

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6564741号  
(P6564741)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int.Cl.

**A63B 37/00 (2006.01)**

F 1

A 6 3 B	37/00	6 5 4
A 6 3 B	37/00	5 1 2
A 6 3 B	37/00	5 3 8
A 6 3 B	37/00	5 3 2
A 6 3 B	37/00	4 1 2

請求項の数 3 外国語出願 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2016-147569 (P2016-147569)

(22) 出願日

平成28年7月27日(2016.7.27)

(65) 公開番号

特開2017-35468 (P2017-35468A)

(43) 公開日

平成29年2月16日(2017.2.16)

審査請求日

平成29年4月14日(2017.4.14)

(31) 優先権主張番号

14/814,578

(32) 優先日

平成27年7月31日(2015.7.31)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(73) 特許権者

390023593

アクシユネット カンパニー

ACUSHNET COMPANY

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O

2719 フェアヘイヴン ブリッジス

トリート 333

(74) 代理人

100086531

弁理士 澤田 俊夫

(74) 代理人

100093241

弁理士 宮田 正昭

(74) 代理人

100101801

弁理士 山田 英治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非酸ポリマーを含有する可塑化熱可塑性組成物から製造されたゴルフボールコア

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、 a ) ポリエーテルアミドブロックコポリマーおよびポリエステル - ポリエーテルブロックコポリマー、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択された熱可塑性非酸ポリマー；および b ) 可塑剤であって、上記可塑剤は、メチルオレエート、エチルオレエート、プロピルオレエート、ブチルオレエート、およびオクチルオレエート、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択されるアルキルオレエートである、上記可塑剤を有し、上記第1の熱可塑性材料における上記可塑剤の濃度は 3 重量 % から 50 重量 % の範囲であり、当該内側コアが外側表面硬度 (H<sub>inner core surface</sub>) および中心硬度 (H<sub>inner core center</sub>) を有し、上記 H<sub>inner core surface</sub> が上記 H<sub>inner core center</sub> より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、

ii ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 (H<sub>outer surface of OC</sub>) および中間点硬度 (H<sub>mid point of OC</sub>) を有し、上記 H<sub>outer surface of OC</sub> が上記 H<sub>mid point of OC</sub> より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 (H<sub>inner core center</sub>) が 10 ショア C から 70 ショア C の範囲であり、かつ

10

20

、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ OC}$ ) が 20 ショア C から 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに

i i i ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

**【請求項 2】**

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、a) ポリエーテルアミドブロックコポリマーおよびポリエステル - ポリエーテルブロックコポリマー、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択された熱可塑性非酸ポリマー；および b) 可塑剤であって、上記可塑剤は、メチルオレエート、エチルオレエート、プロピルオレエート、ブチルオレエート、およびオクチルオレエート、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択されるアルキルオレエートである、上記可塑剤を有し、上記第 1 の熱可塑性材料における上記可塑剤の濃度は 3 重量 % から 50 重量 % の範囲であり、当該内側コアが外側表面硬度 ( $H_{inner\ core\ surface}$ ) および中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) を有し、上記  $H_{inner\ core\ surface}$  が上記  $H_{inner\ core\ center}$  と同じか小さくて負の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、

i i ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ OC}$ ) および中間点硬度 ( $H_{mid\ point\ of\ OC}$ ) を有し、上記  $H_{outer\ surface\ of\ OC}$  が上記  $H_{mid\ point\ of\ OC}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) が 10 ショア C から 70 ショア C の範囲であり、かつ、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ OC}$ ) が 20 ショア C から 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに

i i i ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

**【請求項 3】**

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、a) ポリエーテルアミドブロックコポリマーおよびポリエステル - ポリエーテルブロックコポリマー、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択された熱可塑性非酸ポリマー；および b) 可塑剤であって、上記可塑剤は、メチルオレエート、エチルオレエート、プロピルオレエート、ブチルオレエート、およびオクチルオレエート、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択されるアルキルオレエートである、上記可塑剤を有し、上記第 1 の熱可塑性材料における上記可塑剤の濃度は 3 重量 % から 50 重量 % の範囲であり、当該内側コアが外側表面硬度 ( $H_{inner\ core\ surface}$ ) および中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) を有し、上記  $H_{inner\ core\ surface}$  が上記  $H_{inner\ core\ center}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、

i i ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ OC}$ ) および中間点硬度 ( $H_{mid\ point\ of\ OC}$ ) を有し、上記  $H_{outer\ surface\ of\ OC}$  が上記  $H_{mid\ point\ of\ OC}$  と同じか小さくてゼロまたは負の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) が 10 ショア C から 70 ショア C の範囲であり、かつ、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ OC}$ ) が 20 ショア C から 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに

i i i ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この発明は、全般的には、多層コアとカバーとを具備するマルチピースゴルフボールに関する。1実施例において、多層コアは、内側および外側コア層を含む二層コアである。コア層の少なくとも1つは、熱可塑性組成物、好ましくは非酸ポリマーおよび可塑剤を有する熱可塑性組成物から製造される。1つのバージョンにおいて、この可塑化熱可塑性組成物は内側コアを製造するのに使用され、第2の熱可塑性組成物が外側コア層を製造するのに使用される。適切な非酸ポリマーは、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、およびポリウレタンを含む。

10

**【背景技術】****【0002】**

多層ソリッドゴルフボールは、昨今、趣味またはプロのゴルファにより採用されている。基本的には、これらゴルフボールは、カバーによって防護された内側コアを含む。コアはボールの主たるエンジンとして働き、カバーは耐久性および摩耗耐性をボールに付与する。コアおよびカバーは1層でも多層でも良い。例えば、スリーピースゴルフボールは内側コア、内側カバー層、および外側カバー層を具備し、人気がある。他の例では、ゴルファはフォーピースボールを利用し、これは二重コア（内側コア、および包囲外側コア層）および二重カバー（内側カバー層および包囲外側カバー層）を含む。中間層が、コアおよびカバー層の間に配置されて種々の特性を付与して良い。そのため、ファイブピースおよびシックスピースのボールが製造できる。

20

**【0003】**

通常、コア層は、天然または合成ゴム材料、または高度に中和されたアイオノマーポリマー（HNP）から製造される。これらアイオノマーポリマーは、典型的には、エチレンおよびメタクリル酸またはアクリル酸のコポリマーであり、これは部分的または充分に中和される。ナトリウム、リチウム、亜鉛、およびマグネシウムのような金属イオンがコポリマーの酸基を中和するのに用いられる。酸基は、部分的に中和されても（典型的には約10～70%の酸基が中和される）、高度に中和されてもよい（典型的には約70%を越える量の酸基が中和される）。コア材料として使用されるのに加えて、これら酸コポリマー・アイオノマーはゴルフボールの中間およびカバー層を製造するのに使用されて良い。そのようなアイオノマー樹脂は良好な耐久性および堅牢性を有する。コア材料として使用されるときには、アイオノマー樹脂は大きな初速度をゴルフボールに付与するのを支援する。カバー材料として使用されるときには、アイオノマー樹脂は耐久性、摩耗耐性、および、切断／剪断抵抗をゴルフボールに付与するのを支援する。

30

**【0004】**

上述したように、近年、スリーピースおよびフォーピースのボールがより人気を得るようになってきている。新たな製造技術、より廉価な製造コスト、および所望の協議性能特性が、これらマルチピースボールが人気を得るのに貢献してきた。今日使用されている多くのゴルフボールは、内側コアおよび少なくとも1つの包囲外側コア層を有する多層コアを具備する。例えば、内側コアは比較的柔らかくて弾力性のある材料から製造されて良く、他方、外側コア層はより固く、より堅固な材料から製造されて良い。「二重コア」部分組立体は、少なくとも1層のカバーにカプセル化されて最終ボール組立体を実現する。種々の材料がコア部分組立体を製造するのに使用でき、これにはポリブタジエンゴム、およびエチレン酸コポリマー・アイオノマーが含まれる。例えば、米国特許第6,852,044号は、比較的柔らかい、低圧縮の内側コアが比較的堅固な外側コアにより包囲される多層コアを具備するゴルフボールを開示している。米国特許第5,772,531号は、内側層、中間層、および外側層を有する3層構造を具備するソリッドコアと、このソリッドコアをコーティングするためのカバーとを有するソリッドゴルフボールを開示している。米国特許出願公開第2006/0128904号は、また、多層コアゴルフボールを開示している。

40

50

## 【0005】

先に検討したように、多くのゴルフボールは、内側コアおよび包囲外側コア層を有する多層コアを具備する。例えば、内側コアはポリブタジエンゴムから製造されて良く、外側コア層は上述のエチレン酸コポリマー・アイオノマー樹脂から製造されて良い。ただし、エチレン酸コポリマー・アイオノマー組成物から製造された部品を具備するボールの欠点は、硬い「フィーリング」を有しがちであるということである。いくらかのプレーヤは、クラブフェースがこれら「より硬い」ボールに接触したときに、よりごつごつし、あまり快適でないフィーリングを経験する。

## 【0006】

したがって、業界は、多くの非アイオノマー材料、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、フルオロポリマー、ポリビニルクロライド、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリイミド、その他を、ゴルフボールの部品および層を製造するために検討してきた。例えば、米国特許第6,872,774号(Sullivan等)はコア、中間層、およびカバーを具備する多層ゴルフボールを開示する。中間層は、非アイオノマー酸コポリマーおよび非アイオノマー剛性ポリマーを有し、これはポリアミドおよびポリプロピレンおよび無水マレイン酸またはスルホン酸基でグラフト化されたポリエチレンコポリマーのブレンドを含む。

10

## 【0007】

米国特許第6,800,690号(Rajagopal等)においては、ポリアミドおよび、ポリエチレンおよびエチレンのコポリマーのようなグラフト化または非グラフト化メタローセン触媒オレフィンポリマーを含む非アイオノマー材料を有する組成物から形成された少なくとも1つの層を具備するゴルフボールが開示されている。オレフィンポリマーは、また、エポキシ、無水物、アミン、オクサゾリン、スルホン酸、カルボン酸、およびそれらの塩のような官能基を含んで良い。

20

## 【0008】

米国特許出願公開第2010/0167845号(Kim等)は、コア、少なくとも1つの中間層、および、ポリアミドとポリアミドの官能性ポリマー修正物とのブレンドから準備された少なくとも1つのカバー層を具備するゴルフボールを開示する。ポリアミドの官能性修正物は、-オレフィンコポリマーまたはターポリマーを含んで良く、これはグリシジル基、ヒドロキシリル基、無水マレイン酸基、またはカルボン酸基を含むことができる。ポリアミド組成物は好ましくはポリアルケナマーゴム/官能性有機修正材料とブレンドされる。

30

## 【0009】

米国特許出願公開第2006/0172823号(Looper等)においては、1または複数のコア層、1つの内側マントル層、1つの外側マントル層、および1または複数のカバー層を具備する4ピースゴルフボールが開示されている。1実施例において、内側マントル層および/または外側マントル層の組成物は、ポリアミドまたはコポリマー・ポリアミドと他のポリマーとのブレンドを有する。<sup>1823</sup>公報によれば、ブレンドに適した他のポリマーは、アイオノマー、コポリエーテルアミドエラストマー、ポリアリレート、ポリオレフィン、ポリオクテナマー、ポリウレタン、スチレンブロックポリマー、メタローセン触媒ポリマー、およびポリエステルを含む。

40

## 【0010】

上述した非アイオノマー組成物のうちのいくつかは、ゴルフボールの所定の部品および層を製造するのにある程度有益であるけれども、ボールに高品質の性能を付与することができる新しい組成物に対する要請が依然として存在する。とりわけ、ゴルフボールの改善されたコア構造に対する要請が引き続いている。コア材料は、良好な耐久性を有し、しかも、ボールに大きな弾力性を付与する必要がある。しかしながら、コア材料は、フィーリング、柔らかさ、およびスピンドルの特性を犠牲にするほど過剰に硬く堅固であつてはならない。この発明は特性の最適な組合せを実現するゴルフボールを提供する。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

## 【0011】

【特許文献1】米国特許第6,852,044号

【特許文献2】米国特許第5,772,531号

【特許文献3】米国特許出願公開第2006/0128904号

【特許文献4】米国特許第6,872,774号

【特許文献5】米国特許第6,800,690号

【特許文献6】米国特許出願公開第2010/0167845号

【特許文献7】米国特許出願公開第2006/0172823号

## 【発明の開示】

10

## 【0012】

この発明は全般的には多層ゴルフボールに関し、より具体的には熱可塑性非酸ポリマー/可塑剤組成物から製造された少なくとも1つの層を具備するゴルフボールに関する。1つのバージョンにおいて、ゴルフボールは、第1の熱可塑性材料を有する内側コアを含む2層コア組立体を具備するコアと、第2の熱可塑性材料を有する包囲外側カバーとを有する。好ましくは、第1の熱可塑性組成物は、(i)熱可塑性非酸ポリマーと、(ii)可塑剤とを有する。1実施例において、内側コアおよび外側コア層の各々は制の硬度勾配を有する。第2の実施例において、内側コアはゼロまたは負の硬度勾配を有し、外側コア層は正の硬度勾配を有する。さらに他の実施例において、内側コアは正の硬度勾配を有し、外側コア層はゼロまたは負の硬度勾配を有する。好ましくは、内側コアの中心硬度( $H_{inner\ core\ center}$ )は、約10ショアCから約70ショアCの範囲であり、外側コア層の外側表面硬度( $H_{outer\ surface\ of\ core}$ )は約20ショアCから約95ショアCの範囲であり、コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現する。

20

## 【0013】

好ましくは、非酸ポリマーは、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリイミド、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム、アルキルアクリレートゴム、およびこれらの混合物からなるグループから選択される。例えば、ポリアミド6；ポリアミド6,6；ポリアミド6,10；ポリアミド6,12；ポリアミド11；ポリアミド12；ポリアミド6,9；およびポリアミド4,6およびこれらのコポリマーおよびブレンドのようなポリアミドを使用して良い。、

30

## 【0014】

種々の可塑剤が熱可塑性組成物中に使用されて良い。1つの具体的な好ましいバージョンでは、熱可塑性組成物は脂肪酸エステル、具体的には、アルキルオレエート、より具体的にはエチルオレエートを有する。好ましくは、熱可塑性組成物は、組成物の重量を基準にして重量で約3から約50%、より好ましくは約8から約42%の、さらに好ましくは約10から約30%の可塑剤を有する。

## 【0015】

40

好ましくは、第2の熱可塑性材料は、a)エチレンと，-不飽和カルボン酸とのコポリマーで、オプションとして、アルキルアクリレートおよびメタクリレートからなるグループから選択された柔軟化モノマーを含むもの；b)可塑剤；およびc)材料中に存在する全酸基の約0から約100%を中和するのに十分な量だけ存在するカチオン源を有する。この第2の熱可塑性材料は、酸基の70%より多く、好ましくは90%より多くが中和されるように酸基を含むエチレン酸コポリマーを有する。他の実施例において、第2の熱可塑性材料は、ポリエステル；ポリアミド；ポリアミド-エーテル；ポリアミド-エステル；ポリウレタン、ポリ尿素；フルオロポリマー；ポリスチレン；ポリプロピレン；ポリエチレン；ポリビニルクロライド；ポリビニルアセテート；ポリカーボネート；ポリビニルアルコール；ポリエステル-エーテル；ポリエーテル；ポリイイド、ポリエーテルケ

50

トン、ポリアイドイミド；およびこれらお混合物からなるグループから選択される。さらに他の実施例において、熱硬化性組成物、例えば、ポリブタジエンゴムが外側コア層を形成するのに使用される。

#### 【0016】

この発明の熱可塑性非酸ポリマー／可塑剤組成物は、1または複数のコア、中間、またはカバー層を形成するために使用されて良い。これら組成物は、反発係数（C o R）および圧縮を含む特性の良好な組合せを保有し、種々のゴルフボール層を製造するのに使用できる。例えば、反発係数が少なくとも約0.750、好ましくは少なくとも約0.800で、ショアC表面硬度が約10から約75、好ましくは約20から約60である熱可塑性組成物を有する成型球を製造できる。1実施例において、比較的低圧縮、例えば、約25から約55の範囲の圧縮を有するボールを製造できる。10

#### 【0017】

この発明を特徴付ける新規な技術は、添付の特許請求の範囲に示される。しかしながら、この発明の好ましい実施例が、他の目的、および付随する効果とともに、添付図面と関連する以下の詳細な説明を参照して最も良好に理解される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】この発明に従って製造された、ゴルフボール用の二層コアの断面図である。

【図2】この発明に従って製造された二層コア単一層カバーを具備するスリーピースゴルフボールの断面図である。20

【図3】この発明に従って製造された二層コアおよび二層カバーを具備するフォーピースゴルフボールの断面図である。

【図4】この発明に従って製造された二層コアおよび二層カバー、並びにこれらコアおよびカバーの間に配された中間層を具備するファイブピースゴルフボールの他のバージョンの断面図である。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0019】

#### [ゴルフボール構造]

種々の構造を具備するゴルフボールがこの発明に従って製造されて良い。例えば、スリーピース、フォーピース、ファイブピース、またはより多くのピースの構造でゴルフボールが製造されて良い。ここで、用語「ピース」はゴルフボール構造の任意のコア、カバー、または中間層を指す。そのようなゴルフボール構造の代表的な図が以下にさらに示され検討される。用語「層」は、ここで使用されるように、一般的には、ゴルフボールの任意の球状部分を意味する。より具体的には、1つのバージョンにおいて、ワンピースボールが、いずれのペイントまたはコーティングおよび印が塗布されていない完成体のゴルフボールとして、この発明の組成物を利用して製造される。第2のバージョンとして、シングルコアおよびシングルカバー層を有するツーピースボールが製造される。第3のバージョンとして、二重層コアおよび単一層カバーを含むスリーピースボールが製造される。デュアルコアは、内側コア（センタ）と包囲外側コア層とを含む。他のバージョンにおいて、シングルコア層および2つのカバー層を含むスリーピースボールが製造される。さらに他のバージョンにおいて、デュアルコアおよびデュアルカバー（内側カバーおよび外側カバー）を有するフォーピースゴルフボールが製造される。さらに他の構造においては、デュアルコア；1つの中間層、1つの内側カバー層、および1つの外側カバー層を含むフォーピースまたはファイブピースのゴルフボールが製造される。さらに他の構造において、最も内側のコア層（またはセンタ）、中間コア層、外側コア層、内側カバー層、および外側カバー層を含むファイブピースボールが製造される。種々の層の直径および厚さは、その特性、例えば硬度および圧縮と同様に、構造、およびゴルフボールの所望の競技性能特性に応じて変化して良い。上述のワンピース、ツーピース、スリーピース、フォーピースまたはファイブピース、またはそれ以上のピース（層）のボールのいずれにおいても任意の1つまたは複数の層は上述の可塑化熱可塑性組成物を有して良い。すなわち、内側304050

(センタ)コアおよび/または外側コア層、および/または内側、中間、または外側カバー層のうちの任意のものがこの発明の可塑化組成物を有して良い。

#### 【0020】

また、2以上の熱可塑性層をゴルフボールに用いるときには、それぞれの層の熱可塑性組成物は同一でも異なっていても良く、それら組成物は同一または異なる硬度値を有して良い。例えば、内側カバーが第1の熱可塑性組成物を有し、外側カバー層が第2の熱可塑性組成物を有する二重層カバー組立体を製造して良い。第1および第2の組成物は同一でも良く、またはそれぞれの組成物が異なっても良い。例えば、この発明の可塑化熱可塑性組成物がカバー層の一方または双方に用いられて良い。好ましくは、この発明の可塑化熱可塑性組成物は少なくとも1つのカバー層を形成するのに用いられる。同様に、2以上の熱硬化性層をゴルフボールに使用するときには、それぞれの層の熱硬化性塑性物は同一でも異なっても良く、組成物は同一または異なる硬度値を有して良い。さらに、いくつかの例では、具体的な層の熱可塑性材料が、2、3、またはそれ以上の、同一または異なる熱可塑性組成物の「部分層」(sub-layers)を構成しても良い。すなわち、各熱可塑性層が同一または異なる熱可塑性材料の1または複数の部分層から形成されて良い。そのような例では、熱可塑性層は、独立して区々とした複数の要素層から製造される複合層と考えることができる。好ましくは、要素層の少なくとも1つがこの発明の可塑化熱可塑性組成物を有する。

#### 【0021】

##### [非酸ポリマー]

非酸ポリマー(NAP)はこの発明によって可塑化され、この発明のゴルフボール構造中の任意の層を形成するのに使用されて良い。用語「非酸ポリマー」は、ここで使用されるように、「酸ポリマー」でないポリマーを意味し、一般的には、「酸ポリマー」は、遊離カルボン酸含有モノマーから形成された、遊離カルボン酸基を含有するポリマーを意味する。用語「ポリマー」は、ここでは一般的に、典型的には共有結合によって結合された繰り返し構造単位を具備する大きな分子(マクロ分子)を指し、これに限定されないが、オリゴマー、ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの組合せを含む。用語「コポリマー」は、ここで使用されるように、2、3、またはそれ以上の異なるタイプのモノマーから形成されたポリマーを含む。この発明の非酸ポリマー組成物は、2またはそれ以上の非酸ポリマーのブレンドを含んで良いことを理解されたい。

#### 【0022】

この発明の組成物を形成するのに使用して適切な非酸ポリマーは、これに限定されないが、以下のものを含む。

(a) ポリエステル。とくに本出願人の出願に係る米国特許出願第14/532,141号に開示されたような、可塑化ポリエステル組成物。この出願の内容は参照してここに組み入れる。

(b) ポリアミド。とくに本出願人の出願に係る米国特許出願第14/309,066号(米国特許出願公開号2014/0302947号)、同第14/330,189号(米国特許出願公開号2014/0323243号)、および米国特許出願第14/563,646号に開示されたような、可塑化ポリアミド組成物。これら出願の内容は参照してここに組み入れる。

(c) ポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン-ポリ尿素ハイブリッド。とくにとくに本出願人の出願に係る米国特許出願第14/672,485号に開示されたような、可塑化ポリウレタン組成物。この出願の内容は参照してここに組み入れる。

#### 【0023】

非酸ポリマーの他の例は、フルオロポリマー；メタローセン触媒ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリ(スチレンスルホネート)、ポリエチレンスチレン；ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレンおよびポリエチレン、とくに、スルホン酸塩の無水マレイン酸のような官能基で修正された、グラフト化ポリプロピレン、およびグラフト化ポリエチレン；ポリビニルクロライドおよびグラフト化ポリビニル

10

20

30

40

50

クロライド；ポリビニルアセテート；ポリカーボネート；ポリエーテル例えばポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンオキシド；ポリイミド；ポリエーテルケトン；およびポリアミドイミドを含む。とくに、非酸ポリマーは、以下の遊離カルボン酸基を含むモノマーのいずれからも多重化されなかった。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、およびイタコン酸である。

## 【0024】

とくに適切な商業的に入手可能な非酸ポリマーの例は、これに限定されないが、Aekema Corporationから商業的に入手可能な、Lotader (商標) エチレン-アルキルアクリレートポリマーおよびLotyl (商標) エチレン-アルキルアクリレートポリマー、とくに、Lotader (商標) 4210、4603、4700、4720、6200、8200、およびAX8900；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Elvaloy (商標) ACエチレン-アルキルアクリレートポリマー、とくにAC1224、AC1335、AC2116、AC3117、AC3427、およびAC34035；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Fusabond (商標) エラストマー-ポリマー、例えば、エチレンビニルアセテート、ポリエチレン、メタローセン触媒ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、およびポリプロピレン、とくに、Fusabond (商標) N525、C190、C250、A560、N416、N493、N614、P614、M603、E100、E158、E226、E265、E528、およびE589；Honeywellから商業的に入手可能な、Honeywell A-Cポリエチレンおよび酸化ポリエチレン、例えば、A-C655およびA-C395；The Dow Chemical Companyから商業的に入手可能な、Nordeel (商標) IPゴム、Elite (商標) ポリエチレン、Engage (商標) エラストマー、および、Amplify (商標) 官能化ポリマー、とくにAmplify (商標) GR207、GR208、GR209、GR213、GR216、GR320、GR380、およびEA100；ExxonMobil Chemical Companyから商業的に入手可能な、Enable (商標) メタローセンポリエチレン、Exact (商標) プラストマー、Vistamaxx (商標) ポリエチレンベースのエラストマーおよびVistalon (商標) EPDMゴム；LyondellBaseから商業的に入手可能な、Starflex (商標) メタローセン線形低密度ポリエチレン；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Elvaloy (商標) HP4051、HP441、HP661、およびHP662エチレン-ブチルアクリレート-酸化炭素ポリマー；Arkema Corporationから商業的に入手可能な、Evatanne (商標) という、18から42%のビニルアセテート含有量を具備するエチレン-ビニルアセテートポリマー；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Elvax (商標) という、7.5から40%のビニルアセテート含有量を具備するエチレン-ビニルアセテートポリマー；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Vamac (商標) Gという、エチレン、メタクリレート、および加硫点モノマー(cure site monoacrylate)のターポリマー；ExxonMobil Chemical Companyから商業的に入手可能な、Vistalon (商標) EPDMゴム；Kraton Performance Polymers Incから商業的に入手可能な、Kraton (商標) Sチレンブロックコポリマー、とくにKraton (商標) FG1901GT、FG1924GT、およびRP6670GT；Kuraray Co. Ltd. から商業的に入手可能な、Septon (商標) Sチレンブロックコポリマー；E.I.du Pont de Nemours and Companyから商業的に入手可能な、Hytel (商標) ポリエステルエラストマー、とくにHytel (商標) 3078、4069、および5556；Celanese Corporationから商業的に入手可能な、Riteflex (商標) ポリエステルエラストマー；Arkema Incか

ら商業的に入手可能な、Pebax(商標)熱可塑性ポリエーテルブロックアミド、とくにPebax(商標)2533、3533、4033、および5533; The Dow Chemical Companyから商業的に入手可能な、Affinity(商標)およびAffinity(商標)GAエラストマー、Versify(商標)エチレン-プロピレンコポリマーエラストマー、およびInfuse(商標)オレフィンブロックコポリマー; ExxonMobil Chemical Companyから商業的に入手可能な、Exxelor(商標)ポリマー樹脂、とくにExxelor(商標)PE1040、PO1015、PO1020、VA1202、VA1801、VA1803、およびVA1840; および、Chemtura Corporationから商業的に入手可能な、RoyalTuf(商標)EPDM、とくにRoyalTuf(商標)498という、非晶質EPDMをベースにした無水マレイン酸修正ポリオレフィン、およびRoyalTuf(商標)485という、半結晶EPDMをベースにした無水マレイン酸修正ポリオレフィンを含む。

#### 【0025】

具体的には、非酸ポリマーは、例えば、エチレン-アルキルアクリレートポリマー、とくにポリエチレン-ブチルアクリレート、ポリエチレン-メチルアクリレート、およびポリエチレン-エチルアクリレート; メタローセン触媒ポリマー; エチレン-ブチルアクリレート-一酸化炭素ポリマーおよびエチレン-ビニルアセテート-一酸化炭素ポリマー; ポリエチレン-ビニルアセテート; 加硫点モノマーを含有するエチレン-アルキルアクリレートポリマー; エチレン-プロピレンゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム; オレフィンエチレンエラストマー、とくに、エチレン-オクテンポリマー、エチレン-ブテンポリマー、エチレン-プロピレンポリマー、およびエチレン-ヘキセンポリマー; スチレンブロックコポリマー; ポリエステルおよびポリアミドエラストマー; ポリオレフィンゴム、とくにポリブタジエン、ポリイソブレンおよびスチレン-ブタジエンゴム; および熱可塑性ポリウレタンのような、非酸エラストマーポリマーであって良い。

#### 【0026】

この発明の組成物を製造するのに使用して良い非酸ポリマーの付加的な例は、例えば、天然および合成ゴムを含み、これは、それのみではないけれども、エチレンプロピレンゴム(「EPR」)、エチレンプロピレンジエンゴム(「EPDM」)、スチレンブロックコポリマーゴム(例えばS1、S1S、S2、S2S、S1BS、その他。ここで「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、および「B」はブタジエンである)、ブチルゴム、ハロブチルゴム、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびパラ-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、天然ゴム、ブタジエンのアクリロニトリルとのコポリマー、ポリクロロブレン、アルキルアクリレートゴム(例えば、エチレン-アルキルアクリレートおよびエチレン-アルキルメタクリレート、より具体的にはエチレン-エチルアクリレート、エチレン-メチルアクリレート、およびエチレン-ブチルアクリレート)、塩素化イソブレンゴム、アクリロニトリル塩素化イソブレンゴム、およびポリブタジエンゴム(cisおよびtrans)を含む。

#### 【0027】

この発明の非酸ポリマーは、ゴルフボール中にしばしば使用される酸ポリマーおよびアイオノマー、典型的には、-オレフィン、およびC<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>、-エチレン不飽和カルボン酸のオプションの軟化モノマーの下でのコポリマーと対照的である。これら酸コポリマーは通常では充分な量のカチオン源と反応して、少なくとも70%、より典型的には少なくとも90%の存在中の酸基が中和されてアイオノマーを形成する。

#### 【0028】

通常、アイオノマーは、遊離カルボン酸基を含有するポリマーと-Olefinとを重合させ、少なくともある程度の酸基を金属カチオンで中和することにより、製造される。例えば、エチレンおよびメタクリル酸は最初に反応させられて以下の図表に示すような酸ポリマーを形成して良い。

#### 【0029】

10

20

30

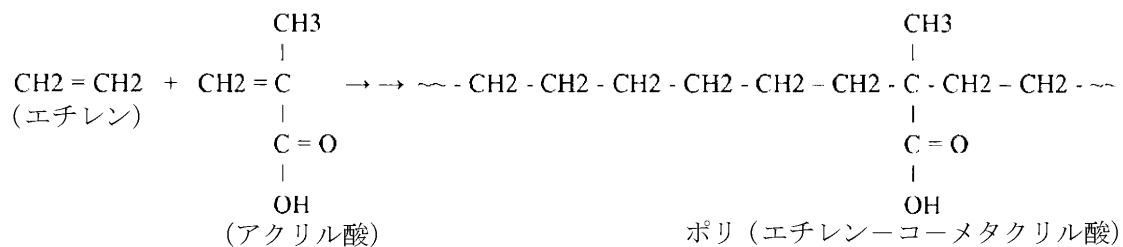
30

40

50

酸ポリマーの生成

【化 1】



10

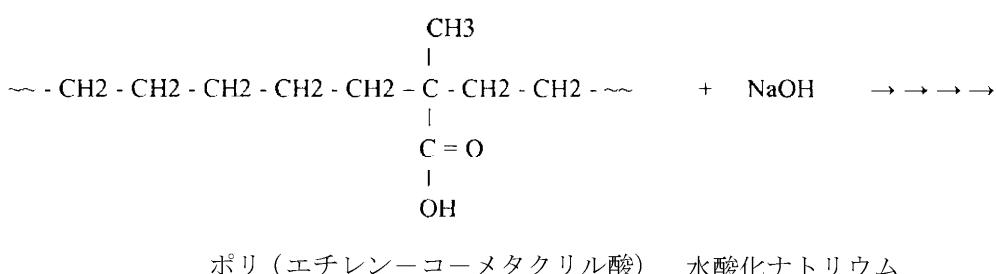
【 0 0 3 0 】

つぎに、アイオノマーは酸ポリマーをカチオン源（例えば、ナトリウムまたは亜鉛カチオン源）と反応させて中和することにより形成されて良い。例えば、酸ポリマーは  $\text{NaOH}$  または  $\text{ZnCO}_3$  と反応させられて良い。1例において、結果として得られポリマーは以下の図表に示すようなナトリウム塩である。

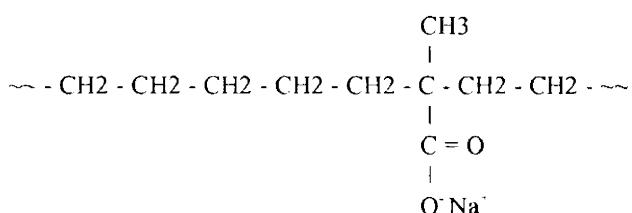
【 0 0 3 1 】

アイオノマーの生成

【化 2】



20



30

【 0 0 3 2 】

上述のように、この発明の非酸ポリマーは、先に説明した酸ポリマーおよびそのような酸ポリマーから形成される、これに対応するアイオノマーとは顕著に異なる。なぜならば、この発明の非酸ポリマーは遊離カルボン酸含有モノマーから形成されず、またこれらポリマーは遊離カルボン酸基を含まないからである。

40

[ 0 0 3 3 ]

## 「熱可塑性組成物を製造するための可塑剤」

先に検討したように、この発明の非酸ポリマー組成物は、可塑剤を含む。可塑剤を添加すると、組成物のガラス転移点温度 ( $T_g$ ) を減少させるのに役立つ。ポリマーのガラス転移は、それより下では、ポリマーが比較的脆く、それより上ではゴム状である範囲である。 $T_g$  を減少させるのに加えて、可塑剤は、 $T_g$  より上の温度範囲で  $\tan \delta$  も減少させることができる。ポリマーの  $T_g$  は、示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter) または動的機械分析計 (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) によって測定され、DMA は  $\tan \delta$  を測定するのに使用される。可塑剤は、また、非可塑化条件に較べた場合に組成物の硬度

50

および圧縮を減少させることができる。可塑剤を非酸ポリマーに添加することによる、 $T_g$ 、曲げ弾性率、硬度、および他の物理特性に与える効果についてさらに以下で検討する。

#### 【 0 0 3 4 】

非酸ポリマー組成物は1または複数の可塑剤を含んで良い。この発明の非酸ポリマー組成物に使用されて良い可塑剤は、例えば、N - プチルベンゼンスルホンアミド (BBSA) ; N - エチルベンゼンスルホンアミド (EBSA) ; N - プロピルベンゼンスルホンアミド (PBSA) ; N - ブチル - N - ドデシルベンゼンスルホンアミド (BDBSA) ; N , N - ジメチルベンゼンスルホンアミド (DMBSA) ; p - メチルベンゼンスルホンアミド ; o , p - ; p - トルエンスルホンアミド ; 2 - エチルヘキシル - 4 - ヒドロキシベンゾエート ; ヘキサデシル - 4 - ヒドロキシベンゾエート ; 1 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート ; ジオクチルフタレート ; ジイソデシルフタレート ; ジ - (2 - エチルヘキシル) アジペート ; およびトリ - (2 - エチルヘキシル) ホスフェート ; およびこれらのブレンドを含む。10

#### 【 0 0 3 5 】

1つの好ましいバージョンにおいて、可塑剤は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（商標 PolyTHF 250 の下で BASF から入手可能）；プロピレンカーボネート（商標 Jeffsol PC の下で Huntsman Corp から入手可能）；および / またはジプロピレングリコールジベンゾエート（商標 Benzoflex 284 の下で Eastman Chemical から入手可能）のグループから選択される。これら可塑剤の混合物も利用できる。20

#### 【 0 0 3 6 】

他の適切な可塑剤化合物は、ベンゼンモノ - 、ジ - 、およびトリカルボン酸エステルを含む。ビス (2 - エチルヘキシル) フタレート (DEHP) 、ジイソノニルフタレート (DINP) 、ジ - n - ブチルフタレート (DnBP) 、DBP) 、ブチルベンジルテレフタレート (BBT) 、ジイソデシルフタレート (DIDP) 、ジオクチルフタレート (DnOP) 、ジオクチルフタレート (DIOP) 、ジエチルフタレート (DEP) 、ジイソブチルテレフタレート (DIBP) 、およびジ - n - ヘキシルフタレート、およびこれらのブレンドのようなフタレートが用いられて良い。また、トリメチルトリメリテート (TM TM) 、トリ - (2 - エチルヘキシル) トリメリテート (TOTM) 、トリ - (n - オクチル, n - デシル) トリメリテート、トリ - (ヘプチル, ノニル) トリメリテート、トリ - n - オクチルトリメリテートのようなトリメリテート；ならびに、2 - エチルヘキシル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、n - オクチルベンゾエート、メチルベンゾエート、およびエチルベンゾエート、およびこれらのブレンドを含むベンゾエートも適切である。30

#### 【 0 0 3 7 】

アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、およびマレイン酸のような C4 ~ C12 のアルキルカルボン酸に一般的に基づくアルキル二酸エステル、例えば、ビス (2 - エチルヘキシル) アジペート (DEHA) 、ジメチルアジペート (DMA) 、モノメチルアジペート (MMA) 、ジオクチルアジペート (DOA) 、ジオクチルセバケート (DBS) 、ジブチルマレエート (DBM) 、ジイソブチルマレエート (DIBM) 、ジオクチルセバケート (DOS) 、およびこれらのブレンドも適切である。また、グリコール、ポリグリコール、多価アルコールに基づくエステル、例えば、ポリ (エチレングリコール) モノ - およびジ - エステル、シクロヘキサンジメタノールエステル、ソルビトール誘導体；およびトリエチレングリコールジヘキサノエート、ジエチレングリコールジ - 2 - エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、およびエチレングリコールジオレエート、およびこれらのブレンドを用いて良い。40

#### 【 0 0 3 8 】

脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、および脂肪酸エステルもこの発明の組成物において使用されて良い。ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ベヘン酸、ミリスチン酸、リノール酸、パルミチン酸、およびラウリン酸のエステル、塩、および、モノ - 、および50

ジ - アミドのような化合物も適切である。エチルオレエート、ブチルステアレート、メチルアセチルリシノーレエート、亜鉛オレエート、エチレンビス - オレアミド、およびステアリルエルカミドが適切である。適切な脂肪酸塩は、例えば、金属ステアレート、エルケート、ラウレート、オレエート、パルミテート、ペラルゴネート等を含む。例えば、亜鉛ステアレート、カルシウムステアレート、マグネシウムステアレート、バリウムステアレート、その他のような脂肪酸塩が用いられて良い。脂肪族アルコールおよびアセチル化脂肪族アルコールも、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートのようなカーボネートエステルと同様に、適切である。ここで説明される可塑剤の任意の混合物もこの発明に従って使用されて良い。具体的な好ましいバージョンでは、脂肪酸エステルは、メチル、プロピル、エチル、ブチル、オクチル、およびデシルオレエートからなるグループから選択されたアルキルオレエートである。他のバージョンにおいて、ブチルオレエートまたはオクチルオレエートが当該組成物中で使用される。適切な商業的に入手可能な脂肪酸は、例えば、Arizona Chemical から入手可能な Sylfat (商標) FA2 Tallow 脂肪酸である。この脂肪酸は、2%飽和、50%オレイン酸、37%リノール酸(非共役)、および7%リノール酸(共役)脂肪酸；および45の他の脂肪酸を含む。この脂肪酸の酸価は典型的には195から205mg KOH/gm の範囲である。

## 【0039】

大豆油、キリ油(tung)、またはアマニ油(linseed)、またはこれらのエポキシ化誘導体、あるいは、これらのブレンドのようなグリセロールに基づくエステルもこの発明の可塑剤として使用でき、これは、二酸およびジグリコールのエステル化や、カプロラクトンの二酸またはジグリコールの開環反応から形成されるポリマー・ポリエステル可塑剤と同様である。シトレーントエステルおよびアセチル化シトレーントエステルも適切である。グリセロールモノ-、ジ-、およびトリ-オレエートはこの発明に使用して良く、1つの好ましい実施例においてグリセロールトリオレエートが可塑剤として使用される。

## 【0040】

カルボン酸エステルおよびカルボン酸塩の双方を含むジカルボン酸分子は可塑剤として適切に作用できる。モノ-メチルアジペートのマグネシウム塩およびモノ-オクチルグルタレートの亜鉛塩はこの発明のためのそのような2つの例である。トリ-およびテトラ-カルボン酸エステルおよび塩も使用して良い。

## 【0041】

また、トリクロレシルホスフェート(TCP)、トリブチルホスフェート(TBP)、オクチルジフェニルホスフェート、アルキルスルホン酸フェニルエステル(ASE)のような有機リン酸エステルおよび有機硫黄化合物；これらのブレンド；N-エチルトルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドのようなスルホンアミドも適切な可塑剤と考えられる。さらに、上述の可塑剤のチオエステルおよびチオエーテル変種も適切である。

## 【0042】

アルコール、多価アルコール、グリコール、ポリグリコール、およびポリエーテルのような非エステルの可塑剤も可塑剤として適切な材料である。ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ(エチレングリコール)、およびポリ(プロピレングリコール)、オレイルアルコール、およびセチルアルコールのような材料も使用して良い。炭化水素化合物は、飽和でも不飽和でも、線形でも環状でも使用でき、例えば、ミネルルオイル、マイクロクリスタリンワックス、または低分子量ポリブタジエンがそうである。ハロゲン化された炭化水素も使用可能である。

## 【0043】

この発明のエチレン酸コポリマー組成物中に使用されて良い可塑剤の他の例は、ブチルベンゼンスルホンアミド(BBSA)、エチルヘキシルパラ-ヒドロキシベンゾエート(EHPB)、およびデシルヘキシルパラ-ヒドロキシベンゾエート(DHPB)を含み、これは米国特許第6,376,037号(Montanari等)に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

10

20

30

40

50

## 【0044】

ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジフェニルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、ジウンデシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルテトロヒドロフタレートを含むフタル酸エステルのようなエステルおよびアルキルアミドも使用されて良く、これは米国特許第6,538,099号(Isoobe等)に開示され、その内容は参照してここに組み入れる。

## 【0045】

10

米国特許第7,045,185号(Jacques等)は、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、エチルトルエン-スルホンアミド、N-シクロヘキシルトルエンスルホンアミド、2-エチルヘキシル-パラ-ヒドロキシベンゾエート、2-デシルヘキシル-パラ-ヒドロキシベンゾエート、オリゴエチレンオキシテトラヒドロフルフリルアルコール、またはオリゴエチレンオキシマロネートのようなスルホンアミド；ヒドロキシ安息香酸のエステル；テトレヒドロフルフリルアルコ、およびールのエステルまたはエーテル、およびクエン酸またはヒドロキシマロン酸のエステルを開示しており、これら可塑剤も使用されて良く、その内容は参照してここに組み入れる。

## 【0046】

20

スルホンアミドもこの発明に使用されて良く、これら材料は、米国特許第7,297,737号(Fish, Jr.等)に説明されており、その内容は参照してここに組み入れる。そのようなスルホンアミドの例は、N-アルキルベンゼンスルホンアミド、およびトルエンスルホンアミド、とくに、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドが含まれる。そのようなスルホンアミド可塑剤も米国特許出願公開第2010/0183837号(Hoschstetter等)に説明され、その内容は参照してここに組み入れる。

## 【0047】

30

先に指摘したように、脂肪酸エステルが、この発明において、とりわけ好ましい可塑剤である。この脂肪酸エステルは、ポリエステルに基づく組成物において可塑剤として良好に働くことがわかった。これら脂肪酸エステルは、いくつかの有益な特性を有する。例えば、脂肪酸エステルはポリエステルコポリマーとコンパチブルであり、酸コポリマーと一樣かつ完全に混合する傾向がある。また、脂肪酸エステルは、組成物の弾力性および/または圧縮を改善する傾向があり、これは以下にさらに検討する。ポリエステルコポリマー/可塑剤の組成物は、この組成物の基本的かつ新規な特徴に実質的に悪影響を与えない他の成分を含んで良い。例えば、鉱物フィラーを先に検討したように添加して良い。1つの具体的なバージョンでは、組成物は実質的には先に説明したポリエステルコポリマーと、可塑剤、とくに脂肪酸エステルとからなる。

## 【0048】

40

脂肪酸エステルを準備する1つの方法は、脂肪酸または脂肪酸の混合物を対応するアルコールと反応させることを含む。アルコールは任意のアルコールであって良く、これに限定されないが、線形、分岐、および環状アルコールを含む。脂肪酸エステルは、一般的に、4個から30個の炭素原子を含むカルボン酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、または他のアルキルエステルである。この発明において、その特性ゆえに、エチル、ブチル、オクチル、およびデシルエステル、とりわけ、エチルオレエート、ブチルオレエート、およびオクチルオレエートが好ましい脂肪酸エステルである。カルボン酸は飽和でも不飽和でも良い。適切な飽和カルボン酸、すなわち、アルキル鎖の炭素が単一結合で連結されている脂肪酸は、これに限定されないが、酪酸(C<sub>4</sub>の鎖長で88.1の分子量)、カプリン酸(C<sub>10</sub>、172.3のMW)、ラウリン酸(C<sub>12</sub>、200.3のM

50

W)、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>、228.4)、パルミチン酸(C<sub>16</sub>、256.4のMW)、ステアリン酸(C<sub>18</sub>、284.5のMW)、およびベヘン酸(C<sub>22</sub>、380.6のMW)を含む。適切な不飽和カルボン酸、すなわち、アルキル基中の炭素原子の間に1または複数の二重結合があるカルボン酸は、これに限定されないが、オレイン酸(C<sub>18</sub>:1の鎖長および不飽和度で282.5のMW)、リノール酸(C<sub>18</sub>:2で280.5のMW)、リノール酸(C<sub>18</sub>:3で278.4のMW)、およびエルカ酸(C<sub>22</sub>:1で338.6のMW)を含む。

#### 【0049】

可塑剤は、非酸ポリマーの剛性および/または硬度を実質的に変化させるのに十分な量だけ非酸ポリマー組成物に付加されるべきであると信じられる。そして、この発明による、いくつかの非酸ポリマー組成物を形成するために可塑剤の濃度は1%程度と少なくとも良いけれども、濃度は相対的により大きいことが好ましい。例えば、可塑剤の濃度は少なくとも3重量パーセント(wt%)であることが好ましい。より具体的には、可塑剤は、下限が1%または3%または5%または7%または8%または10%または12%または15%または18%で上限が20%または22%または25%または30%または35%または40%または42%または50%または55%または60%または66%または71%または75%または80%の範囲内の量だけ存在することが好ましい。1つの好ましい実施例において、可塑剤の濃度は約7%から約75%、好ましくは約9%から約55%、より好ましくは約15%から約50%の範囲内である。

#### 【0050】

この発明の可塑化組成物は、混ざりものがない(すなわち、充填されていない)形態では、好ましくは、0.90g/ccから1.00g/cc、より好ましくは0.95g/ccから0.99g/ccの比重を有する。任意の適切な、有機または無機のフィラー、フレーク、ファイバ、粒子、その他をHNP組成物に添加して比重を増減させ、とくにゴルフボール内の重量分散を調整してよく、これは米国特許第6,494,795号、同第6,547,677号、同第6,743,123号、同第7,074,137号、および同第6,688,991号に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。用語「比重」は、ここで使用されるように、その通常かつ慣用的な意味を有し、すなわち、物質の密度の水4°での密度に対する比であり、当該温度における水の密度は1g/cm<sup>3</sup>である。

#### 【0051】

この発明の可塑化組成物は、当該組成物の全重量を基準にして、下限が0または10wt%で、上限が15または20または25または30または50wt%の範囲の量だけ添加物および/またはフィラーを含む。適切な添加物およびフィラーは、これに限定されないが、化学膨張および発泡剤、光学的明色化剤、着色剤、蛍光剤、白色剤、UV吸収剤、光安定剤、消泡剤、処理助剤、雲母、タルク、ナノフィラー、酸化防止剤、安定化剤、軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃修正剤、TiO<sub>2</sub>、酸コポリマーワックス、界面活性剤、およびフィラー、例えば、酸化亜鉛、酸化錫、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、クレイ、タンゲステン、炭化タンゲステン、シリカ、鉛シリケート、リグランド(リサイクルした材料)、および、これらの混合物を含む。

#### 【0052】

この発明の可塑化組成物は、どのような具体的な製造方法や製造装置にも限定されない。好ましい実施例では、組成物はつぎのような方法で準備される。非酸ポリマーおよび可塑剤、ならびにオプションの添加物/フィラーを同時にまたは個別に、溶融押出機、例えば、シングルまたはツインスクリュー押出機に供給する。可塑剤を組成物中に組み込む他の適切な方法は以下にされに説明される。各成分は十分に混合された後、金型ヘッドからストランドとして押し出される。可塑剤を熱可塑性組成物中に組み入れる付加的な方法は、本出願人の出願に係る米国特許出願第13/929,841号、さらには、米国特許第8,523,708号、および同第8,523,709号に開示されており、それらの内

10

20

30

40

50

容は参照してここに組み入れる。

#### 【0053】

可塑剤を非酸ポリマーに添加すると、組成物をより柔らかく、かつゴム状にするのを支援すると信じられる。可塑剤を組成物に添加すると組成物の剛性を減少させるのに役立つ。すなわち、可塑剤は、組成物の曲げ弾性率を低下させるのに役立つ。曲げ弾性率は弾性限界内における応力の歪みに対する比を指し（曲げモードにおける測定において）、引張弾性率と類似している。この特性は、材料の曲げ剛性を示すのに使用される。曲げ弾性率は、弾性係数であり、曲げ試験の際の応力 - 歪み曲線の線形部分のスロープを計算して決定される。応力 - 歪み曲線のスロープが比較的急峻なときには、材料は比較的大きな曲げ弾性率を有し、これは材料が変形に抗することを意味する。この材料はより堅固なものである。スロープが比較的平らなときには、材料は比較的小さな曲げ弾性率を有し、これは材料がより容易に曲げられることを意味する。この材料はより柔軟性がある。曲げ弾性率はASTM D790やその他の試験手順によって決定できる。そして、1実施例において、第1の非酸コポリマー（非酸ポリマーのみ含む）組成物は第1の曲げ弾性率の値を有し、および第2の非酸ポリマー（非酸ポリマーおよび可塑剤を含む）の組成物は第2の曲げ弾性率の値を有し、第2の曲げ弾性率の値は、少なくとも1%、または少なくとも2%、または少なくとも4%、または少なくとも8%、または少なくとも10%だけ、第1の曲げ弾性率の値より小さい。10

#### 【0054】

より具体的には、1実施例において、非酸ポリマー / 可塑剤の組成物の曲げ弾性率の下限は、約500（またはそれ以下）、1000、1600、2000、4200、7500、9000、10000、または2000、または40000、または50000、または60000、または70000、または80000、または90000、または100000であり、その上限は、約110000、または120000、または130000psi、または140000、または160000、または180000、または200000、または300000、または、より大きい。一般的には、曲げ弾性率および硬度の特性は関連しており、曲げ弾性率は材料の曲げに対する抵抗を測定し、硬度は材料の食い込み（indentation）に対する抵抗を測定する。一般的には、材料の曲げ弾性率が増加すると材料の硬度も増加する。先に検討したように、可塑剤を非酸ポリマーに添加すると、組成物の曲げ弾性率を減少させるのに役立ち、これは、ある程度、硬度を減少させるのにも役立つ。したがって、1実施例において、非酸ポリマー / 可塑剤の組成物は比較的柔らかく、40ショアD以下または55ショアC以下の硬度を有する。例えば、ショアD硬度は、下限が5または8または10または12または14で、上限が28または30または32または34または35または38または40ショアDの範囲内であって良い。ショアC硬度は、下限が10または13または15または17または19で、上限が44または46または48または50または53または55ショアCの範囲内であって良い。他の実施例において、非酸ポリマー / 可塑剤の組成物は適度に柔らかく、約60ショアD以下または75ショアC以下の硬度を有する。例えば、ショアD硬度は、下限が25、28、20、32、35、36、38、または40で、上限が42、45、48、50、54、56、または60の範囲内であって良い。ショアC硬度は、下限が30、33、35、37、39、41、または43で、上限が62、64、66、68、71、73、または75ショアCの範囲内であって良い。さらに他の実施例において、非酸ポリマー / 可塑剤の組成物は適度に硬く、95ショアD以下、または99C以下である。例えばショアD硬度は、下限が42、44、47、51、53、または58で、上限が60、65、72、77、80、84、91、または95ショアDの範囲内であって良い。ショアC硬度は、下限が57、59、62、66、または72で、上限が約75、78、84、87、90、93、95、97、または99ショアCの範囲内であって良い。3040

#### 【0055】

また、可塑剤を非酸ポリマー組成物に添加すると、多くの場合、組成物のガラス転移点（Tg）が減少するのに役立つと信じられる。したがって、1実施例において、第1の非50

酸ポリマー（非酸ポリマーのみ含む）組成物は第1のT<sub>g</sub>の値を有し、第2の非酸ポリマー（非酸ポリマーおよび可塑剤を含む）組成物は第2のT<sub>g</sub>の値を有し、第2のT<sub>g</sub>の値は、少なくとも1度（1°）、または少なくとも2°、または少なくとも4°、または少なくとも8°、または少なくとも10°だけ、第1のT<sub>g</sub>の値より小さい。他の実施例において、第1のT<sub>g</sub>の値と第2のT<sub>g</sub>の値とはほぼ同一である。

#### 【0056】

さらに、この発明の特定の可塑剤を非酸ポリマー組成物中に導入すると（ソリッド球に成型されて試験されたとき）、一般的には、非可塑化組成物（ソリッド球に成型されて試験されたとき）と較べたときに、圧縮を減少させ、かつ／あるいは、組成物のCORを増大させるのに役立つ。可塑化非酸ポリマー組成物は、典型的には、非可塑化組成物に較べ、小さな、大きくて同等な圧縮を提示し、他方、可塑化組成物は、非可塑化組成物に較べ、大きな、少なくとも同等なCOR値を提示する。この効果は驚くものであり、なぜならば、多くの慣用的な組成物においては、組成物の圧縮は、CORが増加するときに、増加するからである。いくつかの例において、組成物を可塑化すると、CORを若干減少させ、他方、これと同時に、圧縮を大幅に減少させ、これによって、非可塑化組成物に較べて、圧縮/CORの関係を全体的に改善することができる。

#### 【0057】

したがって、この発明の可塑化組成物から製造されたサンプルは、所与の圧縮において、慣用的な材料から製造されたサンプルより大きな絶対弾力性をもたらすことができる。一般的には、弾力性が大きいと、その分、ゴルフクラブで打撃したときの速度が大きくなり、トラベル距離が大きくなる。また、ボールの「フィーリング」も重要であり、これは一般的にはプレーヤーがクラブでボールを打撃したときの感動を指す。ボールのフィーリングは、数量化することが困難な特性である。多くのプレーヤーはソフトなフィーリングのボールを好み、これは、クラブフェースがボールと接触したときにより自然で満足のいく感動をプレーヤーが経験するからである。

#### 【0058】

##### [コア構造]

1つの好ましい実施例において、二重コアが製造され；この発明の可塑化熱可塑性材料がコア層の一方または双方において使用される。より具体的には、1つのバージョンにおいて、内側コア（センタ）がこの発明の可塑化熱可塑性組成物から形成され、他方、外側コア層が適切な熱硬化性または熱可塑性組成物、好ましくは熱可塑性組成物から形成され、これは以下にさらに説明する。

#### 【0059】

この発明に従ってコア層を形成するのに使用して良い、適切な熱硬化性材料は、これに限定されないが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレンプロピレンゴム（「EPR」）、エチレン-プロピレン-ジエン（「EPDM」）ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム（例えば、「S-I」、「SIS」、「SB」、「SBS」、「SIBS」、その他、ただし「S」はスチレン、「I」はイソブチレン、「B」はブタジエンである）、例えば、ポリオクテナマーのようなポリアルケナマ、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ポリスチレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリ尿素エラストマー、メタローセン触媒エラストマーおよびプラスチマー、イソブチレンおよびp-アルキルスチレンのコポリマー、イソブチレンおよびp-アルキルスチレンのハロゲン化コポリマー、ブタジエンのアクリロニトリルとのコポリマー、ポリクロロブレン、アルキルアクリレートゴム、塩化イソブレンゴム、アクリロニトリル塩化イソブレンゴム、およびこれらの2以上の組み合わせを含む。

#### 【0060】

熱硬化性ゴム組成物は、以下にさらに説明する慣用的な硬化プロセスを用いて硬化して良い。適切な硬化プロセスは、例えば、過酸化物硬化剤、硫黄硬化剤、高エネルギー照射、およびこれらの組み合わせを含む。好ましくは、ゴム組成物は、有機過酸化物、遊離基を生成できる高エネルギー照射ソース、およびこれらの組み合わせから選択された遊離基

10

20

30

40

50

開始剤を含む。1つの好ましいバージョンでは、ゴム組成物は過酸化物硬化処理される。

#### 【0061】

ゴム組成物はさらに反応性架橋コエージェントを含んで良い。適切な反応性コエージェントは、これに限定されないが、3～8この炭素原子を具備する不飽和カルボン酸の金属塩；不飽和ビニル化合物および多価モノマー（例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート）；フェニレンビスマレイミド；およびこれらの組み合わせを含む。適切な金属塩の具体的な例は、これに限定されないが、アクリレート、ジアクリレート、メタクリレート、およびジメタクリレートの1または複数の金属塩であり、ここで、金属がマンガン、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、リチウム、およびニッケルである。具体的な実施例では、コエージェントはアクリレート、ジアクリレート、メタクリレート、およびジメタクリレートの亜鉛塩から選択される。他の具体的な実施例では、エージェントは亜鉛ジアクリレート（ZDA）である。10

#### 【0062】

ハロゲン化有機硫黄、有機ジスルフィド、または無機ジスルフィド化合物のような遊離基捕捉剤がゴム組成物中に添加されて良い。これら化合物は「柔軟化および高速化剤」として機能しても良い。ここで用いられるように「柔軟化および高速化剤」はコアを（1）一定の「反発係数」（COR）においてより柔軟にできる、および／または（2）柔軟化および高速化剤なしで透過に準備されたコアと較べたときにより高速にできる（等しい圧縮でより大きなCORを得る）任意のエージェントまたはそれらのブレンドを意味する。好ましいハロゲン化硫黄化合物は、これに限定されないが、ペンタクロロチオフェノール（PCTP）およびPCTPの塩、例えばZn PCTPである。ゴルフボールの内部コアにPCTPおよびZn PCTPを採用することにより柔らかくて速い内部コアを実現する。PCTPおよびZn PCTP化合物はコアの弾力性および反発係数を増大させるのに役立つ。具体的な実施例では、柔軟化および高速化剤は、Zn PCTP、PCTP、ジトリルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジキシリジスルフィド、2-ニトロリソルシノールおよびこれらの組み合わせである。20

#### 【0063】

ゴム組成物は、また、フィラー、例えば、カーボンブラック、ナノクレイ（例えば、Southern Clay Product社から商業的に入手可能なCloisite（商標）およびNanofil（商標）ナノクレイ、Nanocor社から商業的に入手可能なNanomax（商標）およびNanomer（商標）ナノクレイ）、タルク（例えばLuzenac America社から商業的に入手可能なLuzenac HAR（商標）高アスペクト比タルク）、ガラス（例えば、ガラスフレーク、粉碎ガラス、およびマイクロガラス）、雲母および雲母ベースの顔料（例えばThe Merck Groupから商業的に入手可能なIridin蛍光発色顔料）およびこれらの組み合わせから選択されるフィラーも含んで良い。例えば、銅、スチール、真鍮、タンゲステン、チタン、アルミニウム、マンガン、モリブデン、コバルト、ニッケル、鉄、鉛、錫、亜鉛、バリウム、ビスマス、青銅、銀、金、およびプラチナ、ならびにこれらの合金および組み合わせの粒子；粉末；フレーク；およびファイバのような金属フィラーもゴム組成物に添加されて組成物の比重を適宜に調整しても良い。30

#### 【0064】

さらに、ゴム組成物はエラストマーの破壊を阻止するために酸化防止剤を含んで良い。また、プロセス助剤、例えば、高分子量の有機酸またはその塩を組成物に添加してよい。適切な有機酸は、脂肪族有機酸、芳香族有機酸、飽和モノ-官能性有機酸、不飽和モノ-官能性有機酸、マルチ不飽和モノ-官能性有機酸、およびそれらのダイマー化された誘導体である。適切な有機酸の例は、これに限定されないが、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、リノール酸、ミリスチン酸、安息香酸、パルミチン酸、フェニルアセチル酸、ナフタレン酸、およびこれらのダイマー化された誘導体を含む。有機酸は、脂肪族、モノ-官能性（飽和した、不飽和の、又は多不飽和の）有機酸である。これらの有機酸の塩も使用することができる。この発明の有機酸の塩は、バ4050

リウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、ビスマス、クロム、コバルト、銅、カリウム、ストロンチウム、チタン、タンクスティン、マグネシウム、セシウム、鉄、ニッケル、銀、アルミニウム、スズ、又はカルシウムの塩、脂肪酸の塩、特にステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、リノール酸又はこれらのダイマー化された誘導体の塩を含む。この発明の有機酸及び塩は相対的に非移行性（常圧下でポリマーの表面にブルーミングを生じないこと）でありかつ非揮発性（メルトブレンドに必要な温度で蒸発しないこと）であることが好ましい。促進剤（例えば、テトラメチルチラム）、プロセス助剤、色素および顔料、湿潤剤、表面活性剤、可塑剤、発色剤、蛍光剤、化学発泡剤およびフォーミング剤、消泡剤、安定化剤、柔軟化剤、衝撃修正剤、オゾン劣化防止剤のような他の成分を、この業界で知られている他の添加物と同様に、ゴム組成物に添加して良い。

10

#### 【0065】

ポリブタジエンゴムは、組成物の総重量を基にして、重量で、少なくとも約5%の量だけ使用され、一般的には、約5%から約100%の量だけ、または、下限が5%、または10%、または20%、または30%、または40%、または50%で、上限が55%、または60%、または70%、または80%、または90%、または95%、または100%の範囲の量だけ存在する。好ましくは、ポリブタジエンゴムの濃度は約40から約95重量%である。必要な場合には、より少ない量の他の熱硬化性材料をベースゴムに組み入れても良い。そのような材料は、先に検討したゴム、例えば、シス-ポリイソブレン、トランス-ポリイソブレン、バラタ、ポリクロロブレン、ポリノルボルネン、ポリオクタナマ、ポリペンテナマ、ブチルゴム、EPR、EPDM、スチレン-ブタジエン、その他を含む。

20

#### 【0066】

この発明に従ってコア層を形成するのに使用できる、適切な熱可塑性材料は、O/X-およびO/X/Y-タイプの酸コポリマーであり、ここで、Oは-オレフィン、XはC<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>、エチレン系不飽和カルボン酸、Yは軟化モノマーである。Oは好ましくはエチレンおよびプロピレンから選択される。Xは好ましくはメタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、およびイタコン酸から選択される。メタクリル酸およびアクリル酸がとくに好ましい。Yは好ましくは(メタ)アクリレートおよびアクリル(メタ)アクリレートであり、アクリル基は1~8の炭素原子を含み、これに限定されないが、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、およびエチル(メタ)アクリレートを含む。これら熱可塑性酸ポリマーおよび対応するアイオノマーは可塑化されても、非可塑化であってもよい。

30

#### 【0067】

O/XおよびO/X/Y-タイプのコポリマーの例は、これに限定されないが、エチレン/(メタ)アクリル酸、エチレン/(メタ)アクリル酸/無水マレイン酸、エチレン/(メタ)アクリル酸/マレイン酸モノ-エステル、エチレン/マレイン酸、エチレン/マレイン酸モノ-エステル、エチレン/(メタ)アクリル酸/n-ブチル(メタ)アクリレート、エチレン/(メタ)アクリル酸/イソ-ブチル(メタ)アクリレート、エチレン/(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート、エチレン/(メタ)アクリル酸/エチル(メタ)アクリレート-ターポリマー、その他のようなエチレン酸コポリマーを含む。ここで使用されるように、「(メタ)アクリル酸」はメタクリル酸および/またはアクリル酸を意味する。同様に、「(メタ)アクリレート」はメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

40

#### 【0068】

商業的に入手可能な酸コポリマーは、例えば、XUS(商標)60758.08L(The Dow Chemical Companyから入手可能なエチレンアクリル酸コポリマー)；Primacor(商標)3150、3330、5980I、5986、および5990I(The Dow Chemical Companyから入手可能な酸コポリマー；Nucrel(商標)9-1、599、960、0407、0609、1214、2906、30707、31001、およびNicrel(商標)AE(DuPo

50

n t から入手可能な酸コポリマー) ; Escor (商標) AT - 320 (ExxonMobil Chemical Company から入手可能なエチレン酸ターポリマー) ; Elvaloy (商標) AC1224、AC1335、およびAC2116 (DuPont から入手可能なエチレン - メチルアクリレートコポリマー) ; Clarix (商標) 011370 - 01 および 011536 - 01 (A. Schulamann Inc. から入手可能なエチレン - アクリル酸コポリマー) ; および A - C (商標) 5120、5180、および 575 (Honeywell から入手可能なエチレンアクリル酸コポリマー) を含む。

#### 【0069】

O / X または O / X / Y タイプのコポリマーは、カチオン源によって少なくとも部分的に中和されて対応するアイオノマーを形成する。適切なカチオン源は、これに限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、および希土類元素の化合物のような金属イオン源；アンモニウム塩およびモノアミン塩；およびこれらの組み合わせを含む。好ましいカチオン源は、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、亜鉛、鉛、錫、アルミニウム、ニッケル、クロム、リチウム、および希土類金属の化合物である。アイオノマーの商業的に入手可能な例は、Surlyn (商標) 6320、8150、8320、9120、および 9320 (DuPont から入手可能) を含む。

#### 【0070】

したがって、1例において、内側コアはこの発明の可塑化熱可塑性組成物を有し、外側コア層は熱硬化性ゴムまたは上述した他の熱硬化性材料を有する。第2の例において、内側コアは、この発明の可塑化熱可塑性非酸ポリマー組成物を有し、外側コア層は第2の熱可塑性組成物を有する。第2の熱可塑性組成物は、内側コアを製造するのにし応された可塑化熱可塑性組成物と同一または異なる調合を有して良い。好ましくは、第2の熱可塑性組成物は酸ポリマーを有し、より好ましくは上述の O / X / Y または O / X 酸ポリマーである。他の例では、内側コアは第2の熱可塑性組成物を有し、外側コア層はこの発明の可塑化熱可塑性非酸ポリマー組成物を有する。さらに他の例において、内側コアは熱硬化性ゴムから形成されて、外側コア層がこの発明の可塑化熱可塑性非酸組成物から形成されて良い。

#### 【0071】

さらに他の例において、三層コアが製造される。例えば、内側コアおよび外側コア層を具備し、これら2つのコア層の間に中間コア層が配されるコア組立体が準備されて良い。そのような構造において、この発明の非酸ポリマー / 可塑剤組成物が内側、中間および外側コア層の少なくとも1つを形成するのに使用されて良い。

#### 【0072】

##### [コア寸法]

内側コアの径は好ましくは約 0.100 から約 1.100 インチの範囲内である。例えば、内側コアの径は約 0.100 から約 0.500 インチの範囲内であって良い。他の例では、内側コアの径は約 0.300 から約 8.00 インチの範囲内で良い。より具体的には、内側コアの径の寸法は、好ましくは、下限が約 0.10、または 0.12、または 0.15、または 0.25、または 0.30、または 0.35、または 0.45、または 0.55 インチであり、上限が約 0.60、または 0.65、または 0.70、または 0.80、または 0.90、または 1.00、または 1.10 インチである。他方、中間コア層は好ましくは約 0.050 から約 0.400 インチの範囲の厚さを有する。より具体的には、中間コア層の厚さは好ましくは約 0.050、または 0.060、または 0.070、または 0.080 インチの下限を有し、約 0.090、または 0.100、または 0.130、または 0.200、または 0.250、または 0.300、または 0.400 インチの上限を有する。外側コア層に関しては、これは、好ましくは、約 0.100 から約 0.750 インチの範囲の厚さを有する。例えば、下限の厚さは、約 0.050、または 0.100、または 0.150、または 0.200、または 0.250、または 0.3

10

20

30

40

50

0.0、または0.340、または0.400であって良く、上限は約0.500、または0.550、または0.600、または0.650、または0.700、または0.750インチであって良い。

**【0073】**

この発明に従って、種々の厚さおよび体積のレベルを有する層を含む多層コア構造が製造されて良い。そのようなコア構造のいくつかの例が以下の表AおよびBに説明される。

**【0074】**

**【表1】**

10

**表A—コア寸法の例(二層コア)**

コア層の寸法	コア組立体の全体直径
0.2インチのOC*の厚さ、および 0.5インチのIC**の直径	0.9インチ
0.22インチのOCの厚さ、および 1.1インチのICの直径	1.54インチ
0.05インチのOCの厚さ、および 1.41インチのICの直径	1.51インチ
0.40インチのOCの厚さ、および 0.6インチのICの直径	1.4インチ

\* OC—外側コア層

\*\* IC—内側コア層

20

**【0075】**

**【表2】**

30

**表B—コア寸法の例(三層コア)**

コア層の寸法	コア組立体の全体直径
0.2インチのOC*の厚さ; 0.05インチのMC**の厚さ;および 0.75インチのIC***の直径	1.35インチ
0.2インチのOCの厚さ; 0.05インチのMCの厚さ;および 1インチのICの直径	1.5インチ
0.6インチのOCの厚さ; 0.05インチのMCの厚さ;および 0.4インチのICの直径	1.7インチ

\* OC—外側コア層

\*\* MC—中間コア層

40

\*\*\* IC—内側コア層

**【0076】**

**[コアの硬度]**

コア組立体(内側コアおよび外側コア層)の硬度は重要な特性である。全般的には、比較的大きな硬度値を有するコアはより大きな圧縮を有し、良好な耐久性および弾力性を有する傾向がある。ただし、いくつかの高圧縮ボールは堅固であり、ショット制御やプレースメントに難がある。したがって、コア組立体中のコアの最適なバランスを獲得する必要がある。この発明は良好な弾力性(CoR)の特性および圧縮特性の双方を具備するコアを実現する。

50

**【0077】**

1つの好ましい実施例において、内側コア（センタ）は「正」の硬度勾配（すなわち、内側コアの外側表面は幾何中心より硬い）を伴い；外側コア層は「正」の硬度勾配（すなわち、外側コア層の外側表面は外側コア層の内側表面より硬い）を伴う。内側コア、および外側コア層の双方が「正」の硬度勾配を伴う場合、外側コア層の外側表面は好ましくは内側コアの幾何中心の硬度より大きい。1つの好ましいバージョンにおいて、内側コアの正の硬度勾配は約2から約40ショアC単位の範囲であり、より好ましくは約10から約25ショアC単位の範囲であり、他方、外側コアの正の硬度勾配は約2から約20ショアCの範囲であり、より好ましくは約3から約10ショアCの範囲である。

**【0078】**

代替的なバージョンでは、内側コアが正の硬度勾配を伴い、外側コア層が「ゼロ」の硬度勾配（すなわち、外側コア層の外側表面の硬度値と外側コア層の内側表面の硬度値とが実質的に同一である）、または「負」の硬度勾配（すなわち外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より柔らかい）を伴う。例えば、1例において、内側コアは正の硬度勾配を有し、外側コア層が約2から約25ショアCの範囲の負の硬度勾配を有する。代替的には、内側コアはゼロまたは負の硬度勾配を有して良く；外側コア層は正の硬度勾配を有して良い。さらに、他の好ましい実施例において、内側コアおよび外側コア層の双方がゼロまたは負の硬度勾配を有する。

**【0079】**

全般的には、硬度勾配は、米国特許第7,537,529号、および同第7,410,429号（ともにBulpett、その他）に、さらに説明され、その内容は参照してここに組み入れる。内側コアおよび外側コア層、ならびにゴルフボールの他の層の硬度を測定し、また種々の層の硬度勾配を決定する方法は以下に詳細に説明される。コア層は、内側コアの外側表面（または外側コア層の外側表面）、および、内側コアの中心（または外側コア層の内側表面）へと内側に径方向に向かうところでなされた硬度測定値により定義される、正、負、またはゼロの硬度勾配を伴う。これらの測定は典型的には以下のテスト方法で説明されるように2-mmの増分でなされる。一般的には測定対象の部品の最も内側の部分（例えば、内側コアの中心、または外側コア層の内側表面）の硬度値を、測定対象部品の外側表面（例えば、内側コアの外側表面または外側コア層の外側表面）の硬度値から差し引いて決定される。

**【0080】****正の硬度勾配**

例えば、内側コアの外側表面の硬度値が内側コアの幾何中心の硬度値より大きい（すなわち内側コアはその中心より大きな表面硬度を伴う）場合には、硬度勾配は「正」とみなされる（大きな数から小さな数を引くと正の数と等しくなる）。例えば、内側コアの外側表面が67ショアCの硬度を伴い、内側コアの中心が60ショアCの硬度を伴うと、内側コアは7の正の硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より大きな硬度値を有する場合には、所与の外側コア層は正の硬度勾配を有すると考えられる。

**【0081】****負の硬度勾配**

他方、内側コアの外側表面の硬度値が内側コアの幾何中心の硬度値より小さい（すなわち内側コアはその中心より柔らかい表面を伴う）場合には、硬度勾配は「負」とみなされる。例えば、内側コアの外側表面が68ショアCの硬度を伴い、内側コアの中心が70ショアCの硬度を伴うと、内側コアは2の負の硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面が外側コア層の内側表面より小さい硬度値を有する場合には、所与の外側コア層は負の硬度勾配を有すると考えられる。

**【0082】****ゼロの硬度勾配**

他の例において、内側コアの外側表面の硬度が内側コアの幾何中心の硬度値と実質的に

10

20

30

40

50

同一である（すなわち内側コアの表面硬度がその中心とほぼ同じである）場合には、硬度勾配は「ゼロ」とみなされる。例えば、内側コアの外側表面および内側コアの中心が各々 65 ショア C の硬度を伴うと、内側コアはゼロの硬度勾配を有する。同様に、外側コア層の外側表面がコア層の内側表面とほぼ同じ硬度値を有する場合には、外側コア層はゼロの硬度勾配を有すると考えられる。

#### 【0083】

より具体的には、ここで用いられる用語「正の硬度勾配」は正の 3 ショア C 以上の硬度勾配を意味し、好ましくは 7 ショア C 以上、より好ましくは 10 ショア C 以上、さらに好ましくは 20 ショア C 以上を意味する。ここで用いられる用語「ゼロの硬度勾配」は 3 ショア C 未満の硬度勾配を意味し、好ましくは 1 ショア C 未満を意味し、ゼロの値、または負の 1 から負の 10 ショア C の値をとって良い。ここで用いられる用語「負の硬度勾配」は、ゼロ未満の硬度勾配、例えば、負の 3、負の 5、負の 7、負の 10、負の 15、負の 20、または負の 25 を意味する。用語「ゼロの硬度勾配」および「負の硬度勾配」はここでは負の 1 から負の 10 の硬度勾配を指すために交換可能に用いられる。10

#### 【0084】

内側コアの幾何中心の硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) は、好ましくは、約 5 ショア D 以上である。たとえば、 $H_{inner\ core\ center}$  は、約 5 から約 88 ショア D の範囲であって良く、より好ましくは、下限が約 5、または 10、または 18、または 20、または 26、または 30、または 34、または 36、または 38、または 42、または 48、または 50、または 52 ショア D で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 64、または 68、または 70、または 74、または 76、または 80、または 82、または 84、または 88 ショア D の範囲である。他の例において、内側コアの中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) は、ショア C 単位で測定すると、好ましくは、約 10 ショア C 以上であり、例えば、 $H_{inner\ core\ center}$  は、下限が、約 10、または 16、または 20、または 23、または 24、または 28、または 31、または 34、または 37、または 40、または 44 ショア C であり、上限が、約 46、または 48、または 50、または 51、または 53、または 55、または 58、または 61、または 62、または 65、または 68、または 71、または 74、または 76、または 78、または 79、または 80、または 84、または 90 ショア C であって良い。20 内側コアの外側表面硬度 ( $H_{inner\ core\ surface}$ ) に関しては、その硬度は、好ましくは、約 12 ショア D 以上であり、例えば、 $H_{inner\ core\ surface}$  は、下限が約 12、または 15、または 18、または 20、または 22、または 26、または 30、または 34、または 36、または 38、または 42、または 48、または 50、または 52 ショア D で、上限が約 54、または 56、または 58、または 60、または 62、または 70、または 72、または 75、または 78、または 80、または 82、または 84、または 86、または 90 ショア D の範囲内に入って良い。30 1 つのバージョンにおいて、内側コアの外側表面硬度 ( $H_{inner\ core\ surface}$ ) は、ショア C 単位で測定すると、下限が、約 13、または 15、または 18、または 20、または 24、または 27、または 28、または 30、または 32、または 34、または 38、または 44、または 47、または 48 ショア C であり、上限が、約 50、または 56、または 61、または 65、または 66、または 68、または 70、または 73、または 76、または 78、または 80、または 84、または 86、または 88、または 90、または 92 ショア C である。40 他のバージョンにおいて、幾何中心の硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) は、約 10 ショア C から約 50 ショア C の範囲内であり、外側表面硬度 ( $H_{inner\ core\ surface}$ ) は、約 5 ショア C から約 50 ショア C の範囲内である。

#### 【0085】

さて、中間コア層の外側表面の硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ Ic}$ ) は、好ましくは、約 30 ショア D 以上であり、より好ましくは、下限が約 30、または 35、または 40、または 42、または 44、または 46、または 48、または 50、または 50

52、または54、または56、または58で、上限が約60、または62、または64、または70、または74、または78、または80、または82、または85、または87、または88、または90ショアDの範囲である。中間コア層の外側表面の硬度( $H_{outer\ surface\ of\ Ic}$ )は、ショアC単位で測定すると、好ましくは、下限が、約30、または32、または36、または40、または45、または50、または55、または60、または63、または65、または67、または70、または73、または75、または76、または78ショアCであり、上限が、約78、または80、または85、または87、または89、または90、または92、または93、または95ショアCである。他方、中間コア層の中間点(または内側表面)硬度( $H_{mid\ point\ of\ Inter\ core}$ )は、好ましくは、約25ショアD以上であり、より好ましくは、下限が約26、または30、または34、または36、または38、または42、または48、または50、または52ショアDで、上限が約54、または56、または58、または60、または62ショアDの範囲である。ショアC単位で測定すると、中間コア層の内側表面硬度( $H_{mid\ point\ of\ Inter\ core}$ )は、好ましくは、下限が、約35、または38、または44、または52、または58、または60、または70、または74ショアCであり、上限が、約76、または78、または80、または84、または86、または88、または90、または92、または96ショアCである。  
10

#### 【0086】

他方、外側コア層の外側表面の硬度( $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ )は、好ましくは、約40ショアD以上であり、より好ましくは、下限が約40、または42、または44、または46、または48、または50、または52で、上限が約54、または56、または58、または60、または62、または64、または70、または74、または78、または80、または82、または85、または87、または88、または90ショアDの範囲である。外側コア層の外側表面の硬度( $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ )は、ショアC単位で測定すると、好ましくは、下限が、約40、または42、または45、または48、または50、または54、または58、または60、または63、または65、または67、または70、または73、または76ショアCであり、上限が、約78、または80、または84、または87、または88、または89、または90、または92、または95ショアCである。また、外側コア層の内側表面硬度( $H_{inner\ surface\ of\ oc}$ )は、好ましくは、約40ショアD以上であり、より好ましくは、下限が約40、または42、または44、または46、または48、または50、または52で、上限が約54、または56、または58、または60、または62、または64、または70、または74、または78、または80、または82、または85、または87、または88、または90ショアDの範囲である。外側コア層の内側表面硬度( $H_{inner\ surface\ of\ oc}$ )または中間点硬度( $H_{mid\ point\ of\ oc}$ )は、ショアC単位で測定すると、好ましくは、下限が、約40、または44、または45、または47、または50、または52、または54、または55、または58、または60、または63、または65、または67、または70、または73、または75ショアCであり、上限が、約78、または80、または85、または87、または89、または90、または92、または95ショアCである。  
20  
30  
40

#### 【0087】

コア層の中間点は、測定対象の層、最も典型的には外側コア層の、内側表面および外側表面と等距離の点にとられる。1またはそれ以上の層が、関心対象の層を包囲してしまうと、正確な中間点の決定は困難になり、したがって、この発明においては、層の「中間点」硬度の測定は、当該層の測定される中間点のプラス、またはマイナス1mmの範囲で行われる。

#### 【0088】

1つの好ましい実施例において、外側コア層の外側表面の硬度( $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ )は、内側コアの外側表面硬度( $H_{inner\ core\ sur}$   
50

*f a c e*) または中間点硬度 ( $H_{m i d p o i n t \text{ of } o c}$ ) より少なくとも 3 ショア C 単位だけ小さく、またはより好ましくは少なくとも 5 ショア Cだけ小さい。

#### 【0089】

第 2 の好ましい実施例において、外側コア層の外側表面の硬度 ( $H_{o u t e r \text{ sur} f a c e \text{ of } o c}$ ) は、内側コアの外側表面硬度 ( $H_{i n n e r \text{ core} \text{ sur} f a c e}$ ) または中間点硬度 ( $H_{m i d p o i n t \text{ of } o c}$ ) より少なくとも 3 ショア C 単位だけ大きく、またはより好ましくは少なくとも 5 ショア Cだけ大きい。

#### 【0090】

先に検討したように、内側コアは、第 1 の熱可塑性組成物、好ましくは、この発明の非酸コポリマー組成物から形成され；外側コア層は第 2 の熱可塑性組成物、好ましくはエチレン酸コポリマー／可塑剤組成物から製造される。

#### 【0091】

コア構造は、また、コア組立体全体に渡る硬度勾配も有する。1つの実施例において、 $H_{i n n e r \text{ core} \text{ center}}$  は、約 10 ショア C から約 60 ショア C の範囲内であり、好ましくは約 13 ショア C から約 55 ショア C の範囲内であり、 $H_{o u t e r \text{ sur} f a c e \text{ of } o c}$  は、約 65 ショア C から約 96 ショア C の範囲内であり、好ましくは、約 68 ショア C から約 94 ショア C の範囲内であり、または、約 75 ショア C から約 93 ショア C の範囲内であり、コア組立体を通じて正の硬度勾配を実現する。他の実施例において、コア組立体を通じてゼロまたは負の硬度勾配がある。例えば、コアのセンタ ( $H_{i n n e r \text{ core} \text{ center}}$ ) は、20 ~ 90 ショア C の範囲の硬度勾配を有して良く、外側コアの外側表面は 10 ~ 80 ショア C の範囲の硬度勾配を有して良い。コア組立体に渡る硬度勾配はいくつかの要因に基づいて変化し、これら要因は、これに限定されないが、内側コア、中間コア、および外側コアの寸法を含む。

#### 【0092】

合衆国ゴルフ協会 (U S G A) はゴルフボールに対して 45.93 g (1.62 オンス) の最大重量を設定した。U S G A 規則から外れた競技では、ゴルフボールはより重くて良い。したがって、そのような U S G A の場合と異なる場合には、ボールは 1.62 オンスより大きな重量を有して良い。1つの好ましい実施例において、多層コアの重量は約 28 から約 38 グラムの範囲内である。また、この発明に従って製造されたゴルフボールは、任意の寸法であって良く、ただし、U S G A は競技用に使用されるゴルフボールの径は少なくとも 1.68 インチであることを要請している。U S G A から外れた競技については、ゴルフボールの寸法はより小さくて良い。したがって、そのような U S G A と関係のないケースでは、ボールの直径寸法は 1.68 インチより小さくて良い。通常、ゴルフボールは U S G A 規則に従って製造されており、その径は約 1.68 から約 1.80 インチの範囲である。先に検討したように、ゴルフボールは、多層でも良いカバーを含み、ボールは、また、中間層を含んで良く、これらの層の厚さレベルも考慮されるべきである。そのため、一般的には、二重コア構造の総合的な径は、通常では、下限が約 1.00 または 1.20 または 1.30 または 1.40 インチで上限が約 1.58 または 1.60 または 1.62 または 1.66 インチの範囲内であり、より好ましくは、約 1.3 から 1.65 インチの範囲内である。1 実施例において、コア部分組立体の径は約 1.45 から約 1.62 インチの範囲内である。

#### 【0093】

先に検討したように、1 実施例において、コアは二重コア構造を有する。図 1 に示すように、コア (10) は、熱可塑性または熱硬化性組成物を有する内側コア (センタ) (12) を含む。1 実施例において、内側コアは、上述の可塑化熱可塑性非酸組成物から形成される。他方、外側コア層 (14) は内側コアを包囲し、熱可塑性または熱硬化性組成物を有する。他の実施例において、内側コアは熱可塑性または熱硬化性組成物から形成され、外側コアは上述の可塑化熱可塑性非酸組成物から形成される。図 2 において、ゴルフボールの他のバージョン、具体的には、二重層コア (内側コア (12) および外側コア層 (14)) が単一層カバー (16) によって包囲されるスリーピースゴルフボール (15)

10

20

30

40

50

が示される。図3を参照すると、他のバージョンにおいて、フォーピースゴルフボール(20)は、内側コア(22)および外側コア層(24)を具備する二重コアを含む。二重コアは、内側カバー層(26)および外側カバー層(28)を具備する多層カバーにより包囲される。最後に、図4において、ファイブピースゴルフボール(30)が、内側コア(32)および外側コア層(34)を具備する二重コアを含む。二重コアは、内側カバー層(36)および外側カバー層(38)を具備する多層カバーにより包囲される。中間層(40)はコアおよびカバー部分組立体の間に配される。

#### 【0094】

種々のボール構造が、図1～図4に示されるようなこの発明のコア構造を利用して製造できる。そのようなゴルフボール構造は、例えば、フォーピース、ファイブピース、およびシックスピースの構造を含む。図1～図4に示すゴルフボールは説明の目的のためだけのものであり、それらは限定的であることを意味しないことに留意されたい。この発明に従って、他のゴルフボール構造が製造できる。

10

#### 【0095】

##### [カバー構造]

先に指摘したように、ゴルフボール組立体は一般的にはコアを有し、このコアが防護カバー層に封止される。ボールは1またはそれ以上のカバー層を含んで良い。例えば、単一層カバーを具備するゴルフボールが製造されて良い。他のバージョンにおいて、内側および外側カバー層を含む二重層カバーを具備するゴルフボールが製造されて良い。さらに他のバージョンでは、内側、中間、および外側カバー層を含む三重層カバーが製造されて良い。この発明のカバー層は、ゴルフボールに、種々の有益な機械的および競技上の性能特性を付与し、これは以下にさらに検討する。一般的には、種々のカバー層の硬度および厚さは要求されるボール構造に応じて変化して良い。さらに、先に検討したように、中間層がコアおよびカバー層の間に配されて良い。カバー層は好ましくは良好な衝撃耐久性、堅牢性、および摩耗抵抗性を有する。この発明の非酸ポリマー／可塑剤の組成物はカバー層の少なくとも1つを形成するのに使用されて良い。

20

#### 【0096】

カバー層を形成するのに使用できる適切な材料は、これに限定されないが、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリウレタンおよびポリ尿素のコポリマー、ブレンドおよびハイブリッド；オレフィンをベースにしたコポリマーアイオノマー樹脂（例えば、DuPont社から商業的に入手可能なSurlyn（商標）アイオノマー樹脂、およびDuPont HPF（商標）1000、HPF（商標）2000、HPF（商標）1035、およびHPF（商標）AD1172；ExxonMobil Chemical Company社から商業的に入手可能なIotek（商標）アイオノマー；The Dow Chemical Company社から商業的に入手可能なAmplify（商標）IOエチレンアクリル酸コポリマーのアイオノマー；および、A.Schulman Incから商業的に入手可能なClarix（商標）アイオノマー樹脂）；例えば低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、および高密度ポリエチレンを含むポリエチレン；ポリプロピレン；ゴム強化オレフィンポリマー；アイオノマー性コポリマーの部分を構成しない、酸コポリマー、例えばポリアクリル（メタクリル）酸；プラスチマー；フレクソマー；スチレン／ブタジエン／スチレンブロックコポリマー；スチレン／エチレン-ブチレン／スチレンブロックコポリマー；動的に加硫したエラストマー；エチレンおよびビニルアセテートのコポリマー；エチレンおよびメチルアクリレートのコポリマー；ポリビニルクロライド樹脂；ポリアミド、ポリ（アミド-エステル）エラストマー、および、例えば、Arkema社から商業的に入手可能な Pebax（商標）熱可塑性ポリエーテルブロックアミドを含むアイオノマーとポリアミドのグラフトコポリマー；架橋トランスポリイソプレンおよびそのブレンド；ポリエステルベースの熱可塑性エラストマー、例えば、DuPont社から商業的に入手可能なHytex（商標）またはTicona Engineering Polymers社から商業的に入手可能なRiteflex（商標）；ポリウレタンベースの熱可塑性エラストマー、例えば、BASF社から商業的に入手可能なEla

30

40

50

s t o l l a n (商標) ; 合成または天然の加硫ゴム ; およびこれらの組み合わせを含む。キャスタブルポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン - ポリ尿素のハイブリッドは、弾力性および柔らかなフィーリングを伴うゴルフボールを製造する上で役立つように使用できるので、とくに好ましい。用語「ポリウレタンおよびポリ尿素のハイブリッド」はそれらのコポリマーおよびブレンドを含むような意味を有する。

#### 【0097】

ポリウレタン、ポリ尿素、およびポリウレタン / ポリ尿素のブレンド、コポリマー、およびハイブリッドもとくに適している。外側カバー層材料として用いられるときには、ポリウレタンおよびポリ尿素は熱可塑性でも熱硬化性でもよい。熱硬化性材料は、慣用的なキャスティング、または反応性射出成型技術によりゴルフボール層へと形成できる。熱可塑性材料は慣用的な圧縮または射術成型技術でゴルフボール層へと形成できる。10

#### 【0098】

1つのバージョンにおいて、ゴルフボールは、内側および外側カバー層を有し、内側カバー層がこの発明の可塑化熱可塑性組成物から形成され、外側カバー層が適切な上述の熱硬化性または熱可塑性組成物から形成される多層カバーを含む。他のバージョンにおいて、外側カバー層はこの発明の可塑化熱可塑性組成物から形成され、内側カバー層は上述のこのなる組成物から形成される。さらに他のバージョンにおいて、この発明の可塑化熱可塑性組成物は内側および外側カバー層を形成するのに使用されて良い。

#### 【0099】

1つのアイオノマー、または2以上のアイオノマーのブレンドを有する組成物は、ボールの堅さを付与するのに役立ち、内側および / または外側カバー層、好ましくは、内側カバー層を形成するのに使用されて良い。例えば、内側カバー層は、DuPontから入手可能なSurlyn (商標) およびNucrel (商標) のようなエチレン酸コポリマー・アイオノマーを有する組成物から形成されて良い。とくに適切な高酸アイオノマーはSurlyn 8150 (商標、Dupont) である。Surlyn 8150 (商標) は、エチレンおよびメタクリル酸のコポリマーであり、19重量%の酸成分を伴い、その45%がナトリウムで中和されているものである。他の具体的な実施例において、内側カバー層は、高酸アイオノマーおよびマレイン酸無水物グラフト化非アイオノマー性ポリマーを有する組成物から形成される。とくに適切なマレイン酸無水物グラフト化ポリマーは、Fusabond 525D (DuPont) であり、これは約0.9重量%のマレイン酸無水物をコポリマーにドラフト化させたマレイン酸無水物ドラフト化、メタローセン触媒のエチレン - ブテンコポリマーである。高酸アイオノマーおよびマレイン酸無水物グラフト化ポリマーのとくに好ましいブレンドは、Surlyn 8150 (商標) およびFusabond 525Dの84重量% / 16重量%のブレンドである。高酸アイオノマーのマレイン酸無水物グラフト化ポリマーとのブレンドはさらには例えば米国特許第6,992,135号および同第6,677,401号に開示されており、その内容は参照してここに組み入れる。2030

#### 【0100】

内側カバー層は、また、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650 / Nucrel (商標) 960の50 / 45 / 5のブレンドを有する組成物から形成されてよく、とくに好ましい実施例では、その材料硬度は80から85ショアCである。さらに他の具体的な実施例では、内側カバー層は、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650 / Surlyn (商標) 9910の50 / 25 / 25のブレンドを有する組成物から形成され、好ましくは、その材料硬度は約90ショアCである。内側カバー層は、好ましくは、Surlyn (商標) 8940 / Surlyn (商標) 9650の50 / 50のブレンドを有する組成物から形成され、好ましくは、その材料硬度は約86ショアCである。Surlyn (商標) 8940およびSurlyn (商標) 7940の50 / 50のブレンドを有する組成物も使用できる。Surlyn (商標) 8940は、MAA酸基がナトリウムイオンで部分的に中和されている、エチレン / メタクリル酸コポリマーである。Surlyn (商標) 9650およびSurlyn (商標) 99104050

は、M A A酸基が亜鉛イオンで部分的に中和されている、2つの異なるグレードのエチレン／メタクリル酸コポリマーである。N u c r e l（商標）9 6 0は、名目上、1 5重量%のメタクリル酸とともに製造されたエチレン／メタクリル酸コポリマー樹脂であり、D u P o n t社から入手できる。

#### 【0101】

N u c r e l（商標）9 - 1 ( 2 3 . 5 % の n - プチルアクリレートおよび約 9 % の中和されていないメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; N u c r e l（商標）2 9 4 0 ( 約 1 9 % の中和されていないメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; N u c r e l（商標）0 4 0 3 ( 約 4 % の中和されていないメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; N u c r e l（商標）9 6 0 ( 約 1 5 % の中和されていないメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) 10 も使用されて良い。S u r l y n（商標）6 3 2 0 ( 2 3 . 5 % の n - プチルアクリレート、および、マグネシウムカチオン源で約 5 0 % 中和された、約 9 % のメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; S u r l y n（商標）8 1 5 0 ( ナトリウムカチオン源で約 4 5 % 中和された、約 1 9 % のメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; S u r l y n（商標）8 3 2 0 ( 2 3 . 5 % の n - プチルアクリレート、および、ナトリウムカチオン源で約 5 2 % 中和された、約 9 % のメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; 20 および、S u r l y n（商標）9 1 2 0 ( 亜鉛カチオン源で約 3 6 % 中和された、約 1 9 % のメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) ; および、S u r l y n（商標）9 3 2 0 ( 2 3 . 5 % の n - プチルアクリレート、および、亜鉛カチオン源で約 4 1 % 中和された、約 9 % のメタクリル酸とのエチレンのコポリマー) も使用されて良い。T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y社から商業的に入手可能な、P r i m a c o r（商標）3 1 5 0、3 3 3 0、5 9 8 0 1、5 9 8 6、および5 9 9 0 1酸コポリマーも使用されて良い。

#### 【0102】

1つのバージョンにおいて、内側カバー層の硬度は約 1 5 ショア D 以上、より好ましくは約 2 5 ショア D 以上、最も好ましくは約 3 5 ショア D 以上である。例えば、内側カバー層の硬度は約 1 5 から約 6 0 ショア D 、より好ましくは、約 2 7 から約 4 8 ショア D の範囲内であって良い。他のバージョンにおいて、内側カバー層の硬度は約 5 0 ショア D 以上、より好ましくは約 5 5 ショア D 以上、最も好ましくは約 6 0 ショア D 以上である。例えば、1つのバージョンにおいて、内側カバーは、約 5 5 から約 9 0 ショア D のショア D 硬度を有し、または約 8 2 ショア C から約 9 9 ショア C である。他の実施例において、内側カバーは約 6 0 から約 7 8 ショア D のショア D 硬度を有する。より具体的には、1例において、内側カバーは約 6 5 ショア D 以上の硬度を有する。内側カバー層の硬度は以下でさらに説明される方法によって測定される。さらに、内側カバー層の厚さは好ましくは約 0 . 0 1 5 インチから約 0 . 1 0 0 インチ、より好ましくは、約 0 . 0 2 0 インチから約 0 . 0 8 0 インチ、最も好ましくは、約 0 . 0 3 0 インチから約 0 . 0 5 0 インチである。典型的には、内側カバーの厚さは約 0 . 0 3 5 または 0 . 0 4 0 または 0 . 0 4 5 インチである。

#### 【0103】

外側カバー層に関しては、そのそろは比較的薄い。外側カバー層の厚さは好ましくは、下限が 0 . 0 0 4 、または 0 . 0 0 6 、または 0 . 0 0 8 で、上限が 0 . 0 1 0 、または 0 . 0 2 0 、または 0 . 0 3 0 、または 0 . 0 4 0 インチの範囲である。好ましくは、外側カバー層の厚さや約 0 . 0 1 6 インチ以下、より好ましくは、0 . 0 0 8 インチ以下である。。外側カバーは好ましくは 8 0 ショア D 以下、または 7 0 ショア D 以下、または 6 0 ショア D 以下、または 5 5 ショア D 以下、または 5 0 ショア D 以下、または 4 5 ショア D 以下の材料硬度を有する。1例において、外側カバーは好ましくは約 5 0 から約 8 0 、より好ましくは約 5 5 から約 7 5 の範囲のショア D 硬度を有する。他の例において、外側カバーは好ましくは約 1 0 から約 7 0 、より好ましくは約 1 5 から約 6 0 の範囲のショア D 硬度を有する。外側カバー層の硬度は以下でさらに説明される方法によって測定される。

## 【0104】

カバー層の硬度は、コア層の硬度を測定するのと類似な態様で所与の層の表面または中間点で測定されて良く、これは以下に説明される。例えば、内側カバー層の硬度は当該層の表面および中間点で測定されて良い。カバー層の中間点硬度は当該測定対象層の内側表面および外側表面から等距離の点で取られる。目的の層のまわりを1または複数のカバーまたは他のボール層が包囲すると、正確な中間点は決定しがたく、したがって、この発明の目的において、層の「中間点」硬度は、当該層の測定中間点の1mmプラスまたはマイナスの範囲内で採用される。表面硬度測定は、好ましくは外側カバー層についてなされる。これらの例において、硬度はボールの外側表面（カバー）において測定される。硬度を測定する方法については以下の「テスト方法」において詳細に説明される。

10

## 【0105】

任意のカバー層（例えば、内側、中間、または外側カバー層）を製造するために使用される組成物は広範囲の種類のフィラーおよび添加物を含んでボールの具体的な特性を付与されて良い。例えば、銅、スチール、真鍮、タンゲステン、チタン、アルミニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、鉄、鉛、錫、亜鉛、バリウム、ビスマス、青銅、銀、金、およびプラチナならびにこれらの合金および組合せの粒子；粉末；フレーク；および遷移のような、比較的重量のある、および比較的重量のない、金属フィラーを使用してボールの比重を調整して良い。他の添加物およびフィラーは、これに限定されないが、光学的光沢剤、発色剤、蛍光剤、白色化剤、UV吸収剤、光安定化剤、表面活性剤、プロセス助剤、酸化防止剤、安定化剤、柔軟化剤、香料成分、可塑剤、衝撃改質剤、二酸化チタン、クレイ、雲母、タルク、ガラスフレーク、粉碎ガラス、およびこれらの混合物を含む。

20

## 【0106】

カバー層の種々の硬度および厚さレベルが、ボールに大きな衝撃耐久性および切断、剪断、および断裂耐性レベルを付与する。さらに、多層カバーが、コア層との組合せで、ゴルフボールに大きな弾力性を付与するのを支援する。好ましくは、ゴルフボールは少なくとも0.750、より好ましくは0.800（以下のテスト方法で測定される）の反発係数（COR）を有する。ゴルフボールのコアは一般的には約20から約130の範囲、より好ましくは約60から約110の範囲の圧縮を有する（以下のテスト方法で測定される）。これらの特性によって、プレーヤは、ティーからのボール速度をより大きくでき、ドライバでより遠くまで運ぶことができる。同時に、カバー層が、プレーヤに、クラブでボールを打撃したときに、より満足のある、自然なフィーリングを与える。ボールは競技性をより向上させ、ボール飛行経路をより容易に制御できる。ボールが小さな圧縮を有する他のボール構造をさらに以下で説明する。

30

## 【0107】

より具体的には、この発明の可塑化熱可塑性組成物は、内側カバー層を形成するのに使用されこの可塑化熱可塑性組成物のサンプル球が準備され（1.55インチの射出成型球で23、50%RHで2週間経過させたもの）、このサンプルは好ましくは約0.400から約0.850のCORを有し、約250の負の値から約50の圧縮を有する。対照的に、エチレン酸コポリマー・アイオノマーブレンド（50/50wt%のSurlyn8940/7940）が外側カバー層を形成することができ、このブレンドが球に射出成型されたときに、サンプルは好ましくは約0.725から約0.820のCORを有し、約80の負の値から約180の圧縮を有する。

40

## 【0108】

## [ゴルフボールの製造]

内側コアは、圧縮または射出成型のような任意の適切な慣用的な手法を用いて製造されて良い。外側コアは内側コアを包囲し、これは、組成物を内側コアの上に成型することにより形成される。圧縮または射出成型手法が利用されて良い。そして、カバー層がコア組立体の上に塗布される。このステップに先立って、コア構造を表面処理してその外側表面と、コアの上に塗布される次の層との間の接着性を改善させて良い。そのような表面処理

50

はコアの外側表面を機械的にまたは化学的に摩耗させる処理を含む。例えば、コアはコロナ放電、プラズマ処理、シラン浸漬、または当業者に知られている他の処理方法で処理されて良い。

#### 【0109】

カバー層は、例えば、圧縮成型、フリップ成型、射出成型、後退可能ピン射出成型、反応性射出成型（RIM）、液体射出成型、キャスティング、スプレイ、粉末コーティング、真空フォーミング、フローコーティング、ディッピング、スピンドルコーティング、その他のような適切な手法を用いて、コアまたはボール部分組立体（コア構造およびこのコアの回りに配される任意の中間層）の上に形成される。好ましくは各カバー層がボール部分組立体の上に別々に形成される。例えば、エチレン酸コポリマー／アイオノマー組成物が射出成型されてハーフシェルが形成される。代替的には、アイオノマー組成物が圧縮金型中へ配置されて充分な圧力、温度、時間の下で成型されて半球シェルが形成される。平滑表面処理された半球シェルがつぎに圧縮金型中で、コア部分組立体の回りに配される。充分な加熱および圧力の下で、シェルが一緒に融合して、部分組立体を囲む内側カバー層を形成する。他の方法では、アイオノマー組成物が、後退可能ピン射出成型を用いて、コア上に直接に射出成型される。ボール部分組立体の上のポリウレタンまたはポリ尿素組成物を有する外側カバー層がキャスティングプロセスを用いて形成される。10

#### 【0110】

ゴルフボールが金型から外された後、ゴルフボールは、当業界で知られた手法を用いて、フラッシュトリミング、表面処理、マーキング、コーティング、その他のような仕上げステップを施されてよい。例えば、伝統的な白色ゴルフボールでは、白色顔料カバーが、例えば、コロナ、プラズマ、または紫外線（UV）処理のような適切な方法を用いて表面処理されて良い。この後、商標、シンボル、ロゴ、文字、その他のような印が、パッド印刷、インクジェット印刷、色素昇華、または他の適切なイオン化方法を用いてボールカバー上に印刷されてよい。クリアーフィルム（例えば、プライマーまたはトップコート）がカバーに塗布され、これは蛍光白色化剤を含有して良い。得られたゴルフボールは光沢のある耐久性表面仕上げを伴う。20

#### 【0111】

他の仕上げプロセスにおいて、ゴルフボールは1または複数のペイントコーティングで塗布される。例えば、白色プライマー／ペイントがはじめにゴルフボールの表面に塗布され、つぎに、プライマーの上に白色トップコートのペイントが塗布される。もちろん、語彙のボールは他の色、例えば、赤、青、オレンジ、および黄色でペイントされて良い。先に触れたように、商標およびロゴのようなマーキングをゴルフボールのペイント済みカバーに塗布して良い。最後に、クリアーフィルム（例えば、プライマーまたはトップコート）がカバーに塗布されて、ボールの上にペイントされたロゴやその他のマーキングを防護して良い。30

#### 【0112】

##### [他のボール構造]

先に説明したゴルフボール構造は説明目的のみのものであり、制約的な意味でないことを理解されたい。他のボール構造はこの発明に従って製造できる。40

#### 【0113】

例えば、この発明の可塑化熱可塑性組成物から製造される少なくとも1つのコアまたはカバー層を有する、極めて低圧縮のゴルフボールを製造して良い。このゴルフボールは好ましくは60未満、より好ましくは50未満の圧縮を有し、これは約60の負の値から55の正の値のDCMの範囲内であって良い。より具体的には、DCM範囲は、約20の負の値から40の正の値であり、約ゼロから35であって良く、また、約5、10、20、または25、30、45または50DCMであって良い。ボールは、当該可塑化熱可塑性組成物の単一層を有するワンピースボール、または、当該可塑化熱可塑性組成物を有する1または複数の層（例えば、コアそう、カバー層、および／または中間層）を伴うツーピースまたはそれ以上のマルチピースボールであって良い。例えば、極めて低圧縮な三層ボ50

ールは、熱硬化性ポリブタジエンの内側コア、可塑化熱可塑性組成物の内側カバー、およびアイオノマーまたはポリウレタンの外側カバーを有して良い。極めて低圧縮な四層ゴルフボールは、双方とも熱硬化性ポリブタジエンを有する内側コアおよび外側コア層、可塑化熱可塑性組成物を有する内側カバー層、およびアイオノマーまたはポリウレタンを有する外側カバー層から構築されて良い。

#### 【0114】

##### [テスト方法]

###### 硬度

コアの中心硬度は以下の手順に従って得られる。コアは、コアの直径より近似的に若干小さな内部直径の半球ホルダーに静かに押し込まれる、この際、コアは半球ホルダー中に配置され、同時にコアの幾何中心面が露出されるようにする。コアは摩擦でホルダー内に固着され、切断および削り取りステップにおいて移動しないようにし、それでいて、摩擦は、コアの自然な形状が乱されないよう過剰なものでない。コアは、コアの分離線がホルダーの頂部とおおよそ平行になるように取り付けられる。コアの直径は、取り付けに先立つて、この方位と80度の角度で測定される。さらに、ホルダーの底からコアの頂部までの測定もなされ、これは将来の計算の基準点を実現する。また、ホルダーの底からコアの頂部までの距離を測定して将来の較正のための基準点を得る。コアの露出された幾何中心の若干上で、コアがこのステップ中にホルダー内で動かないようにしながら、帯ノコまたは他の適切な切断ツールを用いて、大まかに切断する。ホルダー内に依然として保持されているコアの残りの部分が表面研磨機のベース板に固定される。露出されている「粗い」コア表面が平滑で平坦な表面に研磨され、コアの幾何中心が現れるようにし、この幾何中心はホルダーの底からコアの露出表面までの高さを測定して検証できる。これによりコアのオリジナルの高さのちょうど半分が、+ - 0 . 0 0 4 インチの範囲内で除去されたことを確実にする。コアをホルダー内に保持して、コアの中心を芯出し定規で見いだし、注意して印付けし、この中心印で硬度をASTM-D 2240に従って測定する。コアの中心から任意の距離での硬度測定を、中心マークから径方向外側に伸びる線を引き、中心から典型的には2mmの増分の距離位置で硬度を測定することにより行う。中心からの具体的な距離における硬度は、180°または90°。それぞれ離れる、少なくとも2つ、好ましくは4つ半径の線分に知って測定すべきであり、その後平均がとられる。幾何中心を通る面の上ですべての硬度測定が実行されても、コアは依然としてホルダーの中にあり、その配位が乱されないようにし、測定面がホルダーの底に常に平行になるようにし、また、それゆえに、デュロメータの足に正確に整合するようにする。

#### 【0115】

ゴルフボール層の外側表面の硬度は、当該層の実際の外側表面上で測定され、対面する半球から取った多数の測定の平均から取得され、コアの分離線または表面欠陥、例えば穴または突起の上の測定を行わないように配慮する。硬度の測定はASTM D - 2240「デュロメータによるゴムおよびプラスチックの凹み硬度」に従ってなされる。曲面ゆえに、表面硬度が読み取られる前にゴルフボールまたはゴルフボール組立体をデュロメータインデンタの真下に中心づけられるように配慮する必要がある。0.1単位まで読みとることが可能な較正済みの1つのデジタルデュロメータを硬度測定に用いる。デジタルデュロメータはその脚部を平行にし、自動スタンドの基部に取り付けなければならない。デュロメータ上の重量およびアタック速度がASTM D - 2240に適合するようにしなければならない。

#### 【0116】

ある実施例では、「正」または「負」の勾配に沿って測定される1点または複数の点はその勾配に適合する線の上または下にあってよく、その最も外側および最も内側の値であつてよい。他の好ましい実施例において、具体的なスティープな「正」または「負」の勾配に沿う最も硬い点は、内側コアの最も内側の部分（すなわち幾何中心）または外側コア層（内側表面）の値より大きくて良いけれども、最も外側の点（すなわち内側コアの外側表面）が最も内側の点（すなわち内側コアの幾何中心または外側コア層の内側表面）よ

10

20

30

40

50

り大きく（「正」のとき）、または小さく（「負」のとき）、「正」および「負」の勾配を損なわずに維持できるようになっていなければならない。

#### 【0117】

先に検討したように、ゴルフボール層の硬度勾配の方向は、具体的な層の外側および内側表面において取られた硬度測定値に相違によって定義される。内側コアの中心硬度、および、單一コアボールの内側コアすなわち外側コア層の外側表面の硬度は、先に説明されたテスト手順に従って容易に決定される。二重コアボールの内側コア層（または他のオプションの中間コア層）の外側表面も、当該層を付加的な層を包囲する前に測定を行えば、ゴルフボール層の外側表面を測定するためにここで説明した手順に従って容易に測定される。対象の層を付加的なコア層で一旦包囲すると、いずれの内側または中間層の内側または外側表面の硬度を決定することは困難となるであろう。したがって、この発明の目的の範囲では、コア層の内側または外側表面の硬度が、内側層が他のコア層により包囲された後に、必要なときには、インターフェースから 1 mm の位置で測定するために先に説明したテスト手順が採用される。同様に、コアまたはカバー層の中間点は、測定対象の層、例えば外側コア層または内側カバー層の、内側表面および外側表面と等距離の点にとられる。1 またはそれ以上の層が、関心対象の層を包囲してしまうと、正確な中間点の決定は困難になり、したがって、この発明においては、層の「中間点」硬度の測定は、当該層の測定される中間点のプラス、またはマイナス 1 mm の範囲で行われる。

10

#### 【0118】

また、「材料硬度」および「ゴルフボール上で直接測定される硬度」の間には基本的な相違があることに留意されたい。この発明の説明の範囲では、材料硬度は A S T M D 2 2 4 0 に従って測定され、材料から製造された平らな「スラブ」または「ボタン」の硬度を測定することに一般的に関連する。「材料硬度」と「ゴルフボールの表面で直接に測定した硬度」とは、基本的に異なることを理解されたい。ゴルフボール（または他の球面）の表面で直接に測定されるような硬度は、典型的には材料硬度と異なる硬度値をもたらす。硬度値におけるこの相違は、限定するものではないが、ボール構造（即ち、コアのタイプ、コアおよび／またはカバー層の数等）、ボール（または球体）直径、および隣接各層の素材組成のようないくつかの要因に由来する。また、2つの測定方法は直線的には相關せず、従って、一方の硬度値が他方の硬度値と容易に相關し得ないことも理解すべきである。ショア C 硬度（例えばショア C またはショア D 硬度）はテスト方法 D - 2 2 4 0 で測定された。

20

#### 【0119】

##### 圧縮

Jeff Dalton's Compression by Any Other Name, Science and Golf IV, Proceeding of World Science Congress of Golf (Eric Thain ed., Routledge, 2002)（「J. Dalton」）に開示されるように、いくつかの異なる手法が圧縮を測定するのに用いられ、その中に、Attiti 圧縮、Riehle 圧縮、種々の固定荷重およびオフセットでの荷重／偏向測定、種々の固定荷重およびオフセットでの荷重／偏向の測定、および実効弾性係数が含まれる。この発明の目的に関しては、「圧縮」はソフトセンタ偏向指数（Soft Center Deflection Index、「SCDI」）を指す。SCDI は、コアの直径の 10 % を偏向させるのに必要なポンドを決定することを可能にする動的圧縮機械（Dynamic Compression Machine、「DCM」）に対するプログラム変更である。DCM は、コアまたはボールに荷重を印加して測定荷重においてコアまたはボールが変更したインチ数を測定する装置である。Attiti 圧縮を表示する数値をもたらす Attiti 圧縮スケールに合致する、未処理の荷重／変更の曲線が生成される。DCM は、これを荷重セルにより実行し、この荷重セルは静止状態のコアに向けて固定速度（典型的には 1 . 0 ft / s）で空気圧でトリガーされる油圧シリンダの底部に取り付けられる。シリンダには L V D T が取り付けられ、これは、シリンダが試験時間枠の間に進行した距離を測定

30

40

50

する。ソフトウェアベースの対数アルゴリズムによって、確実に、試験の初期段階では、少なくとも荷重が連続して 5 だけ増分するのが検出されるまで、測定が行われないようする。

### 【0120】

#### 反発係数（「COR」）

COR は既知の手順で決定され、ここで、ゴルフボールまたはゴルフボール部分組立体（例えば、ゴルフボールコア）を空気砲から 2 つの所定の速度で打ち出し、 $125 \text{ ft/s}$  の速度での COR を計算することにより決定される。複数の弾道光スクリーンがボール速度を測定するために固定距離で空気砲およびスチール板の間に配置される。ボールがスチール板へ移動するときに、各光スクリーンが活性化され、各光スクリーンにおける時間を測定する。これにより、ボールの入射速度に反比例した入射移行時間が得られる。ボールはスチール板と衝突して複数の光スクリーンを通り抜けてリバウンドし、これが光スクリーン間を移行するのに要する時間間隔を測定する。これにより、ボールの飛び出し速度に反比例した飛び出し移行時間が得られる。COR は飛び出し移行時間間隔の入射移行時間間隔に対する比、 $\text{COR} = V_{\text{out}} / V_{\text{in}} = T_{\text{in}} / T_{\text{out}}$  として計算される。

### 【0121】

ここに記述され図説された組成物、および、ゴルフボール製品は、単に、この発明のいくつかの実施例を表すだけであることに留意されたい。当該組成物および製品について種々の変更や付加を、この発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、行えることは当業者が理解するところである。そのような実施例のすべては添付の特許請求の範囲によりカバーされることを理解されたい。

以下、ここで説明した技術的特徴を列挙する。

#### [技術的特徴 1]

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、a) 热可塑性非酸ポリマー；および b) 可塑剤を有し、当該内側コアが外側表面硬度 ( $H_{\text{inner core surface}}$ ) および中心硬度 ( $H_{\text{inner core center}}$ ) を有し、上記  $H_{\text{inner core surface}}$  が上記  $H_{\text{inner core center}}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、

ii ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 ( $H_{\text{outer surface of OC}}$ ) および中間点硬度 ( $H_{\text{midpoint of OC}}$ ) を有し、上記  $H_{\text{outer surface of OC}}$  が上記  $H_{\text{midpoint of OC}}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 ( $H_{\text{inner core center}}$ ) が約 10 ショア C から約 70 ショア C の範囲であり、かつ、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{\text{outer surface of OC}}$ ) が約 20 ショア C から約 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに

iii ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

#### [技術的特徴 2]

上記非酸ポリマーは、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリイミド、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム、アルキルアクリレートゴム、およびこれらの混合物からなるグループから選択される技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

#### [技術的特徴 3]

上記非酸ポリマーは、ポリアミド 6；ポリアミド 6, 6；ポリアミド 6, 10；ポリアミド 6, 12；ポリアミド 11；ポリアミド 12；ポリアミド 6, 9；およびポリアミド 4, 6 およびこれらのコポリマーおよびブレンドからなるグループから選択される技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

10

20

30

40

50

[技術的特徴 4]

上記非酸ポリマーは、ポリエーテル - アミドブロックコポリマー、ポリエステル - ポリエーテルブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択される技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 5]

上記第 1 の熱可塑性材料は、約 3 から約 50 重量 % の可塑剤を有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 6]

上記可塑剤は脂肪酸エステルである技術的特徴 5 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 7]

上記可塑剤は、メチルオレエート、エチルオレエート、プロピルオレエート、ブチルオレエート、およびオクチルオレエート、ならびにこれらの混合物からなるグループから選択されるアルキルオレエートである技術的特徴 6 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 8]

上記第 2 の熱可塑性材料は、a ) エチレンと， - 不飽和カルボン酸とのコポリマーで、オプションとして、アルキルアクリレートおよびメタクリレートからなるグループから選択された柔軟化モノマーを含むもの； b ) 可塑剤；および c ) 材料中に存在する全酸基の約 0 から約 100 % を中和するのに十分な量だけ存在するカチオン源を有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 9]

上記第 2 の熱可塑性材料は、酸基の 70 % より多くが中和されるように当該酸基を含むエチレン酸コポリマーを有する技術的特徴 8 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 10]

上記酸基の 90 % 以上が中和される技術的特徴 9 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 11]

上記エチレン酸コポリマーは、エチレン / (メタ) アクリル酸 / n - ブチル (メタ) アクリレート；エチレン / (メタ) アクリル酸 / エチルアクリレート；エチレン / (メタ) アクリル酸 / メチルアクリレート；エチレン / (メタ) アクリル酸 / n - ブチル (メタ) アクリレート；および、エチレン / (メタ) アクリル酸 / イソブチルアクリレートのコポリマーからなるグループから選択される技術的特徴 10 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 12]

上記第 2 の熱可塑性材料は、ポリエステル；ポリアミド；ポリアミド - エーテル；ポリアミド - エステル；ポリウレタン、ポリ尿素；フルオロポリマー；ポリスチレン；ポリブロピレン；ポリエチレン；ポリビニルクロライド；ポリビニルアセテート；ポリカーボネート；ポリビニルアルコール；ポリエステル - エーテル；ポリエーテル；ポリイイド、ポリエーテルケトン、ポリアイドイミド；およびこれらお混合物からなるグループから選択される技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 13]

上記内側コアは、約 0.100 から約 0.800 インチの範囲の直径を有し；上記  $H_{inner\ core\ center}$  は約 10 ショア C から約 70 ショア C の範囲であり、上記  $H_{inner\ core\ surface}$  は約 15 ショア C から約 90 ショア C の範囲である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 14]

上記  $H_{mid\ point\ of\ oc}$  は約 20 ショア C から約 85 ショア C の範囲であり、上記を有し、上記  $H_{outer\ surface\ of\ oc}$  が約 30 ショア C から約 95 ショア C の範囲である技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 15]

上記内側コアの上記中心硬度 ( $H_{inner\ core\ center}$ ) は約 30 ショア C から約 65 ショア C の範囲であり、上記外側コア層の上記外側表面硬度 ( $H_{outer\ surface\ of\ oc}$ ) は約 40 ショア C から約 90 ショア C の範囲であり、

10

20

30

40

50

上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現する技術的特徴 1 記載のゴルフボール。

[技術的特徴 16]

当該ボールは約 25 から約 55 の範囲の圧縮を有する技術的特徴 1 記載のゴルフボール

。

[技術的特徴 17]

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、a ) 热可塑性非酸ポリマー；および b ) 可塑剤を有し、当該内側コアが外側表面硬度 ( $H_{inner\_core\_surface}$ ) および中心硬度 ( $H_{inner\_core\_center}$ ) を有し、上記  $H_{inner\_core\_surface}$  が上記  $H_{inner\_core\_center}$  と同じか小さくて負の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、  
10

ii ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 ( $H_{outer\_surface\_of\_oc}$ ) および中間点硬度 ( $H_{midpoint\_of\_oc}$ ) を有し、上記  $H_{outer\_surface\_of\_oc}$  が上記  $H_{midpoint\_of\_oc}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、  
10

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 ( $H_{inner\_core\_center}$ ) が約 10 ショア C から約 70 ショア C の範囲であり、かつ、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{outer\_surface\_of\_oc}$ ) が約 20 ショア C から約 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに  
20

iii ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

[技術的特徴 18]

上記非酸ポリマーは、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリイミド、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム、アルキルアクリレートゴム、およびこれらの混合物からなるグループから選択される技術的特徴 17 記載のゴルフボール。  
20

[技術的特徴 19]

i ) 第 1 の熱可塑性材料を有する内側コアであって、上記第 1 の熱可塑性材料が、a ) 热可塑性非酸ポリマー；および b ) 可塑剤を有し、当該内側コアが外側表面硬度 ( $H_{inner\_core\_surface}$ ) および中心硬度 ( $H_{inner\_core\_center}$ ) を有し、上記  $H_{inner\_core\_surface}$  が上記  $H_{inner\_core\_center}$  より大きくて正の硬度勾配を実現する、上記内側コアと、  
30

ii ) 第 2 の熱可塑性材料を有する外側コア層であって、上記外側コア層は上記内側コアの周りに配され、外側表面硬度 ( $H_{outer\_surface\_of\_oc}$ ) および中間点硬度 ( $H_{midpoint\_of\_oc}$ ) を有し、上記  $H_{outer\_surface\_of\_oc}$  が上記  $H_{midpoint\_of\_oc}$  と同じか小さくてゼロまたは負の硬度勾配を実現する、上記外側コアとを有し、  
30

上記内側コアおよび外側コアがコア組立体を形成し、上記内側コアの中心硬度 ( $H_{inner\_core\_center}$ ) が約 10 ショア C から約 70 ショア C の範囲であり、かつ、上記外側コア層の外側表面硬度 ( $H_{outer\_surface\_of\_oc}$ ) が約 20 ショア C から約 95 ショア C であって、上記コア組立体に渡って正の硬度勾配を実現し、さらに  
40

iii ) 少なくとも 1 つの層のカバーを有することを特徴とするゴルフボール。

[技術的特徴 20]

上記非酸ポリマーは、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリイミド、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブロックコポリマーゴム、アルキルアクリレートゴム、およびこれらの混合物からなるグループから選  
50

記載のゴルフボール。

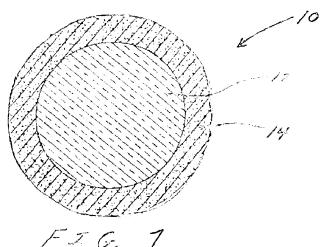
## 【符号の説明】

## 【0122】

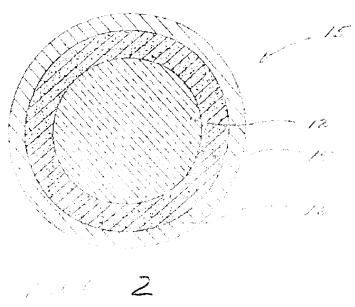
15、20、30	ゴルフボール
10	コア
12、22、32	内側コア
14、24、34	外側コア層
16	カバー
26、36	内側カバー層
28、38	外側カバー層
40	中間層

10

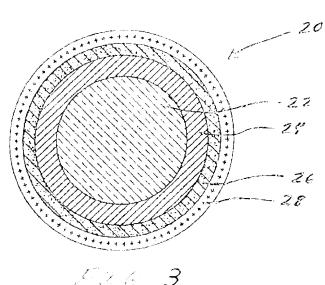
【図1】



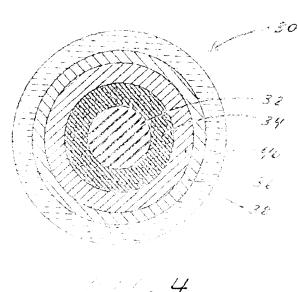
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 3 B	37/00	4 2 0
A 6 3 B	37/00	5 4 0
A 6 3 B	37/00	5 3 6
A 6 3 B	37/00	4 1 8
A 6 3 B	37/00	6 4 4

(72)発明者 マイケル ジェイ. サリバン

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3  
33

(72)発明者 ロバート ブリンク

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3  
33

(72)発明者 デイビット エイ. ブルペット

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3  
33

(72)発明者 マーク エル. ビネット

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3  
33

(72)発明者 ブライアン コモ

アメリカ合衆国、02719 マサチューセッツ州、フェアヘイブン、ブリッジ ストリート 3  
33

審査官 谷垣 圭二

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0111666(US, A1)

米国特許第07410429(US, B1)

特開2005-185836(JP, A)

特開2014-171873(JP, A)

特開2001-017575(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 3 B 37 / 0 0 - 37 / 1 4