

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4414059号  
(P4414059)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>A 6 3 B 37/00</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 3 B 37/00	L
<b>A 6 3 B 37/14</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 3 B 37/14	
<b>C 0 9 D 133/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 133/00	
<b>C 0 9 D 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 163/00	
<b>C 0 9 D 175/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 175/00	

請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-140381 (P2000-140381)  
 (22) 出願日 平成12年5月12日(2000.5.12)  
 (65) 公開番号 特開2001-29512 (P2001-29512A)  
 (43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)  
 審査請求日 平成18年11月17日(2006.11.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-134373  
 (32) 優先日 平成11年5月14日(1999.5.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 504017809  
 S R I スポーツ株式会社  
 兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号  
 (73) 特許権者 598055220  
 和薬ペイント株式会社  
 兵庫県尼崎市東塚口町1丁目3番15号  
 (74) 代理人 100064746  
 弁理士 深見 久郎  
 (74) 代理人 100085132  
 弁理士 森田 俊雄  
 (74) 代理人 100083703  
 弁理士 仲村 義平  
 (74) 代理人 100096781  
 弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装ゴルフボールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴルフボール本体とその本体上に塗布された塗膜からなる塗装ゴルフボールの製造方法において、

ウレタン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料またはエポキシ樹脂系塗料からなる樹脂成分に、

分子鎖の片末端に水酸基またはカルボキシル基を有し、分子量が700~7000の変性ポリシロキサンを、前記樹脂成分に対し0.6~3.0重量%加えた塗膜用塗料を、

ゴルフボール本体に塗装し、乾燥硬化する工程を含む、

塗装ゴルフボールの製造方法。

【請求項2】

塗膜がウレタン樹脂系塗料である請求項1記載の塗装ゴルフボールの製造方法。

【請求項3】

変性ポリシロキサンのポリシロキサン鎖の片末端に2つの水酸基を有する請求項1記載の塗装ゴルフボールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴルフボール本体上に塗膜を形成したゴルフボール、特に塗膜の本来の性能を維持したまま、ボール表面の滑り性および耐汚染性を改善させた塗装ゴルフボールに関する

る。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

従来、市販されているゴルフボールには、美観を維持したり、ボール表面を保護する目的でゴルフボール本体上に塗料を塗装して塗膜を形成することが行なわれている。この塗料により形成される塗膜は、ゴルフクラブによる繰返し打撃に耐えなければならないため、耐衝撃性、耐摩耗性などの基本性能が要求される。

【 0 0 0 3 】

そのような性能を満足させるための塗料としては、一般に多官能イソシアネートとポリエステルポリオールとを触媒の存在下で硬化させる2液型ウレタン樹脂塗料が多用されている。しかし従来のゴルフボール用塗料ではゴルフクラブによる繰返し打撃に対する耐衝撃性を向上させるために比較的柔軟で伸びが大きくなるような材料が用いられている。そのため塗膜が軟らかくなり、それに伴いボール表面の摩擦係数が大きくなる。たとえばゴルフ練習場で使用されているような大量のゴルフボールを回収搬送するシステムでは、ゴルフボール同士が摩擦力のためくっつきあい、塊状になって搬送路などに詰まり、ブロッキング現象と呼ばれるトラブルが発生する。

【 0 0 0 4 】

そこでブロッキング現象を改善するため、塗膜成分中にシリコン油を少量添加することが行なわれてきたがシリコン成分が塗膜成分と化学的な結合性を持たないので、繰返し打撃や長期の使用の間に塗膜中の滑り性付与成分が散出して滑り性が低下するという問題があった。

【 0 0 0 5 】

一方特開平5 - 269221号公報では、分子の主鎖の一部に水酸基を含む有機変性ポリシロキサンを塗料中に含有させたウレタン系クリア塗料を用いて、塗膜の耐衝撃性を維持したまま、長期に滑り性に優れたゴルフボールを得ることが試みられている。この場合、ゴルフボールの表面滑り性を付与する役割を果たす上記変性ポリシロキサンは主鎖内部に水酸基を有しバインダ樹脂と、反応可能なものであるが、該変性ポリシロキサンは界面活性が高いために表面に拡散しやすく、またその反応性から塗膜表面に残存する性質を持っている。このような性質により、表面滑り性に効果をもたらしているのであるが、該変性ポリシロキサンは未反応成分が残りやすい。その結果ゴルフボールの汚れを落とすため、洗浄剤に漬けたり、また雨水に晒されると未反応の水酸基含有有機変性ポリシロキサンや、比較的分子量の樹脂(ポリシロキサンを含む)が、水中へ溶け出すことにより表面滑り性が著しく低下する。またポリシロキサンは、塗装表面に残存しやすいので、初めは表面滑り性の効果は大きいですが、水に晒されることにより成分が溶出しやすく、効果が長続きしない。

【 0 0 0 6 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、特に塗膜の耐衝撃性などの塗膜の基本性能を維持したまま、ボール表面の滑り性を向上させ、滑り性が優れ、かつその優れた滑り性が長期間維持するゴルフボールを提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者は、上記目的を達成するために、種々検討した結果、ゴルフボール表面に分子鎖の片末端に水酸基またはカルボキシル基を有する変性ポリシロキサンを含むウレタン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料あるいはエポキシ樹脂系塗料により、塗膜を形成することにより、塗膜の耐衝撃性を損うことなくゴルフボールの表面に滑り性を与え、なおかつ長期的にその効果を維持することを見出した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、ゴルフボール本体とその本体上に塗布された塗膜からなる塗装ゴルフボールにおいて、該塗膜がウレタン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料またはエポキシ樹脂

10

20

30

40

50

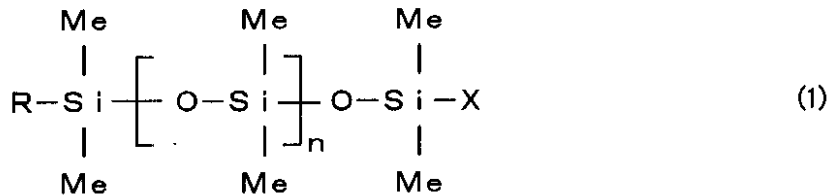
系塗料からなり、該塗料中に分子鎖の片末端に水酸基またはカルボキシル基を有する変性ポリシロキサンを塗料の樹脂成分に対し 0.1 ~ 10 重量% 含み、該変性ポリシロキサンの分子量が 700 ~ 7000 である塗装ゴルフボールを提供する。

【0009】

ここで分子鎖の片末端に水酸基またはカルボキシル基を有する変性ポリシロキサンは一般式(1)で示される。

【0010】

【化1】



10

【0011】

ここで n は整数、R はアルキル基、Me はメチル基、X は末端炭素に水酸基またはカルボキシル基を有するアルキル基であり、その一部にエーテル基、エステル基を含んでもよい。

20

【0012】

ここで分子鎖の末端とは、水酸基またはカルボキシル基を有する鎖を主鎖とする前記 X 中に存在する末端を意味する。そして該主鎖は 3 個以下の炭素による側鎖を含むことができる。

【0013】

そして末端水酸基、または末端カルボキシル基は 1 個 ~ 3 個とすることができるが、1 個または 2 個が好ましい。市販されている片末端カルボキシル基を有する変性ポリシロキサンとして、チッソ株式会社製のサイラプレーン FM - 0611、サイラプレーン FM - 0621、サイラプレーン FM - 0625 がある。また片末端水酸基を有する変性ポリシロキサンとして、チッソ株式会社製のサイラプレーン FM - 0411、サイラプレーン FM - 0421、サイラプレーン FM - 0428、サイラプレーン FM - DA11、サイラプレーン FM - DA21、サイラプレーン - DA25 がある。

30

【0014】

そしてこれらの変性ポリシロキサンは、ポリシロキサン鎖の片末端に水酸基またはカルボキシル基を有し、塗料の樹脂成分と化学的に反応するため、ポリシロキサン鎖が塗料の主鎖に直にグラフトする。そのために、塗料のポリマー主鎖にきれいに整列することが可能となり、未反応状態で存在するポリシロキサンが少なくなり、水洗い等でシロキサンが流出せず、効果が長期間持続する。特に末端に 2 個の水酸基を有するものは未反応になりにくい、好適である。

【0015】

変性ポリシロキサン鎖の両末端に水酸基またはカルボキシル基を有する場合は、塗料主鎖内部にポリシロキサン鎖による架橋が導入されてしまうため、塗膜の耐衝撃性との特性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

40

【0016】

変性ポリシロキサン鎖に長鎖のアルキル基やエステル基を介して水酸基を有する場合には、水酸基を有するアルキル鎖やエステル鎖の部分で樹脂の主鎖と結合するため、ポリシロキサン鎖が整列しにくく、未反応のポリシロキサンが残存するため好ましくない。そして変性ポリシロキサンの分子量は 700 以上で 7000 以下であることが望ましい。

【0017】

変性ポリシロキサンの分子量が 700 未満では樹脂との反応性が悪くなり、また所望の物

50

性を得るために多量に配合する必要があるので、この場合塗料の樹脂と反応しない成分が多くなり効果が長続きしない。一方分子量7000より大きくなると変性ポリシロキサンの粘度が高くなり塗装の樹脂との相溶性が低下し、塗料の安定性が悪くなる。

【0018】

変性ポリシロキサンの配合量が塗料の樹脂成分に対し0.1重量%未満では滑り性、油汚染性が改善されない。一方配合量が10重量%より大きくなるとすべてを塗料の主鎖と結合させることができず、塗膜中に分散させるため塗膜物性を低下させ、下地との密着性が低下したり表面が傷つきやすくなったり、塗布した時にはじいてしまい、塗りむらが発生しやすくなる。

【0019】

この片末端水酸基またはカルボキシル基含有の変性ポリシロキサンは、キシレン、トルエン、メチルセロソルブ、ブチルアセテートなどに溶解するので、これらを溶剤とした溶液で使用することができる。

【0020】

本発明において塗膜はウレタン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料またはエポキシ系塗料で構成される。

【0021】

ここでウレタン樹脂系塗料としてはゴルフボールに使用されている公知のポリウレタン系塗料、たとえば2液形ポリウレタン塗料が好適に用いられる。2液型ポリウレタン塗料は具体的にはポリオール成分と、ポリイソシアネート成分が配合された塗料があるが、ポリオール成分としては、多塩基酸と多価アルコールの縮合物およびその脂肪酸変性物で、いくつかの水酸基を持っているポリエステルポリオール型またはポリエーテルポリオール型の樹脂が好適であり、イソシアネート成分としては、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、TDI（トリレンジイソシアネート）、IPDI（イソフォロンジイソシアネート）、LDI（リジンジイソシアネート）、LTI（リジントリイソシアネート）、H<sub>12</sub>MDI（水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）、H<sub>6</sub>XDI（水添キシレンジイソシアネート）やそのアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体化した樹脂が好適である。

【0022】

ポリウレタン系塗料、特に2液形ポリウレタン塗料に変性ポリシロキサンを配合する場合、ポリオール成分に混合するか、イソシアネート成分に混合するか、ポリオール成分およびイソシアネート成分に混合するか、最後に両成分を混合するときに加えるかのいずれも採用できる。

【0023】

また、アクリル酸およびそのエステルまたはメタクリル酸およびそのエステルを主鎖として、その分子内にいくつかの水酸基を持っているアクリル系ポリオール樹脂と、上記に示したようなイソシアネート成分との2液型ポリアクリル系塗料が好ましく、この場合、イソシアネート基含有の有機変性ポリシロキサンを配合するとき、予めポリオール成分に混合するか、イソシアネート成分に混合しておくか、ポリオール成分およびイソシアネート成分に混合するか、塗装前、両成分を混合する際に加えるかのいずれかが好ましい。

【0024】

エポキシ樹脂系塗料はエポキシ樹脂成分とポリアミン成分が配合された塗料である。エポキシ樹脂としてはビスフェノールA系エポキシ樹脂が好適である。ポリアミン成分としてはポリアミド樹脂が好適である。

【0025】

本発明では塗膜を形成するための塗料はエナメル塗料、クリア塗料のいずれであってもよい。エナメル塗料の場合は必要な顔料、たとえば二酸化チタンなどが配合される。クリア塗料の場合は、このような顔料は配合しないが、必要に応じてその塗膜の色に影響を与えない顔料を配合してもよい。

【0026】

10

20

30

40

50

上記塗膜形成用の塗料には、一般的な塗料の添加物、たとえば消泡剤、レベリング剤、スリップ剤、硬化触媒、蛍光増白剤などを配合してもよい。ただし、それらの配合量は塗料固形分に対して0.01～5重量部程度とすることが好ましい。

【0027】

本発明において塗膜形成用の塗料を調製にあたって溶剤としては、一般の有機溶剤、たとえば芳香族炭化水素（たとえば、トルエンまたはキシレン）、エステル系溶媒（たとえば、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルアセテート）、エーテル系溶剤（たとえばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル）、ケトン系溶媒（たとえば、メチルエチルケトン）、アルコール系溶媒（たとえば、メタノール、エタノール）などを使用することができる。上記塗膜形成用の塗料はゴルフボール本体上に通常の方法で塗布される。

10

【0028】

本発明において用いるゴルフボールは、たとえば糸巻きゴルフボール、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボールなどの多層ゴルフボール等で構成することができる。

【0029】

本発明においては、塗膜形成用の塗料をエナメル塗料、クリア塗料のいずれの形態にしてもよいが、ゴルフボール本体上に形成する塗膜中の最外層の塗膜が本発明の構成になればよい。たとえば、ゴルフボール本体上に白のエナメル塗料を塗布した後、クリア塗料を塗布する場合は、エナメル塗料を通常の構成の塗料にし、クリア塗料を本発明の構成の塗料、つまり前記変性ポリシロキサンを含む塗料にするか、あるいはエナメル塗料、クリア塗料とも本発明の構成の塗料にすることができる。

20

【0030】

また、ゴルフボール本体上に、1層のクリア塗料のみを塗布する場合は、そのクリア塗料を本発明の構成の塗料にすればよい。なお、ゴルフボール本体上に第1層のクリア塗料を塗布した後、さらに第2層のクリア塗料を塗布する場合は、第1層のクリア塗料を通常の構成の塗料にし、第2層のクリア塗料を本発明の構成の塗料にするか、あるいは第1層のクリア塗料と第2層のクリア塗料ともに、発明の塗料にすることができる。

【0031】

本発明の構成の塗料を塗布する方法は一般的に採用されている方法でよく、たとえばスプレー塗装などが好適である。

30

【0032】

【発明の効果】

本発明のゴルフボールは、塗膜の耐衝撃性、耐摩耗性を維持するとともに、表面の滑り性が優れ、その優れた滑り性が長期間維持するとともに耐汚染性も大幅に改善される。さらに水などの液体に晒された場合でも、その優れた滑り性が長期間持続する。

【0033】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0034】

実施例1、3～7、参考例1および比較例1～8

通常の方法で作製し白色エナメル塗装をしたワンピースゴルフボールを用意し、その上に下記に示す塗膜組成No.1～No.3の樹脂成分に、表1、表2の変性ポリシロキサンを加えた組成の塗料をスプレー塗装し、乾燥硬化して、それぞれ平均膜厚10μmのクリア塗膜を形成した。

40

【0035】

塗膜組成No.1（ウレタン樹脂系塗料）

BASF社「PTMG650ポリテトラメチレングリコール」とトリメチロールプロパンを2：1の配合比で配合し、固形分が30%となるようにメチルイソブチルケトン/トルエンの比率が2/1の溶媒で希釈し、触媒としてジブチル錫ラウリレート

50

加して主剤とした。硬化剤にヘキサメチレンジイソシアネートを用い、 $[NCO] / [OH]$ の当量比が $1.2 / 1$ となるように主剤と硬化剤を混合して塗料を調製した。

【0036】

塗膜組成 No. 2 (アクリル樹脂系塗料)

アクリルポリオール(大日本インキ社製「アクリディック801」)とフタル酸とヘキサジオールの重縮合物をリシノール変性したポリエステルポリオールの脂肪酸変性物を $1 / 1$ の配合比で配合した主剤と硬化剤であるヘキサメチレンジイソシアネートを用い、 $[NCO] / [OH]$ の当量比 $1.1 / 1$ となるように主剤と硬化剤を混合して塗料を調製した。

【0037】

塗膜組成 No. 3 (エポキシ樹脂系塗料)

油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型樹脂「エピコート 1001」と富士化成社製のポリアミド樹脂「TXD-628」と神東塗料社製のシンナー「ポリン 711シンナー」を $1 : 1 : 0.8$ の重量比で混合して塗料を調製した。

【0038】

【表1】

	実施例	参考例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	1	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
塗膜組成No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
サイアブ レン FM-DA11 (wt%) 注 1)	1.0	5.0				0.05	15.0					
サイアブ レン FM-DA21 (wt%) 注 2)			1.0									
サイアブ レン FM-0411 (wt%) 注 3)				1.0								
サイアブ レン FM-0611 (wt%) 注 4)					1.0							
サイアブ レン FM-4411 (wt%) 注 5)								1.0				
ByK-370 注 6)									1.0			
BfKA-86 注 7)										1.0		
滑り性												
1) 洗浄前	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	×
2) 洗浄後	◎	◎	◎	○	○	×	△	△	△	△	△	×
3) 高温多湿	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×	×	×
耐汚染性	○	○	○	○	○	×	○	△	△	△	×	×
耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○
耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○	○	○

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	実施例		比較例	
	6	7	7	8
塗膜組成No.	2	3	2	3
サイラブレーンFM-DA11 (wt%) 注1)	1.0	1.0		
サイラブレーンFM-DA21 (wt%) 注2)				
サイラブレーンFM-0411 (wt%) 注3)				
サイラブレーンFM-0611 (wt%) 注4)				
サイラブレーンFM-4411 (wt%) 注5)			1.0	1.0
ByK-370 注6)				
BFKA-86 注7)				
滑り性				
1) 洗浄前	◎	◎	◎	◎
2) 洗浄後	◎	◎	△	△
3) 高温多湿	○	○	×	×
耐汚染性	○	○	△	×
耐衝撃性	○	○	○	△
耐摩耗性	○	○	○	×

10

20

## 【0040】

なお、表1、表2に用いている変性ポリシロキサンの詳細は以下のとおりである。

30

## 【0041】

注1) チッソ社製：片末端に水酸基含有変性ポリシロキサン(分子量1000)

注2) チッソ社製：片末端に水酸基含有変性ポリシロキサン(分子量5000)

注3) チッソ社製：片末端水酸基含有変性ポリシロキサン(分子量1000)

注4) チッソ社製：片末端カルボキシル基含有変性ポリシロキサン(分子量1000)

注5) チッソ社製：両末端水酸基含有変性ポリシロキサン(分子量1000)

注6) ビックケミージャパン社製：側鎖水酸基含有ポリエステル変性ポリシロキサン Byk-370(商標名)

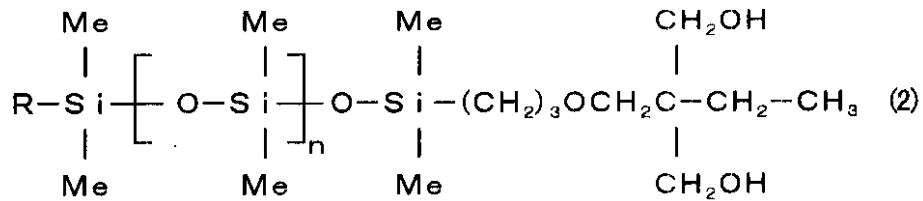
注7) BFKA CHEMICALS社製：イソシアネート基含有ポリシロキサンEFKA-86(商標名)

40

上記注1、注2におけるサイラブレーンFMDAシリーズ#(商標名)の基本構造は次の一般式(2)のとおりである。

## 【0042】

## 【化2】

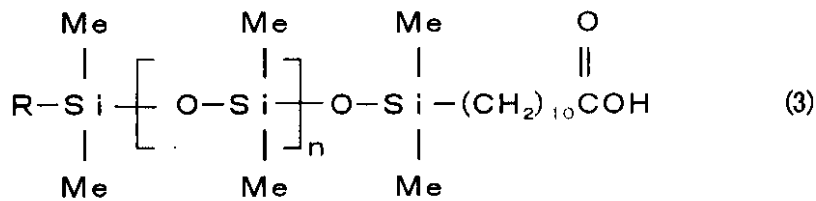


【0043】

上記注4のサイラプレーンFM-0611(商標名)の基本構造は次の一般式(3)のとおりである。 10

【0044】

【化3】



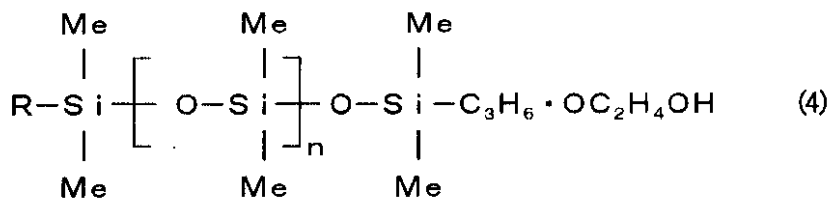
20

【0045】

さらに上記注3、注5のサイラプレーンFM-0411(商標名)、サイラプレーンFM-4411(商標名)の基本構造は次の一般式(4)のとおりである。

【0046】

【化4】



30

【0047】

ボールの性能は次の方法で評価した。

滑り性

塗装したゴルフボールの滑り性の評価はボール2つを擦り合せて、その滑り具合を官能評価した。優れている順に x とした。

【0048】

ここで洗浄後の滑り性は中性洗剤で洗浄後、水洗し、タオルで拭く作業を10回繰返した後に評価した。また高温多湿とは洗浄後のボールを温度40度、湿度90%のオープンに8時間放置後に評価した。

40

【0049】

耐汚染性

洗浄後のボールに油性マジック(サクラペンタッチ)で書き、直ちにタオルで拭き取った。性能は次の基準で評価した。

【0050】

:きれいに拭き取れた

:薄く拭き残った

50

×：ほとんど拭き取れなかった

#### 耐摩耗性テスト

テーパ摩耗試験を行なった。摩耗輪CS-17、荷重500gで500回転実施し、そのときの外観および摩耗量で評価する。評価結果の表1中への表示にあたっては、記号化して示すがその記号と評価結果との関係は次のとおりである。

【0051】

：良い

：悪い

×：非常に悪い

#### 耐衝撃性テスト

ボールスピード45m/sでフェース溝のついた鉄製衝撃板にボールを当て、ボールの耐クラック性、フェースマークおよびペイント密着性を観察する。評価結果の表1への表示にあたっては、記号化して示すが、その記号と評価方法の関係は次のとおりである。

【0052】

：良い

：悪い

×：非常に悪い

表1、表2から本発明の実施例1、3～7、参考例1は耐衝撃性、耐摩耗性を維持しながら滑り性、耐汚染性が改善していることがわかる。

【0053】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

。

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 183/06 (2006.01) C 0 9 D 183/06

(74)代理人 100098316

弁理士 野田 久登

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 将行

(72)発明者 横田 政利

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

(72)発明者 丸岡 清人

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

(72)発明者 和 薬 嘉一郎

兵庫県尼崎市東塚口町1丁目3番15号 和薬ペイント株式会社内

審査官 大澤 元成

(56)参考文献 特開平05-269221(JP,A)  
特開平05-025239(JP,A)  
特開平09-278850(JP,A)  
特開平10-287717(JP,A)  
特開2000-005344(JP,A)  
特開平08-117361(JP,A)  
特開平03-237157(JP,A)  
特開平10-324731(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A63B 37/00

A63B 45/00

C09D 133/00

C09D 163/00

C09D 175/00

C09D 183/04

C08G 18/00

C08G 77/00