

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4523912号
(P4523912)

(45) 発行日 平成22年8月11日(2010.8.11)

(24) 登録日 平成22年6月4日(2010.6.4)

(51) Int.Cl.		F I	
A 6 3 B 37/00	(2006.01)	A 6 3 B 37/00	L
A 6 3 B 37/12	(2006.01)	A 6 3 B 37/12	

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-363753 (P2005-363753)	(73) 特許権者	504017809 S R I スポーツ株式会社
(22) 出願日	平成17年12月16日(2005.12.16)		兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号
(65) 公開番号	特開2007-159997 (P2007-159997A)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(43) 公開日	平成19年6月28日(2007.6.28)	(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
審査請求日	平成19年10月19日(2007.10.19)	(74) 代理人	100125184 弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	多羅尾 俊之 兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号 S R I スポーツ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアとカバーとを有するゴルフボールであって、

前記カバーは、熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物によりカバーを成形した後、加熱し、前記加熱反応型マイクロカプセルから放出された前記ポリイソシアネートと前記熱可塑性ポリウレタンとを反応させてなる架橋ポリウレタンを基材樹脂として含有することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネート基に対する反応性官能基を有するものである請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 3】

前記架橋ポリウレタンのスラブ硬度は、ショア D 硬度で 60 D 以下である請求項 1 または 2 に記載のゴルフボール。

【請求項 4】

前記加熱が、カバーが形成されたゴルフボール本体を 70 以上の温度で処理するものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴルフボール。

【請求項 5】

熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を用いてカバーを成形して、ゴルフボール本体を作製する

10

20

工程、および、

前記ゴルフボール本体を加熱し、前記加熱反応型マイクロカプセルから放出された前記ポリイソシアネートと前記熱可塑性ポリウレタンとを架橋反応させる工程とを有することを特徴とするゴルフボールの製造方法。

【請求項 6】

前記熱可塑性ポリウレタンとして、イソシアネート基に対する反応性官能基を有するものを使用する請求項 5 に記載のゴルフボールの製造方法。

【請求項 7】

前記ゴルフボール本体を 70 以上の温度で 12 時間以上加熱する請求項 5 または 6 に記載のゴルフボールの製造方法。

【請求項 8】

前記ゴルフボール本体を作製する工程が、前記カバー用組成物から圧縮成形法によりハーフシェルを成形し、コアを 2 枚のハーフシェルで被覆し圧縮成形してカバーを成形する工程である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のゴルフボールの製造方法。

【請求項 9】

前記加熱反応型マイクロカプセルとして、160 ~ 200 で 3 分間 ~ 10 分間の熱処理により、内包されているポリイソシアネートを放出するものを使用する請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載のゴルフボールの製造方法。

【請求項 10】

前記加熱反応型マイクロカプセルは、ポリイソシアネートが、加熱により溶融する熱可塑性樹脂からなる外殻によって内包されているマイクロカプセルであり、前記外殻を構成する熱可塑性樹脂の軟化点が、80 以上 250 以下である請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載のゴルフボールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴルフボールおよびその製造方法に関するものであり、より詳細には、ウレタンカバーを有するゴルフボールの耐擦過傷性、耐久性および反発性の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴルフボールのカバーを構成する基材樹脂としては、アイオノマー樹脂やポリウレタンが使用されている。アイオノマー樹脂を使用したカバーは、反発性や耐久性、加工性などに優れることから、広く使用されているが、高い剛性と硬度を有するために打球感が悪く、また、スピン性能も十分なものが得られずコントロール性が劣るなどの問題が指摘されている。一方、アイオノマー樹脂に比べて打球感やスピン特性が向上することから、カバーを構成する基材樹脂として、ポリウレタンが使用されている。例えば、特許文献 1 ~ 3 には、熱硬化性ポリウレタンを、特許文献 4 および 5 には、熱可塑性ポリウレタンをカバーに使用することが開示されている。しかしながら、熱硬化性ポリウレタンをカバーに使用すると、耐擦過傷性に優れるゴルフボールを得ることはできるが、ゴルフボールの製造工程が複雑化する。また、熱可塑性ポリウレタンをカバーに使用したゴルフボールは、熱硬化性ポリウレタンを使用した場合に比べて、耐擦過傷性、打球感や反発性などが十分でない。

【0003】

熱可塑性ポリウレタンを使用したカバーの耐擦過傷性を改良するものとして、例えば、特許文献 6 および 7 がある。特許文献 6 には、ソリッドコアと該ソリッドコアにカバーを被覆してなるソリッドゴルフボールにおいて、上記カバーを形成する樹脂成分が、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとブロックドイソシアネートとの反応生成物を主成分となることを特徴とするゴルフボールが開示されている。また、特許文献 7 には、1 分子中に官能基として 2 つ以上のイソシアネート基を持つイソシアネート化合物 (X) を、イソシアネートと実質的に反応しない熱可塑性樹脂中に分散させたイソシアネート混合物を、

10

20

30

40

50

イソシアネート基と実質的に反応しうる熱可塑性高分子材料に添加して架橋することにより、得られるカバーを改質することが開示されている。

【0004】

しかしながら、特許文献6に開示されているようにブロックイソシアネートを使用する方法では、成形時に解離したブロック剤がガス化するという問題がある。また、特許文献7に開示されている方法では、熱可塑性樹脂中に分散されたイソシアネート化合物が反応性を有しているため、カバー成形時に架橋反応が進行して、得られるカバーの耐久性が低下する場合がある。

【特許文献1】特開昭51-74726号公報

【特許文献2】特許2,662,909号公報

【特許文献3】米国特許第4,123,061号公報

【特許文献4】米国特許第3,395,109号公報

【特許文献5】米国特許第4,248,432号公報

【特許文献6】特開平11-178,949号公報

【特許文献7】特開2,002-336,379号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐擦過傷性、耐久性および反発性に優れるゴルフボールおよびその製造方法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】

【0006】

上記課題を解決することのできた本発明のゴルフボールは、コアとカバーとを有するゴルフボールであって、前記カバーは、熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を加熱し、反応させる架橋ポリウレタンを基材樹脂として含有することを特徴とする。また、本発明のゴルフボールの製造方法は、熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を用いてカバーを成形して、ゴルフボール本体を作製する工程、および、前記ゴルフボール本体を加熱し、前記加熱反応型マイクロカプセルのポリイソシアネートと前記熱可塑性ポリウレタンとを架橋反応させる工程とを有することを特徴とする。

【0007】

すなわち、本発明は、熱可塑性ポリウレタンとポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を用いることによって、カバー成形時においては、ポリイソシアネートをマイクロカプセル内に内包しておくことで、ポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応を抑制してカバーの成形性を維持しつつ、カバー成形後にゴルフボール本体を加熱することによって、マイクロカプセルから放出されたポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応を促進して、得られるウレタンカバーの耐擦過傷性、耐久性および反発性を高めるところに要旨がある。前記架橋反応においては、熱可塑性ポリウレタン中のウレタン結合や尿素結合と加熱反応型マイクロカプセルから放出されたポリイソシアネートとが反応して、架橋点を形成するアロハネート結合やビュレット結合を生成する。また、熱可塑性ポリウレタンと加熱反応型マイクロカプセルから放出されたポリイソシアネートとを一層積極的に架橋反応させる観点から、前記熱可塑性ポリウレタンとして、イソシアネート基に対する反応性官能基を有するものを使用することが好ましい。また、前記架橋されたポリウレタンのスラブ硬度は、ショアD硬度で60D以下であることが好ましい。前記ゴルフボール本体の加熱処理は、70以上の温度で12時間以上加熱することが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、得られるゴルフボールの耐擦過傷性、耐久性および反発性が向上する

10

20

30

40

50

。【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のゴルフボールは、コアとカバーとを有するゴルフボールであって、前記カバーは、熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を加熱し、反応させてなる架橋ポリウレタンを基材樹脂として含有することを特徴とする。以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

まず、本発明で使用するポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセル（以下、単に「加熱反応型マイクロカプセル」と称する場合がある）について説明する。前記加熱反応型マイクロカプセルは、内包しているポリイソシアネートを加熱により放出するものであれば特に限定されず、例えば、ポリイソシアネートが、加熱により溶融する熱可塑性樹脂からなる外殻によって内包されているマイクロカプセルを挙げることができる。前記加熱反応型マイクロカプセルは、加熱されると外殻を構成する熱可塑性樹脂が溶融して、内包されている活性なポリイソシアネートを放出する。本発明で使用する加熱反応型マイクロカプセルとして、160 ~ 200 で3分~10分間の熱処理で、内包されているポリイソシアネートを放出するものが好ましい。

【0011】

外殻を構成する熱可塑性樹脂は、その軟化点が80 以上、好ましくは100 以上、より好ましくは120 以上であって、250 以下、好ましくは200 以下、より好ましくは160 以下のものが好適である。軟化点が低すぎると、カバー成形時にマイクロカプセルが破壊されてしまう虞がある。また、軟化点が高すぎると、カバー成形後にマイクロカプセルを加熱するのに、高温が必要になり、カバーを構成する熱可塑性ポリウレタンの分解などが生じる虞がある。

【0012】

前記外殻を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エチレンアクリル共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、ブタジエン樹脂、ブテン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂などを挙げることができる。なお、塩化ビニル樹脂などのように塩素系の樹脂を使用する場合にあっては、有機溶剤に可溶でありしかも意図する温度付近に軟化点を有するものが好適である。

【0013】

ポリイソシアネートが熱可塑性樹脂からなる外殻で内包されたマイクロカプセルを製造する方法としては、一般に知られるマイクロカプセル化の手法が採用される。例えば、気中懸濁法では芯物質（粉末）を気流によって流動化し懸濁させて、懸濁粒子表面に外殻を構成する熱可塑性樹脂を乳化させた乳液を噴霧する。そして懸濁化空気を加熱して溶媒を蒸発させてカプセル外殻を形成させることができる。また噴霧乾燥法では、外殻を構成する熱可塑性樹脂を乳化させた乳液に芯物質を懸濁させて、その懸濁液を噴霧、微粒子化して瞬間的に乾燥させて、カプセル化膜を形成させることができる。さらに粉体どうしを乾式でカプセル化する方法（芯材粒子とそれより細かい熱可塑性樹脂粒子を混合後、遠心力などにより衝撃を加え芯材の表面に熱可塑性樹脂を埋め込むようにしてカプセル化する方法）などが採用できる。また、ジイソシアネートを水溶液中に分散させた後に、水溶液中にポリアミン（好ましくはジアミン）やポリオール（好ましくはジオール）などを添加して、界面重合させて熱可塑性ポリウレタン・ウレアを形成する方法を採用することができる。これらの中でも、マイクロカプセルの外殻強度の観点から粉体どうしを乾式でカプセル化する方法が好ましい。

【0014】

前記加熱反応型マイクロカプセルに内包されるポリイソシアネートとしては、活性なイソシアネート基を2以上有するものであれば、特に限定されず、例えば、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、2,4 - トルエンジイソシアネ

10

20

30

40

50

ートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ポリイソシアネート; 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、水素添加キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)等の脂環式ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネート等のうちの1種、または、2種以上の混合物などを挙げることができる。これらの中でも特に好ましいのは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)である。反応性が高く、架橋反応を効率良く起こすことができるからである。

10

【0015】

また、前記ポリイソシアネートとして、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを使用することもできる。前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとしては、例えば、上述したポリイソシアネートとポリオールとを、イソシアネート基が過剰になるように反応させて得られるものが好適である。

【0016】

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを構成するポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオールなどを挙げることができる。低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のジオール; グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのトリオールが挙げられる。高分子量のポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール(PEG)、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)等のポリエーテルポリオール; ポリエチレンアジペート(PEA)、ポリブチレンアジペート(PBA)、ポリヘキサメチレンアジペート(PHMA)などの縮合系ポリエステルポリオール; ポリ-ε-カプロラクトン(PCL)のようなラクトン系ポリエステルポリオール; ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートポリオール; 及びアクリルポリオールなどが挙げられ、上述したポリオールの少なくとも2種以上の混合物であってもよい。

20

30

【0017】

高分子量のポリオールの平均分子量は、特に限定されるものではないが、例えば、400以上であることが好ましく、より好ましくは1,000以上である。高分子量ポリオールの平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、10,000以下、より好ましくは8,000以下である。

【0018】

本発明において、カバー用組成物中のポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルの含有量は、後述する熱可塑性ポリウレタン100質量部に対して、0.05質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましく、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。前記加熱反応型マイクロカプセルの含有量が、0.05質量部未満であると、ポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応が起こりにくくなって、得られるカバーの耐擦過傷性、耐久性の向上効果が小さくなる。一方、前記含有量が20質量部を超えると、架橋サイトが多くなり、ポリマーの熔融粘度、流動開始温度が高くなり、成形不可能になる。

40

【0019】

次に、カバー用組成物が含有する熱可塑性ポリウレタンについて説明する。本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンは、分子内にポリウレタン結合を複数有し熱可塑性を示すものであれば、特に限定されず、例えば、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させる

50

ことによって、ウレタン結合が分子内に形成された生成物であり、必要に応じて、さらにポリアミンなどを反応させることにより得られものである。本発明では、熱可塑性ポリウレタン中のウレタン結合や尿素結合と加熱反応型マイクロカプセルから放出されたポリイソシアネートとが反応して、架橋点を形成するアロハネート結合やビュレット結合を形成する。

【0020】

前記熱可塑性ポリウレタンとして好ましいのは、イソシアネート基に対する反応性官能基（以下単に、「イソシアネート反応性官能基」と称する場合がある）を有するものである。前記熱可塑性ポリウレタンとして、イソシアネート反応性官能基を有するものを使用すれば、加熱反応型マイクロカプセルから放出されたポリイソシアネートとの架橋反応を積極的に起こすことができ、得られるカバーの耐擦過傷性や耐久性が一層向上するからである。前記イソシアネート反応性官能基としては、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、チオール基、カルボキシル基などを挙げることができる。本発明では、イソシアネート反応性官能基としてヒドロキシル基を有する熱可塑性ポリウレタンを使用することが好適である。

10

【0021】

前記熱可塑性ポリウレタンを構成するポリイソシアネート成分としては、イソシアネート基を2以上有するものであれば特に限定されず、例えば、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、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ピトリレン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ポリイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、水素添加キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)等の脂環式ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネート等のうちの1種、または、2種以上の混合物などである。

20

【0022】

耐擦過傷性を向上するという観点からは、熱可塑性ポリウレタンのポリイソシアネート成分として、芳香族ポリイソシアネートを使用することが好ましい。芳香族ポリイソシアネートを使用することにより、得られるポリウレタンの機械的特性が向上し、耐擦過傷性に優れるカバーが得られる。また、耐候性を向上するという観点からは、熱可塑性ポリウレタンのポリイソシアネート成分として、非黄変性のポリイソシアネート(TMxDI、XDI、HDI、H₆XDI、IPDI、H₁₂MDI、NBDIなど)を使用することが好ましく、さらに好ましくは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)を使用する。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)は剛直な構造を有しており、得られるポリウレタンの機械的特性が向上し、耐擦過傷性に優れるカバーが得られるからである。

30

【0023】

前記熱可塑性ポリウレタンを構成するポリオール成分としては、ヒドロキシル基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオールなどを挙げることができる。低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのトリオール；ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのテトラオールまたはヘキサオールなどを挙げられる。高分子量のポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール(PEG)、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)等のポリエーテルポリオール；ポリエチレンアジベート(PEA)、ポリブ

40

50

チレンアジペート (P B A)、ポリヘキサメチレンアジペート (P H M A) などの縮合系ポリエステルポリオール；ポリ - - カプロラクトン (P C L) のようなラクトン系ポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートポリオール；及びアクリルポリオールなどが挙げられ、上述したポリオールの少なくとも2種以上の混合物であってもよい。

【 0 0 2 4 】

高分子量のポリオールの平均分子量は、特に限定されるものではないが、例えば、400以上であることが好ましく、より好ましくは1,000以上である。高分子量ポリオールの平均分子量が小さくなりすぎると、得られるポリウレタンが硬くなり、ゴルフボールの打球感が低下するからである。高分子量ポリオールの平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、10,000以下、より好ましくは8,000以下である。

10

【 0 0 2 5 】

また、必要に応じて前記熱可塑性ポリウレタンを構成するポリアミンは、少なくとも2以上のアミノ基を有するものであれば特に限定されない。前記ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族系ポリアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンなどの脂環式系ポリアミン、及び、芳香族ポリアミンなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

前記芳香族ポリアミンは、少なくとも2以上のアミノ基が芳香環に直接または間接的に結合しているものであれば、特に限定されない。ここで、間接的に結合しているとは、アミノ基が、例えば低級アルキレン基を介して芳香環に結合していることをいう。前記芳香族ポリアミンとしては、例えば、1つの芳香環に2以上のアミノ基が結合している単環式芳香族ポリアミンでもよいし、少なくとも1つのアミノ基が1つの芳香環に結合しているアミノフェニル基を2個以上含む多環式芳香族ポリアミンでもよい。

20

【 0 0 2 7 】

前記単環式芳香族ポリアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンなどのアミノ基が芳香環に直接結合しているタイプ；キシリレンジアミンのようなアミノ基が低級アルキレン基を介して芳香環に結合しているタイプなどが挙げられる。また、前記多環式芳香族ポリアミンとしては、少なくとも2つのアミノフェニル基が直接結合しているポリ(アミノベンゼン)でもよいし、少なくとも2つのアミノフェニル基が低級アルキレン基やアルキレンオキシド基を介して結合しているとしてもよい。これらのうち、低級アルキレン基を介して2つのアミノフェニル基が結合しているジアミノジフェニルアルカンが好ましく、4,4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体が特に好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

イソシアネート反応性官能基を有する熱可塑性ポリウレタンは、例えば、前記ポリオール成分またはポリアミン成分として、イソシアネート反応性官能基を少なくとも3個以上有する化合物を使用することによって得られる。イソシアネート反応性官能基を少なくとも3個以上有するポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ヘキサントリオールなどのトリオール；ペンタエリスリトールなどのテトラオール；ソルビトールなどのヘキサオールなどが挙げられる。また、イソシアネート反応性官能基を少なくとも3個以上有するポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミンなどのトリアミンが挙げられる。分子内に異種のイソシアネート反応性官能基を合計で3以上有する化合物としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジエタノールアミンなどを挙げるができる。

40

【 0 0 2 9 】

これらの中でも、反応性が異なる官能基を有するものが好ましく、例えば、アミノ基2個およびヒドロキシル基1個を有する化合物、2級のヒドロキシル基1個、1級のヒドロキシル基2個を有する化合物(グリセリン)、1級のヒドロキシル基2個、カルボキシル

50

基1個を有する化合物(ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸)などを挙げることができる。反応性が異なる官能基を有するものを使用すれば、反応性の高い官能基で鎖長延長を行って、反応性の低い官能基だけを選択的に残すことができるからである。

【0030】

前記イソシアネート反応性官能基を少なくとも3個以上含有する化合物の熱可塑性ポリウレタン中の含有率は、0.05質量%以上が好ましく、0.10質量%以上がより好ましく、0.15質量%以上がさらに好ましく、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。前記含有率を0.05質量%以上とすることによって、得られる架橋ポリウレタンの架橋密度を高くすることができる。また、前記含有率が高くなり過ぎると、得られる架橋ポリウレタンの架橋密度が高くなり過ぎる。その結果、ゴルフボールの打球感が低下する場合がある。

10

【0031】

前記熱可塑性ポリウレタンの構成態様としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリイソシアネート成分と高分子量ポリオール成分によって構成されている態様；ポリイソシアネート成分と高分子量ポリオール成分と低分子量ポリオール成分によって構成されている態様；ポリイソシアネート成分と高分子量ポリオール成分と低分子量ポリオール成分とポリアミン成分とによって構成されている態様；ポリイソシアネート成分と高分子量ポリオール成分とポリアミン成分とによって構成されている態様などを挙げることができる。

20

【0032】

イソシアネート反応性官能基として、ヒドロキシル基を有する熱可塑性ポリウレタンに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルを分散させたものとして、例えば、オカダエンジニアリング社製「U-ブリッド(登録商標)UB800」および「U-ブリッド(登録商標)UB900」などを挙げることができる。

【0033】

本発明のゴルフボールの製造方法は、熱可塑性ポリウレタンとポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を用いてカバーを成形し、ゴルフボール本体を作製する工程、および、前記ゴルフボール本体を加熱し、前記加熱反応型マイクロカプセルのポリイソシアネートと、前記熱可塑性ポリウレタンとを架橋反応させる工程とを含有することを特徴とする。以下、詳細に説明する。

30

【0034】

まず、カバー用組成物を用いてカバーを成形する方法としては、特に限定されないが、まず熱可塑性ポリウレタンとポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを混練して、ペレット状のカバー用組成物(以下、「ペレット状のカバー用組成物」を単に「カバー材料」と称する場合がある)を調製する。混練は、例えば、双腕式混練機、二軸押出混練機などの混練機を用いて行うことが好ましい。前記混練機における加熱温度は、配合する熱可塑性ポリウレタンの流動開始温度および加熱反応型マイクロカプセルの外殻の軟化温度などに応じて適宜設定すれば良いが、通常、加熱反応型マイクロカプセルの外殻の軟化温度の[下限温度+20]~[上限温度+20]の範囲が好ましく、具体的には、100以上が好ましく、より好ましくは120以上であって、270以下が好ましく、より好ましくは220以下である。混練温度を100以上とすることによって、熱可塑性ポリウレタンと加熱反応型マイクロカプセルとを均一に混練することができる。また、混練温度が高くなりすぎると、混練時に加熱反応型マイクロカプセルが壊れて、ポリイソシアネートが放出される虞がある。ポリイソシアネートが放出されると、熱可塑性ポリウレタンと架橋反応が進行して、混練機内でゲル化などが生じるおそれがある。

40

【0035】

カバー用組成物の形状は、ペレット状とすることが好ましく、例えば、二軸押出混練機で軟化されたカバー用組成物を線条に取り出しつつ、冷却し、切断することによりペレ

50

ト状にすることができる。カバー材料をカバーに成形する方法としては、例えば、前記カバー材料から中空殻状のハーフシェルを成形し、コアを2枚のハーフシェルで被覆して圧縮成形する圧縮成形法、または、カバー材料をコア上に直接射出成形する射出成形法を挙げることができる。好ましくは圧縮成形法を採用する。圧縮成形法は、射出成形法に比べて加熱処理温度が低く、成形中の加熱反応型マイクロカプセルの温度制御が容易になるからである。また、圧縮成形法を採用することによって、得られるカバーの耐擦過傷性および耐久性が一層向上するからである。

【0036】

ハーフシェルの成形は、圧縮成形法または射出成形法のいずれの方法によっても行うことができ、好ましくは圧縮成形法を採用する。圧縮成形法は、射出成形法に比べて加熱処理温度が低く、成形中の加熱反応型マイクロカプセルの温度制御が容易になるからである。カバー材料を圧縮成形してハーフシェルに成形する成形温度としては、使用するカバー材料の流動開始温度、加熱反応型マイクロカプセルの外殻を構成する熱可塑性樹脂の軟化点などに応じて適宜設定することができるが、例えば、100以上、好ましくは120以上であって、180以下、好ましくは170以下であることが望ましい。ハーフシェル成形温度を前記下限温度以上にすることによって、カバー材料の流動性が向上して、得られるカバーの耐久性および耐擦過傷性が向上する。また、ハーフシェル成形温度を前記上限温度以下とすることによって、ハーフシェル成形時に加熱反応型マイクロカプセルからポリイソシアネートが放出されるのを抑制することができる。なお、前記ハーフシェル成形温度とは、ハーフシェル成形用金型の型締めから型開きの間に、金型(下型)の凹部の表面が到達する最高温度を意味する。カバー材料を圧縮成形してハーフシェルに成形する圧力としては、例えば、0.5MPa以上、好ましくは1MPa以上であって、2.5MPa以下、好ましくは1.5MPa以下であることが望ましい。成形圧力を0.5MPa以上2.5MPa以下とすることによって、均一なカバー厚みを有するゴルフボールカバーを成形できる。

【0037】

また、カバー材料を圧縮成形してハーフシェルに成形する成形時間は、30分以下が好ましく、20分以下がより好ましく、10分以下がさらに好ましく、5分以下が特に好ましい。成形時間が長くなるとマイクロカプセルの外殻が溶融し、架橋反応が開始する虞があるからである。なお、前記成形時間は、1分以上が好ましく、2分以上がより好ましい。1分程度の成形時間で、金型内をペレット状のカバー材料が流動して、ハーフシェルを成形することができるからである。なお、前記成形時間とは、ハーフシェル成形用金型の型締めから型開きまでの時間である。

【0038】

本発明では、射出成形によりハーフシェルを成形することもできる。ハーフシェルの射出成形は、3MPa~10MPaの圧力で型締めされたハーフシェル成形用の上下金型に、加熱溶融されたカバー用組成物を注入し、冷却することにより行うことができる。射出成形をする際の成型温度は、使用するカバー用組成物の流動開始温度および加熱反応型マイクロカプセルの外殻を構成する熱可塑性樹脂の軟化点などに応じて適宜設定することができるが、例えば、100以上、より好ましくは120以上、さらに好ましくは140以上であって、270以下、より好ましくは250以下、さらに好ましくは230以下であることが望ましい。射出成形温度を100以上とすることによってカバー用組成物の流動性が高くなって成形性が向上する。射出成形温度を270以下にすることによって、ハーフシェルの射出成形時に加熱反応型マイクロカプセルからポリイソシアネートが放出されるのを抑制することができる。前記射出成形温度とは、ペレット状のカバー用組成物が射出成形機のシリンダーに投入されてから成形が完了するまでの間にカバー用組成物が到達する最高温度である。

【0039】

上述のようにして得られたハーフシェルを用いてカバーを成形する方法としては、例えば、コアを2枚のハーフシェルで被覆して圧縮成形する方法を挙げることができる。コア

10

20

30

40

50

を被覆したハーフシェルを圧縮成形してカバーに成形する成形温度は、100 以上、好ましくは120 以上であって、180 以下、好ましくは170 以下であることが望ましい。成形温度を100 以上、180 以下にすることによって、材料の適度な流動性を確保でき、厚みが均一なカバーを成形できるからである。

【0040】

ハーフシェルを圧縮成形してカバーに成形する圧力としては、例えば、0.5 MPa 以上、好ましくは1 MPa 以上であって、2.5 MPa 以下、好ましくは1.5 MPa 以下であることが望ましい。成形圧力を0.5 MPa 以上、2.5 MPa 以下とすることによって、均一な厚みを有するゴルフボールカバーを成形できる。

【0041】

ハーフシェルを圧縮成形してカバーに成形する成形時間は、30分以下が好ましく、20分以下がより好ましく、10分以下がさらに好ましい。成形時間が長くなるとマイクロカプセルの外殻が熔融し、架橋反応が開始する虞があるからである。なお、前記成形時間は、1分以上が好ましく、2分以上がより好ましい。1～2分程度の成形時間で、ハーフシェルからカバーを成形することができるからである。なお、前記成形時間とは、型締めから型開きまでの時間である。

【0042】

なお、本発明によれば、ハーフシェルからカバーを成形した際に生ずるシーム面においても架橋反応が起こるので、カバーの耐久性が一層向上する。

【0043】

本発明では、カバー材料をコア上に射出成形してカバーを成形することもできる。この場合、カバー成形用上下金型としては、半球状キャビティを有し、ピンブル付きで、ピンブルの一部が進退可能なホールドピンを兼ねているものを使用することが好ましい。射出成形によるカバーの成形は、上記ホールドピンを突き出し、コアを投入してホールドさせた後、加熱熔融されたカバー用組成物を注入して、冷却することによりカバーを成形ことができ、例えば、9 MPa～15 MPaの圧力で型締めした金型内に、200～250 に加熱熔融したカバー用組成物を0.5秒～5秒で注入し、10秒～60秒間冷却して型開きすることにより行う。

【0044】

カバーが成形されたゴルフボール本体は、金型から取り出し、必要に応じて、バリ取り、洗浄、サンドブラストなどの表面処理を行うことが好ましい。また、所望により、ペイント層やマークを形成することもできる。

【0045】

本発明では、上述のようにして得られたゴルフボール本体を加熱処理して、カバー成形後に、カバー中の熱可塑性ポリウレタンと加熱反応型マイクロカプセルのポリイソシアネートとの架橋反応を行う。本発明では、カバー成形時に加熱反応型マイクロカプセルからポリイソシアネートが放出されている場合があるが、カバー成形時における通常の成形条件では、放出されたポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応はほとんど進行しない。そして、放出されたポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応を促進するためには、後述する加熱処理条件でカバー成形後のゴルフボール本体を加熱

【0046】

前記加熱処理条件は、架橋反応を行うことができる条件であれば、特に限定されないが、例えば、70 以上の温度で12時間以上加熱処理することが好ましく、70～130 の温度で12時間～168時間（一週間）の加熱処理条件がより好ましい。具体的な加熱処理条件としては、70～90 の比較的低温で30時間～168時間加熱する処理条件、または、110～130 の比較的高温で12時間～40時間の加熱する処理条件を挙げることができる。加熱処理条件を適切に選択することによって、耐擦過傷性、反発性、耐久性に一層優れるゴルフボールが得られる。なお、本発明において、放出されたポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとの架橋反応が起こっているかどうかは、引張

10

20

30

40

50

強度、伸度などの物理的特性の変化で確認することができ、架橋反応が起こると通常、引張強度、伸度が向上する。

【 0 0 4 7 】

本発明のゴルフボールの構造は、コアとカバーとを有するものであれば、特に限定されず、例えば、コアと前記コアを被覆するカバーとからなるツーピースゴルフボール、センターと前記センターを被覆する中間層とを有するコア、および、前記コアを被覆するカバーとからなるスリーピースゴルフボール、少なくとも4層以上の構造を有するマルチピースゴルフボール、或いは、糸巻きゴルフボールを挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明のゴルフボールのカバーは、前記熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネート
10
を内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を加熱し、反応させてなる架橋ポリウレタンを基材樹脂として含有する。前記カバーを構成する樹脂成分中の架橋ポリウレタンの含有量は、50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上とすることが望ましい。さらに、カバー材料を構成する樹脂成分が、実質上、前記架橋ポリウレタンのみからなることも好ましい態様である。

【 0 0 4 9 】

本発明において、カバーを構成する樹脂成分として、前記架橋ポリウレタンの他、さらに使用できる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびジエン系ブロック共重合体等を挙げることができる。前記熱可塑性樹脂としては、アイオノマー樹脂を挙げ
20
ことができ、前記アイオノマー樹脂としては、例えば、エチレンと炭素数3～8個の
、 - 不飽和カルボン酸の共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオン
で中和したものの、エチレンと炭素数3～8個の
、 - 不飽和カルボン酸と
、 - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオン
で中和したものの、または、これらの混合物を挙げることができる。前記アイオノマー樹脂
の具体例としては、三井デュポンポリケミカル(株)から市販されているハイミラン、さら
にデュポン(株)から市販されているサーリン、エクソンモービル化学(株)から市販
されているアイオテックなどを挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

前記熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えばアルケマ(株)から商品名「ペバ
30
ックス(例えば、「ペバックス2533」)」で市販されている熱可塑性ポリアミドエラ
ストマー、東レ・デュポン(株)から商品名「ハイトレル(例えば、「ハイトレル354
8」、「ハイトレル4047」)」で市販されている熱可塑性ポリエステルエラストマー
、三菱化学(株)から商品名「ラバロン」で市販されている熱可塑性ポリスチレンエラ
ストマー等が挙げられ、これらの中でも熱可塑性ポリスチレンエラストマーが好ましい。前
記熱可塑性ポリスチレンエラストマーは、例えば、ハードセグメントとして、ポリスチレ
ンブロック成分と、ソフトセグメントとしてポリブタジエン、イソプレン、水素添加ポリ
ブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどのジエンブロック成分を有するポリスチレン-
ジエン系ブロック共重合体を挙げることができる。前記ポリスチレン-ジエン系ブロック
共重合体は、ブロック共重合体または部分水素添加ブロック共重合体の共役ジエン化合物
40
に由来する二重結合を有するものである。前記ポリスチレン-ジエン系ブロック共重合体
としては、例えば、ポリブタジエンブロックを有するSBS(スチレン-ブタジエン-ス
チレン)構造のブロック共重合体、または、SIS(スチレン-イソプレン-スチレン)
構造のブロック共重合体などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

本発明で使用するカバー用組成物は、上述した樹脂成分の他、酸化チタンや青色顔料な
どの顔料成分、炭酸カルシウムや硫酸バリウムなどの比重調整剤、分散剤、老化防止剤、
紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料または蛍光増白剤などを、カバーの性能を損なわない
範囲で含有してもよい。

【 0 0 5 2 】

本発明のゴルフボールのカバーのスラブ硬度は、ショアD硬度で20D以上であり、よ
50

り好ましくは25D以上であり、さらに好ましくは30D以上であって、60D以下であって、より好ましくは55D以下であり、さらに好ましくは50D以下であることが望ましい。カバーのスラブ硬度を20D以上とすることによって、得られるカバーの剛性が高まり、反発性（飛距離）に優れたゴルフボールが得られる。一方、スラブ硬度を60D以下とすることによって、ゴルフボール打撃時の打球感が向上する。ここで、カバーのスラブ硬度とは、カバー用組成物をシート状に成形して測定した硬度であり、後述する測定方法により測定する。また、前記カバーのスラブ硬度は、上述した架橋ポリウレタンの骨格成分、架橋度および充填材の含有量などを適宜選択することによって、調整することができる。

【0053】

本発明において、ゴルフボールのカバーの厚みは、2.0mm以下が好ましく、1.6mm以下がより好ましく、1.0mm以下がさらに好ましい。2.0mm以下とすることによって、高飛距離化に必要な反発性をゴルフボールに付与することができるからである。カバーの厚みの下限は、特に限定されるものではないが、例えば、0.1mmである。0.1mm未満では、カバーの成形が困難になる虞があるからである。

【0054】

本発明のゴルフボールにおけるコアまたはセンターについて説明する。前記コアまたはセンターには、従来より公知のゴム組成物（以下、単に「コア用ゴム組成物」という場合がある）を採用することができ、例えば、基材ゴムとしてのジエン系ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤を含むゴム組成物を加熱プレスして成形することができる。

【0055】

前記ジエン系ゴムとしては、特に、反発に有利なシス結合が40%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上のハイスポリブタジエンを用いることが好ましい。前記共架橋剤は、炭素数が3～8個の、不飽和カルボン酸又はその金属塩、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸の金属塩が用いられ、金属としては、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ナトリウムが好ましく用いられ、より好ましくは亜鉛が用いられる。このような共架橋剤の使用量は、基材ゴム100質量部あたり20～50質量部が好ましい。また、架橋開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。具体的には、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5-トリメチルシクロヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられ、これらのうちジクミルパーオキサイドが好ましく用いられる。有機過酸化物の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、0.2質量部以上が好ましく、より好ましくは0.3質量部以上であって、1.5質量部以下が好ましく、より好ましくは1.0質量部以下である。また、前記コア用ゴム組成物は、さらに、ジフェニルジスルフィド類を含有してもよい。ジフェニルジスルフィド類の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは0.3質量部以上であって、5.0質量部以下が好ましく、より好ましくは3.0質量部以下である。

【0056】

前記コア用ゴム組成物には、基材ゴム、共架橋剤、架橋開始剤、ジフェニルジスルフィド類に加えて、さらに、酸化亜鉛や硫酸バリウム等の比重調整剤、老化防止剤、色粉等を適宜配合することができる。前記コア用ゴム組成物の加熱プレス成型条件は、ゴム組成に応じて適宜設定すればよいが、通常、130～200℃で10～60分間加熱するか、あるいは130～150℃で20～40分間加熱した後、160～180℃で5～15分間と2段階加熱することが好ましい。

【0057】

本発明のゴルフボールに使用するコア（ゴルフボールの内部であって、最外層を構成するカバーを除いた部分）は、直径39mm以上、好ましくは39.5mm以上、より好ましくは40.8mm以上で、42.2mm以下、好ましくは42mm以下、より好ましくは41.8mm以下とするのが好ましい。コアの直径が上記下限に満たない場合には、カ

10

20

30

40

50

バーが厚くなり過ぎて反発性が低下し、一方コアの直径が上記上限を超える場合には、カバーの厚さが厚くなりすぎるため、カバーの成形が困難になるからである。

【0058】

前記コアとしては、表面硬度が中心硬度より大きいもの（コアが多層コアの場合は、最外層の表面硬度がセンターの中心硬度よりも大きいもの）を使用することも好ましい態様である。コアの表面硬度を中心硬度より大きくすることで、打出角が高くなり、スピン量が低くなって飛距離が向上する。この観点から本発明のゴルフボールに使用するコアの表面と中心との硬度差は、20以上が好ましく、25以上がより好ましく、40以下が好ましく、35以下がより好ましい。硬度差が前記下限に満たない場合は、高打出角化および低スピン量を達成し難いため飛距離が低下する傾向にある。また、打撃時の衝撃力が大きくなるためソフトで良好な打球感が得られ難い。一方、硬度差が上記上限を超える場合には耐久性が低下する傾向にある。

10

【0059】

前記コアの中心硬度は、ショアD硬度で30D以上、好ましくは32D以上、より好ましくは35D以上であり、50D以下、好ましくは48D以下、より好ましくは45D以下であることが望ましい。中心硬度が上記下限より小さいと、柔らかくなり過ぎて反発性が低下する傾向があり、上記上限を超えると、硬くなり過ぎて打球感の低下や、打出角の低下が発生し、またスピン量も大きくなって飛行性能が低下する。なお、本発明において、コアの中心硬度とは、コアを2等分に切断して、その切断面の中心点についてスプリング式硬度計ショアD型で測定した硬度を意味する。

20

【0060】

前記コアの表面硬度は、ショアD硬度で45D以上、好ましくは50D以上、より好ましくは55D以上であり、65D以下、好ましくは62D以下、より好ましくは60D以下である。表面硬度が上記下限より小さいと、柔らかくなり過ぎて反発性の低下や打出角の低下が生じたり、スピン量が大きくなって飛行性能が低下する場合がある。表面硬度が上記上限より大きいと、硬くなり過ぎて打球感が低下する場合がある。なお、本発明においてコアの表面硬度とは、得られた球状コアの表面においてスプリング式硬度計ショアD型で測定した硬度を意味する。また、コアが多層構造である場合は、コアの表面硬度とは、コアの最外層の表面の硬度を意味する。

【0061】

本発明のゴルフボールが、スリーピース以上のマルチピースゴルフボールである場合には、中間層としては、例えば、ポリウレタン樹脂、アイオノマー樹脂、ナイロン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂；ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、アイオノマー樹脂が好適である。

30

【0062】

前記アイオノマー樹脂としては、例えば、エチレンと炭素数3～8個の、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸の共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したアイオノマー樹脂、エチレンと炭素数3～8個の、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸と、 $\text{C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの、または、これらの混合物を挙げることができる。

40

【0063】

前記、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられ、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。また、 $\text{C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸エステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチルエステル等が用いられ、特にアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましい。前記エチレンと、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸との共重合体や、エチレンと、 $\text{C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸と、 $\text{C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を中和する金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカ

50

リ金属イオン；マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、カドミウムなどの2価の金属イオン；アルミニウムなどの3価の金属イオン；錫、ジルコニウムなどのその他のイオンが挙げられるが、特にナトリウム、亜鉛、マグネシウムイオンが反発性、耐久性等から好ましく用いられる。

【0064】

前記アイオノマー樹脂の具体例を商品名で例示すると、三井デュポンポリケミカル（株）から市販されているハイミラン（Himilran）1555（Na）、ハイミラン1557（Zn）、ハイミラン1605（Na）、ハイミラン1706（Zn）、ハイミラン1707（Na）、ハイミランAM7311（Mg）等が挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、ハイミラン1856（Na）、ハイミラン1855（Zn）等が挙げられる。

10

【0065】

さらにデュポン社から市販されているアイオノマー樹脂としては、サーリン（Surlyn）8945（Na）、サーリン9945（Zn）、サーリン8140（Na）、サーリン8150（Na）、サーリン9120（Zn）、サーリン9150（Zn）、サーリン6910（Mg）、サーリン6120（Mg）、サーリン7930（Li）、サーリン7940（Li）、サーリンAD8546（Li）等が挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、サーリン8120（Na）、サーリン8320（Na）、サーリン9320（Zn）、サーリン6320（Mg）等が挙げられる。

20

【0066】

またエクソンモービル化学（株）から市販されているアイオノマー樹脂としては、アイオテック（Iotek）8000（Na）、アイオテック8030（Na）、アイオテック7010（Zn）、アイオテック7030（Zn）等が挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、アイオテック7510（Zn）、アイオテック7520（Zn）等が挙げられる。前記アイオノマー樹脂は、例示のものをそれぞれ単独または2種以上の混合物として用いてもよい。前記アイオノマー樹脂の商品名の後の括弧内に記載したNa、Zn、K、Li、Mgなどは、これらの中和金属イオンの金属種を示している。

【0067】

前記中間層には、上記樹脂成分に加えてさらに、硫酸バリウム、タングステン等の比重調整剤、老化防止剤、顔料などが配合されていてもよい。

30

【0068】

本発明のゴルフボールが、糸巻きゴルフボールの場合、コアとして糸巻きコアを用いれば良い。斯かる場合、糸巻きコアとしては、例えば、上述したコア用ゴム組成物を硬化させてなるセンターとそのセンターの周囲に糸ゴムを延伸状態で巻き付けることによって形成した糸ゴム層とから成るものを使用すればよい。また、前記センター上に巻き付ける糸ゴムは、糸巻きゴルフボールの糸巻き層に従来から使用されているものと同様のものを使用することができ、例えば、天然ゴムまたは天然ゴムと合成ポリイソプレンに硫黄、加硫助剤、加硫促進剤、老化防止剤等を配合したゴム組成物を加硫することによって得られたものを用いてもよい。糸ゴムはセンター上に約10倍に引き伸ばして巻きつけて糸巻きコアを作製する。

40

【実施例】

【0069】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の変更、実施の態様は、いずれも本発明の範囲内に含まれる。

【0070】

[評価方法]

(1)耐擦過傷性

ゴルフラボラトリー社製のスイングロボットに市販のピッチングウエッジを取り付け、ヘッドスピード36m/秒でボールの2箇所を各1回打撃し、打撃部を観察して、下記評

50

価基準に基づいて、4段階で評価した。

評価基準

- ：ゴルフボールの表面に傷がほとんどない。
- ：ゴルフボールの表面に傷がわずかに生じるが、毛羽立ちはない。
- ：ゴルフボールの表面に傷がくっきり残り、毛羽立ちが少し見られる。
- ×：ゴルフボールの表面がかなり削れており、毛羽立ちが目立つ。

【0071】

(2) 反発性

得られたゴルフボールに、200gのアルミニウム製円筒物を速度45m/秒で衝突させ、衝突前後の該円筒物及びゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から、各ゴルフボールの反発係数を算出した。測定は、各ゴルフボールについて5回行って、その平均を算出した。尚、反発性は、ゴルフボールNo.4の反発係数を100として、指数化した数値であり、反発指数が大きいほど、反発性が高いことを示している。

10

【0072】

(3) 耐久性

ツルテンパー社製のスイングロボットにメタルヘッド製#W1ドライバーを取り付け、各ゴルフボールをヘッドスピード45m/秒で打撃して衝突板に衝突させた。これを繰返して、ゴルフボールが壊れるまでの打撃回数を測定した。各ゴルフボールの耐久性は、ゴルフボールNo.4の打撃回数を100として、各ゴルフボールについての打撃回数を指数化した値で示した。指数化された値が大きいほど、ゴルフボールが耐久性に優れていることを示す。

20

【0073】

(4) カバーのスラブ硬度(ショアD硬度)

カバー用組成物を用いて、熱プレス成形により、厚み約2mmのシートを作製し、23で2週間保存した後、130で12時間加熱処理を行った。このシートを、測定基板等の影響が出ないように、3枚以上重ねた状態で、ASTM-D2240に規定するスプリング式硬度計ショアD型を備えた高分子計器社製自動ゴム硬度計P1型を用いて測定した。

【0074】

[ゴルフボールの作製]

(1) センターの作製

表1に示す配合のセンター用ゴム組成物を混練し、半球状キャビティを有する上下金型内で170で15分間加熱プレスすることにより直径38.5mm、質量34.9gの球状のセンターを得た。

30

【0075】

【表1】

センター配合	質量部
ポリブタジエンゴム	100
アクリル酸亜鉛	35
酸化亜鉛	5.0
ジフェニルジスルフィド	0.5
ジクミルパーオキサイド	1
センター(コア)の中心硬度(ショアD)	40

40

【0076】

ポリブタジエンゴム：JSR(株)製のBR730(ハイスポリブタジエン)

アクリル酸亜鉛：日本蒸留製のZND A-90S

酸化亜鉛：東邦亜鉛製の銀嶺R

50

ジクミルパーオキサイド：日本油脂製のパークミルD

ジフェニルジスルフィド：住友精化製

【0077】

(2) 中間層材料およびカバー材料の配合

次に、表2および表3に示した配合の中間層材料およびカバー用組成物を、二軸混練型押出機によりミキシングして、ペレット状の中間層材料およびカバー用組成物を調製した。押出は、スクリー径45mm、スクリー回転数200rpm、スクリーL/D=35で行った。配合物は、押出機のダイの位置で150~230に加熱された。

【0078】

【表2】

中間層配合	質量部
ハイミラン1605	50
ハイミランAM7329	50
中間層のスラブ硬度(ショアD硬度)	64

10

【0079】

「ハイミラン1605」：三井デュポンポリケミカル社製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂

「ハイミランAM7329」：三井デュポンポリケミカル社製の垂鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂

20

【0080】

得られた中間層用材料を上述のようにして得られたセンター上に射出成形して、センターと前記センターを被覆する中間層(厚み1.6mm)とを有するコアを作製した。

【0081】

(3) ハーフシェルの成形

ハーフシェルの圧縮成形は、前述のようにして得たペレット状のカバー用組成物をハーフシェル成形用金型の下型の凹部ごとに1つつ投入し、加圧してハーフシェルを成形した。圧縮成形は、成形温度170、成形時間5分間、および、成形圧力2.94MPaで行った。

30

【0082】

(4) カバーの成形

(2)で得られたコアを(3)で得られた2枚のハーフシェルで同心円状に被覆して、圧縮成形によりカバー(厚み0.5mm)を成形した。圧縮成形は、成形温度150、成形時間2分、成形圧力9.8MPaで行った。

【0083】

得られたゴルフボール本体の表面をサンドブラスト処理をして、マーキングを施した後、クリアペイントを塗布し、40のオーブンで塗料を乾燥させ、直径42.7mm、質量45.3gのゴルフボールを得た。得られたゴルフボールを表3に示した条件で加熱処理して熱可塑性ポリウレタンと加熱反応型マイクロカプセルのポリイソシアネートとを架橋反応させた。得られたゴルフボールの耐擦過傷性、耐久性、及び、外観について評価した結果を併せて表3に示した。

40

【0084】

【表 3】

ゴルフボールNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
UB800	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UB900	-	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-
エアストランXNY97A	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-	-
エアストランXNY90A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
パンデックスT8290	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
EM30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
酸化チタン	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ウルトラマリンブルー	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
成形方法	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	-	圧縮	圧縮
カバールの成形方法	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮	射出	圧縮	圧縮
カバール成形後の加熱処理温度(°C)	70	23	50	70	70	130	無し	70	無し	無し	無し
カバール成形後の加熱処理時間(hrs)	84	84	84	12	84	12	無し	84	無し	無し	無し
カバールのスラブD硬度(シヨAD)	30	37	37	38	38	39	49	49	49	38	39
特性	◎	△	○	◎	◎	◎	△	△	×	△	×
耐擦過傷性	◎	△	○	◎	◎	◎	△	△	×	△	×
反発性	100	98	99	100	101	103	96	96	94	95	95
耐久性	103	99	99	100	105	110	89	89	84	92	81

配合:質量部

【0085】

UB800:オカダエンジニアリング社製ヒドロキシル基を有する熱可塑性ポリウレタンに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルを分散させたもの、JIS-A硬度80

10

20

30

40

50

UB900：オカダエンジニアリング社製ヒドロキシル基を有する熱可塑性ポリウレタンに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルを分散させたもの、JIS-A硬度90、耐摩耗性3mg(JIS K7311)

エラストランXNY97A：BASFポリウレタンエラストマー社製の4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート-ポリオキシテトラメチレングリコール系熱可塑性ポリウレタンエラストマー、JIS-A硬度97

エラストランXNY90A：BASFポリウレタンエラストマー社製の4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート-ポリオキシテトラメチレングリコール系熱可塑性ポリウレタンエラストマー、JIS-A硬度90、耐摩耗性30mg(JIS K7311)

パンデックスT8290：ディーアイシーバイエルポリマー社製の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート-ポリオキシテトラメチレングリコール系熱可塑性ポリウレタンエラストマー(JIS-A硬度90)

EM30：大日精化工業社製イソシアネートマスターバッチ、ポリエステルエラストマーにMDIを分散させたもの、MDI含有率30質量%

【0086】

表3中、ゴルフボールNo.1~No.6は、熱可塑性ポリウレタンと、ポリイソシアネートを内包させた加熱反応型マイクロカプセルとを含有するカバー用組成物を用いて、カバーを成形して、ゴルフボール本体を作製し、得られたゴルフボール本体を加熱して、前記加熱反応型マイクロカプセルのポリイソシアネートと熱可塑性ポリウレタンとを架橋反応させて得たゴルフボールである。従来のゴルフボールNo.7~No.11と比較して、耐擦過傷性、反発性、耐久性に優れたゴルフボールが得られているのが分かる。特に、本発明のゴルフボールは、従来のゴルフボールに比べて、耐久性が著しく改善されている。また、ゴルフボールNo.1、No.4~No.6の結果からも明らかのように、加熱処理温度を70以上で12時間以上処理することによって、耐擦過傷性および耐久性が一層向上することが分かる。ゴルフボールNo.7、No.8およびNo.10は、カバーに従来の熱可塑性ポリウレタンを使用した場合であるが、耐擦過傷性、反発性および耐久性が十分ではない。また、ゴルフボールNo.9は、カバー材料をコア上に射出成形して作製した場合であるが、圧縮成形法(No.7)に比べて、耐擦過傷性および耐久性が低下していることが分かる。ゴルフボールNo.11は、カバーが、MDIをポリエステルエラストマー樹脂に分散させたイソシアネートマスターバッチを用いて熱可塑性ポリウレタンを架橋した架橋ポリウレタンを基材樹脂とする場合であるが、耐擦過傷性および耐久性のいずれも低かった。これは、カバー成形時に架橋反応が進みすぎたために、カバーの成形性が低下したためだと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明のゴルフボールは、耐擦過傷性、耐久性、及び、反発性に優れる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 大澤 元成

- (56)参考文献 特開平11-178949(JP,A)
特開平07-033847(JP,A)
特開2005-111179(JP,A)
特表2005-533614(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| A63B | 37/00 |
| A63B | 45/00 |
| C08L | 75/00 |