至少一白色色料，以助於較佳可見性。白色色料可選自二氧化鈦、氧化鋅，或其等之混合物所組成之族群。

交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體一般可藉由單螺桿、雙螺桿，或批式方法形成，以使上述所有成份混合及反應。反應方法之產物可呈丸粒或研磨片之型式。

若單螺桿或雙螺桿方法被使用，熔融混合物於螺桿擠

塑機內之暫留時間一般可為約0.3至約10分鐘之範圍，且於某些實施例可為約0.4至約4分鐘。螺桿外殼之溫度可為約70°C至280°C之範圍。離開擠塑機之熔融物可使用用於下列射出或擠塑應用之任何方法冷卻及碎成小物件。

若批式方法被用以形成交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，所有組份係於約70°C至120°C範圍之溫度以高攪拌之攪拌器持續約1至約3分鐘而熔融及混合在一起。其後，混合物接受於約70°C至150°C之溫度之固化後處理持續約5至約18小時。藉由此批式方法製造之產物研磨成碎片型式以供射出或擠塑之應用。

第2圖顯示依據本揭露之第二實施例之一高爾夫球200。高爾夫球200包含一球心230、一實質上圍繞球心230之內覆蓋層220，及一實質上圍繞內覆蓋物220之外覆蓋層210。高爾夫球200之任何層可包含如上所述之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。

於某些實施例，內覆蓋層220及外覆蓋層210包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於其它實施例，內覆蓋層220或外覆蓋層210包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於其它實施例，外覆蓋層210特別地包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於此等實施例，外覆蓋層210可具有約20至約75，或約40至約65，之表面肖氏D硬度。外覆蓋層210可具有依據ASTM D790之約1至約150 kpsi之撓曲模量。

第3圖顯示一依據本揭露之第三實施例之高爾夫球300。高爾夫球300包含一內球心層330、一實質上圍繞內球

心層330之外球心層320，及一實質上圍繞外球心層320之覆蓋層310。高爾夫球300之任何層可包含如上所述之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於某些實施例，覆蓋層310包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。如覆蓋層210，覆蓋層310可具有約20至約75，或約40至約65，之表面肖氏D硬度。覆蓋層310亦可具有依據ASTM D790之約1至約150 kpsi之撓曲模量。

第4圖顯示一依據本揭露之第四實施例之高爾夫球400。高爾夫球400包含一內球心層440、一實質上圍繞內球心層440之外球心層430、一實質上圍繞外球心層430之內覆蓋層420，及一實質上圍繞內覆蓋層420之外覆蓋層410。高爾夫球400之任何層可包含如上所述之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。

於某些實施例，內覆蓋層420及外覆蓋層410皆包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於其它實施例，內覆蓋層420或外覆蓋層410可包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於特別實施例，外覆蓋層410包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。於此等實施例，外覆蓋層410可具有約20至約75，或約40至約65，之表面肖氏D硬度。外覆蓋層410亦可具有依據ASTM D790之約1至約150 kpsi之撓曲模量。

依據本揭露之高爾夫球之結構不限於上述實施例。一依據此揭露之高爾夫球一般可採用任何結構，諸如，常規或非常規之結構。常規之高爾夫球係符合美國高爾夫協會(USGA)核准之高爾夫規定之高爾夫球。

如上各種不同描述之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可用於藉由射出模製或壓縮模製而製造高爾夫球。射出模製可用於特別實施例以達成增加之生產率。一般，自由基起始劑可於製造期間之多個階段之任一者添加至聚合混合物。例如，基起始劑可於聚合混合物之擠塑期間或於壓縮模製期間添加。相似地，自由基起始劑可於製造之多個階段之任一者期間被活化以形成交聯。例如，自由基起始劑可於擠塑方法期間藉由加熱活化。

對於非包含交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體之層之任何球層，適合材料可選自己知用於高爾夫球製造之各種材料之任何者。特別地，此等其它材料可選自下列族群：(1) 選自離聚物樹脂、高度中和化之酸聚合組成物、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂，及其等之混合物所組成族群之熱塑性材料；或(2) 選自聚胺甲酸酯彈性體、聚醯胺彈性體、聚尿素彈性體、含二烯之聚合物(諸如，聚丁二烯)、交聯的以金屬芳香類催化之聚烯烴、聚矽氧，及其等之混合物所組成族群之熱固性材料。

例如，於球心結構係多層之實施例，構成內球心層330(如第3圖所示)或內球心層440(如第4圖所示)之材料選擇不被特別限制。構成內球心層330或內球心層440之材料可選自下列族群：(1)選自離聚物樹脂、高度中和化之酸聚合組成物、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂，及其等之混合物所組成族群之熱塑性材料；或(2)選自聚胺甲酸酯彈性體、聚醯胺彈性體、聚尿素彈性體、含二烯之聚

合物(諸如，聚丁二烯)、交聯的以金屬芳香類催化之聚烯烴、聚矽氧，及其等之混合物所組成族群之熱固性材料。

於各種不同之熱塑性及熱固性之材料間，離聚物樹脂或高度中和化之酸聚合組成物於特別實施例可包含內球心層330或內球心層440。例如，皆由E. I. Dupont de Nemours and Company製造之Surlyn®、HPF 1000、HPF 2000、HPF AD1027、HPF AD1035、HPF AD1040及其等之混合物可被使用。

內球心層330或內球心層440可藉由諸如熱壓模製或射出模製之製造方法製造。內球心層330或內球心層440之直徑可為約19毫米至約37毫米之範圍，或約21毫米至約35毫米之範圍，或約23毫米至約32毫米之範圍。內球心層330或內球心層440可具有20至70之表面肖氏D硬度。

於某些實施例，若內球心層330或內球心層440係自熱塑性材料製造，則外球心層320或外球心層430可自熱固性材料製造。特別地，外球心層320或外球心層430可包含聚胺甲酸酯彈性體、聚醯胺彈性體、聚尿素彈性體、含二烯之聚合物(諸如，聚丁二烯)、交聯的以金屬芳香類催化之聚烯烴、聚矽氧，及其等之混合物。於特別實施例，外球心層320或外球心層430可包含聚丁二烯。

於特別實施例，一球心層可包含1,4-順聚丁二烯以達成較佳之彈性性能。特別地，1,4-順-聚丁二烯可作為外球心層320或外球心層430之基本材料，且與其它成份混合。但是，一般，1,4-順-聚丁二烯可為至少50重量份，其係以100

重量份之外球心層320或外球心層430之組合為基準。

具較大比重之諸如交聯劑及填料之其它添加劑可進一步添加至外球心層320或外球心層430之組合。交聯劑可選自二丙烯酸鋅、丙烯酸鎂、甲基丙烯酸鋅，及甲基丙烯酸鎂所組成之族群。於特別實施例，丙烯酸鋅可被使用以達成增加之彈性。

為增加比重，適合之填料可於球心層之橡膠組成物內添加。填料可為氧化鋅、硫酸鋇、碳酸鈣，及碳酸鎂。具有較大比重之諸如金屬粉末之其它添加亦可被使用，諸如，鎢。藉由調整填料之量，外球心層320或外球心層430之比重可被控制。

最後，外球心層320或外球心層430可具有30至75之表面肖氏D硬度。

另外，內球心層330或內球心層440可包含前述之熱固性材料，而外球心層320或外球心層430可包含熱塑性材料，或其等之組合物。

於其間球心結構係多層之實施例，於每秒四十(40)公尺之內球心層(諸如，第3圖之內球心層330及第4圖之內球心層440)之C.O.R可為約0.79至約0.92，且高於整體高爾夫球者。再者，於每秒四十(40)公尺之高爾夫球之C.O.R.可為至少約0.77。

於高爾夫球之最後覆蓋層被模製後，高爾夫球可進行各種傳統之最後加工處理，諸如，拋光、壓印及上漆。經最後加工之高爾夫球於10至130公斤之荷重下可具有2至4

毫米之壓縮變形量。

於特別實施例，各種測量性質之任何者可存在於一以其任何組合之依據此揭露之高爾夫球。例如，一依據此揭露之多部份之高爾夫球可展現下列性質：(1)高爾夫球於10至130公斤之荷重下具有約2至約4毫米之壓縮變形；(2)內球心層具有約0.79至約0.92之於40公尺/秒之彈性恢復係數，內球心之彈性恢復係數係高於高爾夫球者；(3)外覆蓋層具有約20至約75之肖氏D硬度；及(4)外覆蓋層具有約1 kpsi至約150 kpsi之撓曲模量。

實施例

依據本揭露之二高爾夫球係如下所述般製造，且其耐磨損性與多個比較例比較。

對於每一高爾夫球，球心係自選自第1表之材料製造，且球心層係自選自第2表之材料製造。第1及2表列示之材料之量係以重量份(pbw)或重量百分率顯示。

第1表-球心材料		
橡膠化合物：	A	B
TAIPOL™ BR0150*	100	100
二丙烯酸鋅	28	25
氧化鋅	5	5
硫酸鋇	16	18
過氧化物	1	1

TAIPOL™ BR0150係Taiwan Synthetic Rubber Corp.製造之橡膠之商標名。

第2表-覆蓋物材料							
	C	D	E	F	G	H	I
PTMEG(pbw)	100	100	100	100			
BG(pbw)	15	15	15	15			
TMPME(相對於總組份之重量%)	10%	10%	0	10%			
DCP(相對於總組份之重量%)	0.2%	0.5%	0	0			
MDI(pbw)	87.8	87.8	55.0	87.8			
(NCO指數)	1.01	1.01	1.01	1.01			
Texin®245					100		
Elastollan®1195A						100	
Surlyn®8940							50
Surlyn®9910							50

“PTMEG”係具有2,000之數平均分子量之聚四甲撐基醚二醇，且係可購自Invista之以Terathane® 2000為商品名者。“BG”係可購自BASF及其供應商之1,4-丁二醇。“TMPME”係可購自Perstorp Specialty Chemicals AB之三羥甲基丙烷單烯丙基醚。“DCP”係可購自LaPorte Chemicals Ltd.之二枯基過氧化物。最後，“MDI”係可購自Huntsman之以Suprasec® 1100為商品名之二苯基甲烷二異氰酸酯。

覆蓋材料C、D、E及F係藉由以所示比例混合PTMEG、BG、TMPME、DCP及MDI而形成。特別地，此等材料係藉由於一高攪拌之攪拌器內使此等組份混合1分鐘，於約70℃之溫度起始，其後係於100℃之溫度之10小時之後固化處理

而製備。經後固化之聚胺甲酸酯彈性體被研磨成小碎片。

覆蓋材料G、H及I係傳統之高爾夫球覆蓋材料。Texin® 245係Bayer MaterialScience AG之熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之商品名。Elastollan® 1195A係BASF之熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之商品名。Surlyn® 8940及Surlyn® 9910係E. I. DuPont de Nemours and Company之離聚物樹脂之商品名。

由如上之球心材料及覆蓋材料，七個高爾夫球係如第3表所示般製造。一般，高爾夫球係使用高爾夫球製造技藝所知之傳統射出模製方法製造。

於每一情況，球心具有39.3 mm之直徑，總高爾夫球直徑係42.7 mm，且高爾夫球總重量係45.4克。

第3表-高爾夫球之耐磨損性								
	實施例			比較例				
	1	2		3	4	5	6	7
球心-橡膠	A	A		A	A	A	A	B
覆蓋物								
樹脂	C	D		E	F	G	H	I
硬度，肖氏D	53	53		53	53	53	53	69
耐磨損性								
等級	2	1		3	4	3	3	4

耐磨損性測試係以下列方式進行。Nike Victory Red鍛製標準沙坑挖起桿(仰角：54°；反彈角：12°C；桿：True Temper Dynamic Gold桿；桿身硬度：S)被固定於一由Miyamae Co., Ltd.製造之擺動機械手，然後，以約32 m/s之頭速度擺動。高爾夫桿面對一目標打擊定向。前/後發球處之位置被調整以使發球處係於其間球桿呈垂直之下桿處後四英吋。發球處之高度及球桿相對於發球處之趾踵位置被

調整以使衝擊痕之中心係於鞋底上約3/4英吋，且係於桿面之趾至踵之中心。每一個球之三個樣品被測試。每一個球係打擊三次。

其它方面亦可用以決定耐磨損性，諸如，以Brad Tutmark之名於2010年1月21日申請之美國專利及商標局序號第12/691,282號案，名稱為高爾夫球磨損指示器，之共同讓渡之共同申請案中所述之方法。

於上述耐磨損性測試後，每一高爾夫球覆蓋物以視覺觀察，且依據下列等級分級：當極少或無受損被看到，僅有凹槽記號或凹痕時，高爾夫球覆蓋物被分級為”1”；當覆蓋物內之小切口及/或波紋明顯時，高爾夫球覆蓋物被分級為”2”；當中等量之覆蓋物材料自球表面凸起，但覆蓋物材料仍與球附接時，高爾夫球覆蓋物被分級為”3”；且最後，當覆蓋物材料被移除或幾乎不與高爾夫球附接時，高爾夫球覆蓋物被分級為”4”。

球心及覆蓋層之肖氏D硬度值係藉由一肖氏D硬度測試器於此層之球形表面上測量。

如第3表所示，自含有具有位於硬鏈段之交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體製造之高爾夫球實施例1及2，其中，交聯係位於硬鏈段之不飽和鍵藉由自由基起始劑催化之反應產物，提供較佳之耐磨損性。

雖然本發明之各種不同實施例已被說明，但此說明係用於例示，而非限制，且對於熟習此項技藝者明顯地係於本發明範圍內之許多更多之實施例及實行係可能。因此，

本發明係限受所附申請專利範圍及其等化物限制。再者，各種修改及改變可於所附申請專利範圍之範圍內為之。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示依據本揭露之一代表性之高爾夫球，此高爾夫球係具有一二件式結構；

第2圖顯示一第二代表性高爾夫球，其具有一內覆蓋層及一外覆蓋層；

第3圖顯示一第三代表性高爾夫球，其具有一內核心及一外核心；

第4圖顯示一第四代表性高爾夫球，其具有一內核心、一外核心、一內覆蓋層，及一外覆蓋層。

【主要元件符號說明】

100...高爾夫球	320...外核心層
110...覆蓋層	330...內核心層
120...核心	400...高爾夫球
200...高爾夫球	410...外覆蓋層
210...外覆蓋層	420...內覆蓋層
220...內覆蓋層	430...外核心層
230...核心	440...內核心層
300...高爾夫球	
310...覆蓋層	

七、申請專利範圍：

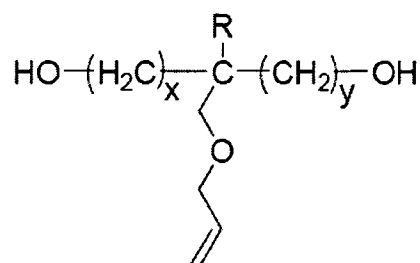
1. 一種高爾夫球，包含：

一交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體；

該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含硬片段及軟片段；

其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含自烯丙基醚側基團形成之交聯，且該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體係自一有機異氰酸酯與一如下反應物之混合物反應形成之反應產物：

(a) 一不飽和二醇鏈伸長劑，其係為以下化學式，具有二個一級羥基基團及至少一個烯丙基醚側基團



其中，R 係一具有或不具有經修飾之官能基團之烷基基團，且 x 及 y 係 1 至 4 之整數；

(b) 一第二鏈伸長劑，具有至少二個與異氰酸酯反應之位置且具有少於 450 之分子量；

(c) 一長鏈多元醇，具有 500 與 4,000 間之分子量；及

(d) 一足夠程度之自由基起始劑，以便能產生自由基，其藉由自由基起始誘發該等硬片段內之交聯結構。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該第二鏈伸長劑的重量比為

100 : 6 ;

該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該長鏈多元醇的重量比為 100 : 44 ;

該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該有機異氰酸酯的重量比為 100 : 39 ; 以及

該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該自由基起始劑的重量比為 100 : 0.5 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該自由基起始劑係以一從 0.1:100 至 100:100 之自由基起始劑對不飽和二元醇之重量比例存在於該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。
4. 如申請專利範圍第 3 項之高爾夫球，其中，該自由基起始劑對該等不飽和二元醇之重量比例係 5:100 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該等不飽和二元醇之重量比例係從 100:0.1 至 100:25 。
6. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該等不飽和二元醇之重量比例係 100:10 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該不飽和二元醇係三羥甲基丙烷單烯丙基醚。
8. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該自由基起始劑係經由熱裂解及 UV 輻射之至少一者產生自由基。
9. 如申請專利範圍第 1 項之高爾夫球，其中，該自由基起

始劑係選自於由過氧化物、硫及硫化物所組成之族群。

10. 如申請專利範圍第1項之高爾夫球，其中，形成該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體之該等反應物之NCO指數係從0.9至1.3。
11. 如申請專利範圍第1項之高爾夫球，其中，
該高爾夫球包含一核心及一實質上圍繞該核心之覆蓋層；且
該覆蓋層包含該具有位於該等硬片段的交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。
12. 如申請專利範圍第1項之高爾夫球，其中，
該高爾夫球包含一核心及一實質上圍繞該核心之覆蓋層；
該覆蓋層包含一實質上圍繞該核心之內覆蓋層，及一圍繞該內覆蓋層之外覆蓋層；
其中，該內覆蓋層包含該具有位於該等硬片段的交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。
13. 如申請專利範圍第1項之高爾夫球，其中，
該高爾夫球包含一核心及一實質上圍繞該核心之覆蓋層；
該覆蓋層包含一實質上圍繞該核心之內覆蓋層及一實質上圍繞該內覆蓋層之外覆蓋層；
其中，該外覆蓋層包含該具有位於該等硬片段的交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體。
14. 如申請專利範圍第13項之高爾夫球，其中，該外覆蓋層

具有一20與75間之肖氏D硬度。

15. 一種高爾夫球，包含一內核心層、一實質上圍繞該內核心層之外核心層、一實質上圍繞該外核心層之內覆蓋層，及一實質上圍繞該內覆蓋層之外覆蓋層；

其中，該外覆蓋層包含一具有位於硬片段的交聯之交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，該等交聯係位於該等硬片段之不飽和鍵被一自由基起始劑催化之反應產物；且該高爾夫球滿足下列要求：

(1)該高爾夫球於一10至130公斤之荷重下具有一從2至4毫米之壓縮變形；

(2)該內核心層具有一從0.79至0.92之於每秒40公尺之恢復係數，該內核心之該恢復係數係高於該高爾夫球之恢復係數；

(3)該外覆蓋層具有一從20至75之肖氏D硬度；及

(4)該外覆蓋層具有一從1 kpsi至150 kpsi之撓曲模量。

16. 如申請專利範圍第15項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含作為鏈伸長劑之不飽和二元醇。

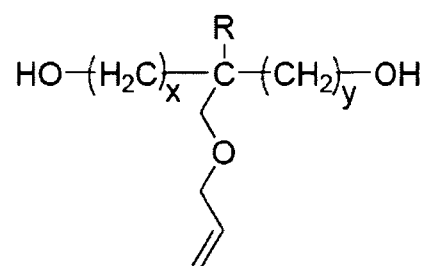
17. 如申請專利範圍第16項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該等不飽和二元醇之重量比例係從100:0.1至100:15。

18. 如申請專利範圍第16項之高爾夫球，其中，該自由基起始劑係以一從0.1:100至100:100之自由基起始劑對不飽和二元醇之重量比例存在於該交聯的熱塑性聚胺甲酸

酯彈性體。

19. 如申請專利範圍第15項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體包含自烯丙基醚側基團形成之交聯，且該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體係自一有機異氰酸酯與一如下反應物之混合物反應形成之反應產物：

(a) 一如下化學式之具有二個一級羥基基團及至少一個烯丙基醚側基團之不飽和二元醇



其中，R係一具有或不具有經修飾之官能基團之烷基基團，且x及y係1至4之整數；

(b) 一具有至少二個與異氰酸酯反應之位置且具有少於450之分子量之鏈伸長劑；

(c) 一具有500與4,000間之分子量之長鏈多元醇；及

(d) 一足夠程度之自由基起始劑，以便能產生自由基，其藉由自由基起始誘發該等硬片段內之交聯結構。

20. 如申請專利範圍第16項之高爾夫球，其中，該不飽和二元醇鏈伸長劑係三羥甲基丙烷單烯丙基醚。

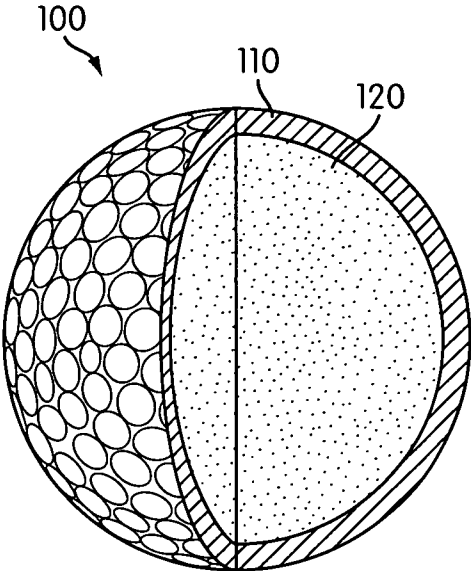
21. 如申請專利範圍第19項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該等不飽和二元醇鏈伸長劑之重量比例係100:10。

22. 如申請專利範圍第 19 項之高爾夫球，其中，該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該第二鏈伸長劑的重量比為 100 : 6 ;

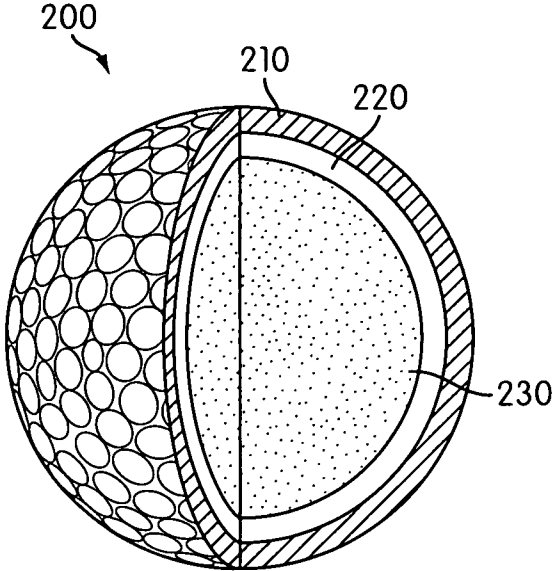
該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該長鏈多元醇的重量比為 100 : 44 ;

該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該有機異氰酸酯的重量比為 100 : 39 ; 以及

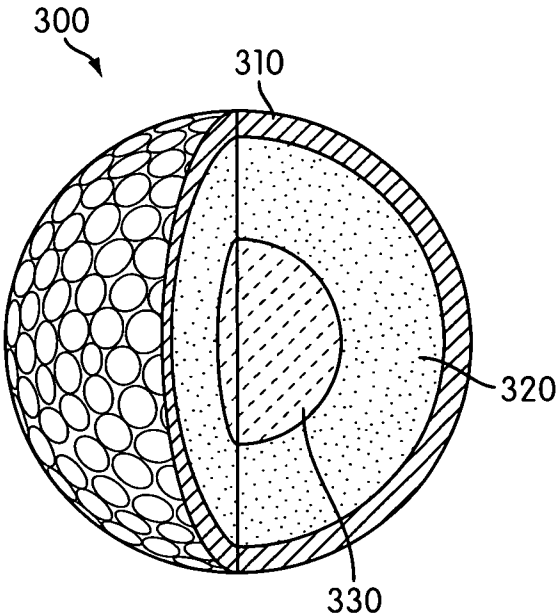
該交聯的熱塑性聚胺甲酸酯彈性體對該自由基起始劑的重量比為 100 : 0.5 。



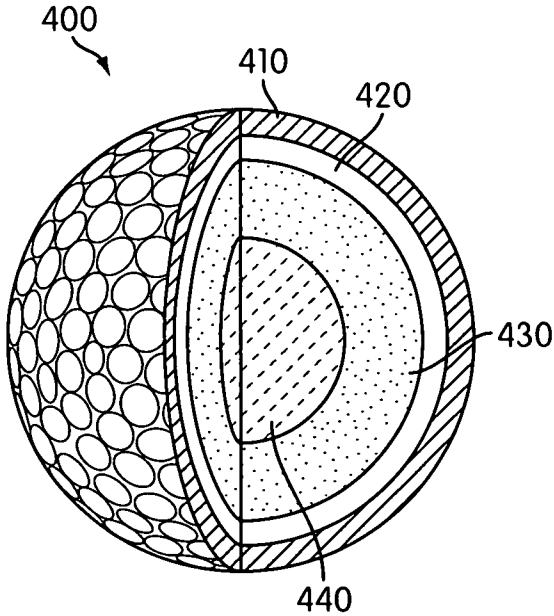
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖