

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4128875号
(P4128875)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 33/02 (2006.01) CO8L 33/02
CO8L 33/06 (2006.01) CO8L 33/06

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-578331 (P2002-578331)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年3月28日(2002.3.28)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2004-524418 (P2004-524418A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成16年8月12日(2004.8.12)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/010045		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02002/079319		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成14年10月10日(2002.10.10)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成17年3月28日(2005.3.28)		7
(31) 優先権主張番号	60/279,622	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成13年3月29日(2001.3.29)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	ジョン チュー チェン
			アメリカ合衆国 19707 デラウェア
			州 ホッケシン ケント ドライブ 21
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質で弾性のあるエチレンコポリマー、およびゴルフボールにおけるこれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

E / X / Y コポリマー（ここで、E はエチレンであり、X は $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Y は、アルキル基が 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択される軟化モノマーである）を含む熱可塑性組成物であって、

a . 中和前の前記 E / X / Y コポリマーは、ASTM D - 1238、条件 E にしたがって、190 で、2160 グラムの重量を用いて測定して、10 分あたり少なくとも 100 グラムのメルトインデックスを有し、

b . X は、前記 E / X / Y コポリマーの 4 ~ 20 w t % であり、Y は、前記 E / X / Y コポリマーの 20 ~ 40 w t % であり、かつ、

c . X の少なくとも 55 % は、1 つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和されることを特徴とする熱可塑性組成物。

【請求項 2】

X は、前記 E / X / Y コポリマーの 5 ~ 15 w t % であり、Y は、前記 E / X / Y コポリマーの 24 ~ 35 w t % であり、前記 E / X / Y コポリマーのメルトインデックスは、10 分あたり少なくとも 150 g であり、X の少なくとも 70 % は中和されていることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

10

20

Xはメタクリル酸またはアクリル酸であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

Xの少なくとも80%は中和されていることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

(a)請求項1に記載の組成物と、(b)36個よりも少ない炭素原子を有する1つ以上の脂肪族一官能性有機酸またはこれらの塩を、(a)および(b)の合計を基準として5~50重量%と、から本質的になる溶融加工可能である熱可塑性組成物を含む組成物であって、(a)と(b)との酸全体の80%超が、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和されることを特徴とする組成物。

【請求項6】

(a)と(b)との酸全体の90%超が、中和されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

(a)と(b)との酸全体の100%を中和するのに十分な量の1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオン源によって、前記(a)と(b)との酸が中和されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項8】

請求項1または5に記載の組成物を含むことを特徴とするゴルフボールのカバー。

【請求項9】

請求項1または5に記載の組成物を含むことを特徴とする2ピースゴルフボールの芯。

【請求項10】

請求項1または5に記載の組成物を含むことを特徴とする3ピースゴルフボールの中心部。

【請求項11】

請求項1または5に記載の組成物を含むことを特徴とする多層ゴルフボールの芯、マントル、または1つ以上の中間層。

【請求項12】

請求項1または5に記載の組成物を含むことを特徴とする1ピースゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高いレジリエンスと軟度との独特の組合わせを有するイオノマー組成物に関する。本発明はまた、ゴルフボールの構成要素(例えば、様々な構成を有するゴルフボールおよび1ピースボールのカバー、マントル、中間層、芯、および中心部)、およびその他の工業用途(例えばすべり止め付き履物用の熱可塑性靴底、包装用フィルム、成形部品、およびスポーツ用品のための弾性フォーム)におけるこのようなイオノマーの使用にも関する。

【0002】

これらのイオノマー組成物は、溶融加工性(melt-processible)であり、エチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸、および軟化モノマーの、部分的に特に高度に中和されたコポリマーであり、これらのコポリマーは、高いメルトインデックス(MI)を有する。

【0003】

本発明はまた、36個よりも少ない炭素原子を有する脂肪族一官能価有機酸またはこれらの塩と溶融ブレンドされた上記コポリマーであって、このブレンド中の酸部分の少なくとも80%が中和されるコポリマーに関する。

【背景技術】

【0004】

典型的なプレミアムゴルフボールは、3ピースボール、2ピースボール、および多層ボールを包含する。「3ピースボール」は一般的に、球形成形中心部、この中心部の周りに

10

20

30

40

50

巻き付けられたエラストマー系状材料、および熱可塑性あるいは熱硬化性カバーを有する。「2ピースボール」は一般的に、熱可塑性材料で覆われた球形成形芯を有する。「多層」ボールは一般的に、球形成形芯、および芯とカバーとの間にある1つ以上の中間層またはマントルを有する。

【0005】

3ピースボールボールの中心部および2ピースボールおよび多層ボールの芯は従来、熱硬化性ゴム、例えばポリブタジエンゴムを用いて製造されてきた。熱硬化性ゴムを用いた場合、芯および中心部を製造するために複雑な多工程プロセスが必要とされ、スクラップを再循環することができない。熱硬化性樹脂の代わりに熱可塑性樹脂を用いることによってこれらの問題を解決しようとする試みは、限定された成功しか得られなかった。同様に、プレミアム1ピースボールを製造しようとする試みも不成功であった。米国特許公報(特許文献1)、(特許文献2)、および(特許文献3)参照(これらの文献、ならびにこの出願のどこかに示されているその他のあらゆる文献は、あらゆる目的のために本明細書に援用される)。これらの文献に基づいて製造されたボール、芯、および中心部は、コストが高く、次のような特性を欠いている。すなわち、例えばプレミアムボールにおいてこれらを有用なものにする耐久性、軟度(低 $A t t i$ 圧縮)、およびレジリエンスなどである。

10

【0006】

ゴルフボールの構成要素およびその他の用途において長い間有用性を見出してきた1つの熱可塑性樹脂は、アルファオレフィン、特にエチレンと、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸とのコポリマーのイオノマーである。米国特許公報(特許文献4)(リーズ(R e e s))

20

は、「直接」酸コポリマーからのこのようなイオノマーの製造方法を教示している。「直接」コポリマーは、もう1つのモノマーが多くの場合その後の遊離基反応によって、現存するポリマー上にグラフトされるグラフトコポリマーとは異なって、すべてのモノマーを同時に添加することによって重合されるポリマーである。これらのイオノマーがベースとしている酸コポリマーの調製方法は、米国特許公報(特許文献5)に記載されている。

【0007】

これらの酸コポリマーは、ポリマーの結晶度を破壊する第三の「軟化」モノマーを含んでいてもよい。これらの酸コポリマーは、このアルファオレフィンがエチレンであるとき、 $E/X/Y$ コポリマー(ここで、 E はエチレンであり、 X は、エチレン性不飽和カルボン酸、特にアクリル酸およびメタクリル酸であり、 Y は軟化コモノマーである)として記載することができる。好ましい軟化コモノマーは、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルである。 X および Y は、広い範囲のパーセンテージで存在してもよい。 X は一般的に、このポリマーの約35重量パーセント($w t \%$)までであり、 Y は一般的にこのポリマーの約50重量%までである。

30

【0008】

【特許文献1】米国特許第5,155,157号明細書

【特許文献2】英国特許出願第2,164,342A号明細書

【特許文献3】国際公開第92/12206号パンフレット

40

【特許文献4】米国特許第3,264,272号明細書

【特許文献5】米国特許第4,351,931号明細書

【特許文献6】米国特許第5,028,674号明細書

【特許文献7】米国特許第4,846,910号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら「軟化」モノマーを含む酸コポリマーをベースとする、「より軟質な」イオノマーは一般的に、ゴルフボール用途に望まれるものよりも低いレジリエンスを有する。したがってこの「より軟質な」イオノマーはほぼ常に、レジリエンスを許容範囲までに

50

するために、ほかの「剛性」イオノマーとのブレンドとして用いられる。このことは、必然的にこの組成物の剛性を高めるであろう。このブレンド方法は結果として、ゴルフボール用途に用いられたとき、妥協的な特性バランス、例えば中間的剛性および中間的レジリエンスしか生じない。これらのブレンドによる性能の妥協は、当面の性能ニーズには合致したが、さらなるゴルフボールの性能の改良、特に軟度とレジリエンスとの同時改良のバランスへのニーズは、依然として達成できないままである。

【0010】

この酸コポリマーにおける酸部分を中和するための広い範囲のカチオンが知られている。中和度は、広い範囲にわたって変えられることが知られている。典型的なカチオンには、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛、アルミニウム、およびこれらのカチオンの組合わせが含まれる。大部分のイオノマーについて、酸コポリマーがイオノマーに中和されると、レジリエンスは、中和度が増加するにつれて改良され、約50%中和においてピークに達することが報告されている。さらなる中和の結果、より高い機械的剛性、高い熔融粘度を生じ、レジリエンスの改良にはほとんど利益がない。100%までを包含する70%以上までの中和度は知られているが、このような高い中和度の結果、熔融加工性または例えば伸びおよび靱性などの特性の低下を生じる。これは特に、高い酸レベルを有するコポリマーの場合に当てはまる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、非常に向上したレジリエンスおよびより高い軟度（より低い剛性）を有するが、依然として良好な熔融加工性および全体的な機械的性質を維持するイオノマーである。これは、特に軟化モノマーを含めることによってその結晶度が破壊されており、高いMIを有するアルファオレフィン酸コポリマーを高度に中和することによって製造される。改良されたレジリエンスと軟度との意外な組合わせは、さらに破壊された結晶度、および分子組成および構造および網状構造トポグラフィーを通して非常に向上したイオン架橋の結果であると考えられる。これは、熔融加工性を犠牲にせずに得られた。

【0012】

本発明の熱可塑性組成物は、エチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸、および軟化モノマーの、部分的に特に高度に中和されたコポリマーであって、これらの1つまたは複数のコポリマーが、十分に高いMI（ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定されたもの。MIの値はグラム/10分で報告されている）を有するコポリマーを含んでいる。すなわち、ベース樹脂（エチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸、および軟化モノマーのコポリマー）のMIは、このベース樹脂が高度に中和される（例えば酸部分の少なくとも45%、好ましくは50%、55%、70%、または80%まで）とき、その結果生じる中和樹脂が、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定可能であるMIを有するのに十分なほど高いものであるべきである。好ましくはこのMIは、少なくとも0.4、好ましくは0.7、より好ましくは1.0以上であろう。好ましくはこのベース樹脂のMIは、少なくとも70、または少なくとも75、好ましくは少なくとも100、少なくとも150である。これらのコポリマーは高度に中和され、好ましくはこの酸コポリマーの酸部分の少なくとも50%、より好ましくは少なくとも55%、少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%まで中和され、その結果として、有用な物理的性質を有していない加工しにくい（熔融加工性でない）ポリマーを生じない。好ましくはこの酸コポリマーベース樹脂は、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和される。

【0013】

上記熔融加工性イオノマーが調製されるアルファオレフィン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸、および軟化モノマーのコポリマーは、当業界において知られている方法によって製造することができる。これらのコポリマーには、エチレン酸コポリマー、特にエチレン/(メタ)アクリル酸/ブチル(メタ)アクリレートコポリマーが含ま

10

20

30

40

50

れる。

【 0 0 1 4 】

同様に、本発明の熱可塑性組成物は、(1) 上記のような高いMIを有する、エチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸コポリマー、および軟化モノマーのコポリマーと、(2) 36個よりも少ない炭素原子を有する、脂肪族一官能飽和または不飽和有機酸またはこれらの塩との溶融ブレンドであって、成分(1) および(2) の酸全体の80%超、好ましくは90%超、より好ましくは100%が中和される溶融ブレンドを含んでいる。このようにしてこれらの組成物を変性することによって、加工性、または例えば伸びおよび靱性などの特性を失うことなく、レジリエンスを有意に向上させるために、酸コポリマーを高度に中和することが可能である。本発明において用いられる有機酸は特に、不揮発性および非移行性であるものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

この開示において、「コポリマー」という用語は、2つ以上のモノマーを含むポリマーのことを言うために用いられている。「様々なモノマーのコポリマー」という語句は、様々なモノマーに由来する単位を有するコポリマーを意味する。「から本質的になる」とは、挙げられている成分が必須であり、一方、少量のその他の成分は、これらが本発明の操作性をそこなわない程度まで存在してもよいということを意味する。「(メタ)アクリル酸」という用語は、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」という用語は、メタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

20

【 0 0 1 6 】

関連技術の説明の中にある文献、およびこの件が優先権を主張している文献を包含する、この明細書全体において示されている引例のすべては、本明細書において完全に記載されているかのように援用される。

【 0 0 1 7 】

(軟質な高弾性イオノマー)

本発明は、部分的に、好ましくは高度に中和されたエチレン酸コポリマーであって、その結晶度が、軟化モノマーまたはその他の手段を含めることによって破壊されているコポリマーである。高MI酸コポリマーから出発し、これらを高度に中和することによって、結晶度をより効果的に破壊し、イオン架橋を向上させることが可能であることが発見されている。その結果生じたイオノマーは、溶融加工性と機械的性質とを妥協させることなく、レジリエンスと軟度との同時向上が達成される。

30

【 0 0 1 8 】

本発明は、軟質であると同時に弾性である熱可塑性イオノマーに関する。これらのイオノマーは、当業界において知られている方法によって、「酸コポリマー」という見出しにおいて下記にさらに十分に記載されているように、酸コポリマーを中和することによって調製される。

【 0 0 1 9 】

これらの軟質な高弾性イオノマーは好ましくは、E/X/Y組成物(ここで、Eはエチレンであり、Xは、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yは軟化モノマーである)の酸コポリマーを中和することから生じる組成物である。Xは好ましくは、このポリマーの2~30(好ましくは4~20、最も好ましくは5~15)wt%で存在し、Yは好ましくは、このポリマーの17~40(好ましくは20~40、より好ましくは24~35)wt%で存在する。これらは十分に高いMIおよび高い中和度を有し、これらのどちらも、「酸コポリマー」という見出しで下記において規定されており、中和は、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによる。

40

【 0 0 2 0 】

本発明に包含されている特に軟質な弾性イオノマーは、少なくとも70、または好ましくは少なくとも75のMIを有し、有用な物理的性質を有していない加工しにくい(溶融

50

加工性でない)ポリマーを結果として生じないあらゆる中和レベルを有する、部分的に中和されたエチレン/(メタ)アクリル酸/ブチル(メタ)アクリレートコポリマーである。好ましくは中和は高度である。特にこの酸コポリマーの酸部分の少なくとも50%、または少なくとも55%、少なくとも70%、最も好ましくは少なくとも80%は、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和される。

【0021】

本発明のイオノマーの製造において有用なカチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、または亜鉛、あるいはこのようなカチオンの組合わせである。

【0022】

本発明はまた、(a)高いMIを有する酸コポリマー、または上記のようにこれらから製造された溶融加工性イオノマーと、(b)残留エチレン結晶度を実質的に除去するのに十分な不揮発性非移行性作用物質との溶融ブレンドを含む、「変性された」軟質な弾性熱可塑性イオノマーであって、(a)および(b)の酸全体の80%超が中和されるイオノマーに関する。好ましくはすべての酸のほぼ100%、または(a)および(b)の酸全体の100%が、カチオン源によって中和される。好ましくは(a)および(b)における酸の100%を中和するために必要とされる量を超えるカチオン源の量が、(a)および(b)における酸を中和するために用いられる。不揮発性非移行性作用物質は好ましくは、下記のような1つ以上の脂肪族一官能価有機酸またはこれらの塩であり、特に36個未満の炭素原子を有する1つ以上の脂肪族一官能価飽和または不飽和有機酸、またはこれらの有機酸の塩、好ましくはステアリン酸またはオレイン酸である。

【0023】

このような変性方法は、当業界において知られている。特に本発明の変性された高度中和の軟質な弾性酸コポリマーイオノマーは、下記によって生成することができる：

(a)(1)軟化モノマーまたはその他の手段の添加によってその結晶度が破壊されており、かつ高いMIを有する、エチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸コポリマー、またはこれらの溶融加工性イオノマーと、(2)残留エチレン結晶度を実質的に除去するのに十分な不揮発性非移行性作用物質とを溶融ブレンドする工程；ついで同時にまたはその後、

(b)すべての酸部分(酸コポリマー中のもの、および不揮発性非移行性作用物質が有機酸であるならば有機酸中のものを包含する)の中和レベルを80%超、好ましくは90%超、好ましくは100%近く、より好ましくは100%まで高めるのに十分な量のカチオン源を添加する工程。

【0024】

(酸コポリマー)

これらのイオノマーを製造するために本発明において用いられる酸コポリマーは好ましくは、高いメルトインデックス(MI)を有する、「直接」酸コポリマー(高レベルの軟化モノマーを含んでいる)である。特にこれらの酸コポリマーは、高いMIを有する。すなわちこの酸コポリマーのMIは、この酸コポリマーが高度に中和されるとき(例えば酸部分の少なくとも45%、好ましくは50%、55%、70%、または80%)、その結果生じる中和樹脂が、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定可能であるMIを有するのに十分なほど高いものであるべきである。好ましくは結果として生じたこのMIは、少なくとも0.4、好ましくは0.7、より好ましくは1.0以上であろう。好ましくはこの酸コポリマーベース樹脂のMIは、少なくとも70、または少なくとも75、少なくとも100、より好ましくは少なくとも150である。これらのコポリマーは高度に、好ましくは少なくとも50%まで中和され、あるいはより好ましくはこの酸コポリマーの酸部分の少なくとも55%、少なくとも70%、最も好ましくは少なくとも80%が、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和され、その結果、有用な物理的性質を有していない加工しにくい(溶融加工性でない)ポリマーを生じない。

【0025】

これらは好ましくは、アルファオレフィン、特にエチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸、特にアクリル酸およびメタクリル酸、およびアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートとから選択される軟化モノマーのコポリマーである。「軟化」とは、結晶度が破壊されている（このポリマーは結晶度がより低いものにされている）という意味である。

【0026】

これらの酸コポリマーは、アルファオレフィンがエチレンであるとき、E/X/Yコポリマーとして記載することができる。ここで、Eはエチレンであり、Xは、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yが軟化モノマーであり、Xは好ましくは、このポリマーの2～30（好ましくは4～20、最も好ましくは5～15）wt%で存在し、Yは好ましくは、このポリマーの17～40（好ましくは20～40、最も好ましくは24～35）wt%で存在する。

10

【0027】

高レベルの酸（X）を有するエチレン-酸コポリマーは、モノマー-ポリマー相分離のために、連続重合器で調製するのが難しい。しかしながらこの問題は、米国特許公報（特許文献6）に記載されている「助溶媒技術」の使用によって、あるいはより低い酸を有するコポリマーを調製しうる圧力よりも幾分高い圧力を用いることによって避けることができる。

【0028】

20

特定の酸-コポリマーには、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/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、およびエチレン/（メタ）アクリル酸/エチル（メタ）アクリレートターポリマーが含まれる。

【0029】

（有機酸および塩）

本発明において用いられる有機酸は、脂肪族一官能価（飽和、不飽和、または多不飽和）有機酸、特に36個よりも少ない炭素原子を有するものである。同様にこれらの有機酸の塩が用いられてもよい。これらの塩は、特に有機酸のバリウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、ビスマス、カリウム、ストロンチウム、マグネシウム、またはカルシウム塩を包含する非常に多様なもののどれであってもよい。本発明において有用な特定の有機酸には、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、およびリノール酸（linoleic acid）が含まれる。

30

【0030】

（充填剤）

本発明の任意充填剤成分は、既に記載されている成分のブレンドに、追加の密度を賦与するように選択され、この選定は、様々な部分（例えば多層芯またはボールにおけるカバー、マントル、芯、中心部、中間層）、および所望のゴルフボールのタイプ（例えば、1ピース、2ピース、3ピース、または多ピースボール）による。これは下記においてさらに十分に記載される。一般にこの充填剤は、約4グラム/立方センチメートル（g/cc）超、好ましくは5 g/cc超の密度を有する無機的なものであり、この組成物の総重量を基準にして0～約60 wt%の量で存在するであろう。有用な充填剤の例には、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸鉛、および炭化タングステン、ならびにゴルフボールに用いられているその他のよく知られた充填剤が含まれる。これらの充填剤材料が非反応性またはほぼ非反応性であり、剛化せず、圧力を上昇させず、反発係数を有意に減少しないことが好ましい。

40

【0031】

（その他の成分）

本発明の実施において有用な追加の任意添加剤には、充填剤材料（例えばZnO）とエチレンコポリマーの酸部分との間の反応を防ぐのを助ける酸コポリマーワックスが含まれ

50

る（例えば数平均分子量 2,040 を有する、エチレン / 16 ~ 18 % アクリル酸コポリマーであると考えられているアライドワックス (Allied wax) AC143)。その他の任意添加剤には TiO_2 が含まれ、これは、漂白剤；蛍光増白剤；界面活性剤；加工補助剤等として用いられる。

【0032】

（ゴルフボール用材料の選定）

本発明の実施において用いられるレジリエンスと圧縮との特別な組合わせは、大部分、所望のゴルフボールのタイプ（例えば 1 ピース、2 ピース、3 ピース、または多層）、および下記において詳細に記載される、結果として生じるゴルフボールに望まれる性能のタイプによるであろう。

【0033】

（カバー）

上記のような軟質な高弾性イオノマー、またはその他のイオノマーまたは非イオノマー熱可塑性樹脂とのブレンドを含んでいるゴルフボールのカバーも、本発明に包含される。これらのカバーは、2 ピースゴルフボールの熱可塑性または熱硬化性芯の上に、または熱可塑性または熱硬化性中心部の周りに巻き付けられたものの上に、あるいは多層ゴルフボールの外側層として、上記の軟質な高弾性イオノマーを（有機酸または充填剤、その他の成分、およびほかのイオノマーを含むその他の熱可塑性樹脂を用いて、または用いずに）射出成形または圧縮成形することによって製造することができる。

【0034】

（多層ゴルフボールの好ましい実施態様）

多層ボールは、よく知られた技術であって、射出成形または圧縮成形芯が、射出成形または圧縮成形によって、1 つ以上の中間層またはマントル、および外側層によって覆われる技術によって製造される。この芯および / またはマントルは、PGA によって設定された重量制限（45 グラム）に合致するゴルフボールを生じるのに十分な充填剤で充填されている、上記の軟質な高弾性イオノマー、またはその他のイオノマーまたは非イオノマー熱可塑性樹脂とのそのブレンドから生じる所望のサイズまたは厚さの球または層を、射出成形または圧縮成形することによって製造される。芯およびマントルに用いられる充填剤の量は、最終ボールが、必要とされる重量制限に合致するという条件で、これらの構成要素のサイズ（厚さ）およびボール中の重量の所望の位置に応じて、0 ~ 約 60 wt % で変えることができる。充填剤は、芯に用いられるのであってマントルに用いられるのではなく、あるいはマントルに用いられるのであって芯に用いられるのではなく、あるいはその両方に用いられてもよい。可能な組合わせに関して制限する意図はないが、この実施態様は、次のものを含む：

1. 当業界で知られているあらゆる組成物からできているマントルとともに、3 ピース中心部において用いられている同じ組成物を含む芯、
2. 所望の重量のゴルフボールを提供するために調節された充填剤を用いて、または用いずに、本発明の組成物からできているマントルとともに、2 ピース芯または 3 ピース中心部において用いられている同じ組成物を含む芯、
3. 最終ゴルフボールの重量が必要とされる制限に合致するという条件で、充填剤を用いて、または用いずに、本発明の組成物からできているマントルとともに、あらゆる組成物（熱硬化性組成物、例えばポリブタジエンゴムを包含する）からできている芯。

【0035】

（2 ピースゴルフボールの好ましい実施態様）

2 ピースボールは、カバーが芯の上に射出成形または圧縮成形される、よく知られた技術によって製造される。本発明の目的のためには、このような芯は、PGA によって設定された重量制限（45 グラム）に合致するゴルフボールを生産するために、芯の直径およびカバーの厚さおよび組成に応じて、約 1.14 g / cc ~ 約 1.2 g / cc の芯密度を生じるのに十分な充填剤で充填されている、上記のような軟質な高弾性イオノマー、またはその他のイオノマーまたは非イオノマー熱可塑性樹脂とのそのブレンドから生じる所望

10

20

30

40

50

のサイズの球を、射出成形または圧縮成形することによって製造される。

【0036】

(3ピースゴルフボールの好ましい実施態様)

3ピースボールは、米国特許公報(特許文献7)に記載されている、よく知られた技術によって製造される。本発明の目的のためには、これらの3ピースボールの中心部は、PGAによって設定された重量制限(45グラム)に合致するゴルフボールを生産するために、中心部の直径、巻き付けたもの、およびカバーの厚さおよび組成に応じて、約1.6 g/cc ~ 約1.9 g/ccの中心密度を生じるのに十分な充填剤で充填されている、上記のような軟質な高弾性イオノマー、またはその他のイオノマーまたは非イオノマー熱可塑性樹脂とのそのブレンドから生じた所望のサイズの球を射出成形または圧縮成形することによって製造される。

10

【0037】

(1ピースゴルフボールの好ましい実施態様)

1ピースボールは、よく知られた射出または圧縮技術によって製造することができる。これらは、従来のディンプルパターンを有し、ウレタンラッカーでコートされるか、あるいは外見目的でペイントされてもよいが、このようなコーティングおよび/またはペインティングは、このボールの性能特徴に影響を与えないものである。

【0038】

本発明の1ピースゴルフボールは、PGAによって設定された重量制限(45グラム)に合致するゴルフボールを提供するのに十分な充填剤で充填されている、上記のような軟質な高弾性イオノマー、またはその他のイオノマーまたは非イオノマー熱可塑性樹脂とのそのブレンドから生じる所望のサイズの球を射出成形または圧縮成形することによって製造される。好ましくは、ボールが1.14 g/ccの密度を有するために十分な添加剤が用いられる。

20

【実施例】

【0039】

(実施例のためのテスト基準)

反発係数(COR)は、空気圧によって決定された速度で、エアキャノン(air cannon)から、ゴルフボールサイズを有する樹脂の射出成形されたきれいな(neat)球を発射することによって測定される。一般的に用いられる初速度は、125フィート/秒である。この球は、初速度が決定される地点から3フィート離れた位置にある鋼板に当たり、初速度測定と同じ地点に位置する速度監視装置を通して跳ね返る。初速度によって割られた戻り速度がCORである。

30

【0040】

PGA圧縮は、Atti機を用いて測定された、ゴルフボールの変形への抵抗として規定される。

【0041】

メルトインデックス(MI)は、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定された。MIの値は、グラム/10分として報告される。

40

【0042】

(実施例のプロセス)

ウエルナー・アンド・プレイダラー(Werner & Pfleiderer)(W&P)二軸スクリュウ押出機を用いて、酸コポリマー中の酸の目標量を中和する(目標%中和)のに必要な化学量論量の濃縮物形態の水酸化マグネシウムが、ペレットブレンドとして酸コポリマーと予めブレンドされた。このペレットブレンドが、表1に記載されている条件下、添加H₂Oの存在下に、W&P二軸スクリュウ押出機において熔融混合され、中和された。このようにして、表IIにおける実施例1~11および14~22が、二軸スクリュウ押出機中和プロセスにおいて調製される。実施例15、16、18、19、および20の場合、樹脂は、押出機を通る第一パスで部分的に中和され、ついでMIを低下させ

50

るために、各パスでの100%超の中和を得るために必要とされる $Mg(OH)_2$ の化学量論量以上を用いてさらに数回押出機を通過させたが、そのほかは同じ操作条件を用いた。

【0043】

同じ中和プロセスが、NaまたはLiイオノマー（表IIの実施例12および13）に用いられた。この際、酸コポリマーベース樹脂と予めブレンドされた目標パーセント中和に達するのに必要な濃縮物形態における炭酸ナトリウムまたは水酸化リチウムの化学量論量を用い、ついで同じプロセス条件下でW & P二軸スクリーュー押出機を通して熔融混合および中和を行なった。

【0044】

表IIIにおける実施例23は、上記の既に部分的に中和された酸コポリマーを、W & P二軸スクリーュー押出機において15重量%のステアリン酸マグネシウムと熔融ブレンドすることによって調製された。表IIIにおける実施例24および25は、上記未中和酸コポリマーと、40重量%のステアリン酸マグネシウムおよび $Mg(OH)_2$ 中和剤とを熔融ブレンドし、同じプロセス条件下でW & P二軸スクリーュー押出機において100%中和を達成して調製された。

【0045】

【表1】

表1:イオノマーの調製のための押出し条件

スクリーュー 速度	ゾーン 1	ゾーン 2-3	ゾーン 4-9	ダイ	率	Vac.
Rpm	温度 °C	温度 °C	温度 °C	温度 °C	lb./hr	インチ
100-300	75-100	125-160	140-260	200-230	5-25	28

【0046】

【表 2】

表 II : 軟質な弾性イオノマーの例

実施例 番号	樹脂組成物	カチオン型	目標% 中和	イオノマー MI (g/10 分)	
1	E/23.2nBA/8.6MAA/206MI	Mg	85	2.1	
2	E/20.7nBA/8.7MAA/206MI	Mg	95	1.1	
3	E/17.2nBA/9MAA/203MI	Mg	75	1.1	10
4	E/23.3nBA/8.5MAA/200MI	Mg	78	0.7	
5	E/24.3nBA/9.3MAA/115MI	Mg	65	1.1	
6	E/24.2nBA/9.3MAA/78MI	Mg	55	1	
7	E/20.0nBA/9.5MAA/204MI	Mg	70	3.4	
8	E/20.0nBA/9.5MAA/204MI	Mg	75	0.4	
9	E/21.2nBA/9.1AA/114MI	Mg	55	1.4	20
10	E/21.3nBA/8.7AA/195MI	Mg	65	1.6	
11	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Mg	78	1	
12	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Na	78	2.5	
13	E/23.5nBA/9MAA/190MI	Li	78	2.3	
14	E/25.6nBA/5MAA/207MI	Mg	85	3.2	
15	E/26.5nBA/2.4MAA/208MI	Mg	100	22.5	30
16	E/26.8nBA/5.2MAA/190MI	Mg	100	5.1	
17	E/26nBA/9MAA/195MI	Mg	85	4.1	
18	E/29.2nBA/5.3MAA/205MI	Mg	100	6.1	
19	E/27.6nBA/2.4AA/190MI	Mg	100	20.4	
20	E/26.6nBA/4.9AA/195MI	Mg	100	4	
21	E/26.8nBA/8.4AA/185MI	Mg	70	2.1	40
22	E/29.6nBA/5.1AA/208MI	Mg	80	2.1	

【 0 0 4 7 】

【表 3】

表 III :ステアリン酸マグネシウムを含む軟質な弾性イオノマー組成物

実施例 番号	樹脂組成物	カチオン型	目標 %中和	%ステアリン酸 マグネシウム	MI (g/10 分)
23	E/23.2nBA/8.6MAA/206MI	Mg	86	15	0.7
24	E/29.6nBA/5.1AA/208MI	Mg	~ 100	40	3.4
25	E/26.8nBA/5.2MAA/190MI	Mg	~ 100	40	3.7

10

【0048】

(熱可塑性球)

上記実施例の樹脂は、表 I V に記載されている射出成形条件を用いた特性テストのために、1.53 インチ直径の球に射出成形された。これらの成形球は、室温での 2 週間のアニールによってゴルフボール特性についてテストされ、このデータが表 V に報告されている。

【0049】

【表 4】

20

表 IV :球を射出成形するための成形条件

	温度 (°C)
後部	183
中心部	173
前部	173
ノズル	177
金型の前面／裏面	10
メルト	195
	圧力 (Kg/cm ²)
射出第一段階	130
射出第二段階	110
射出ホールド	13
	サイクル時間 (秒)
バック	10
ホールド	480
ブースター	10
硬化時間	15
スクリュウ収縮	5.35

30

40

【0050】

【表 5】

表 V : 成形球の特性

実施例番号	名称	PGA (ATTI) 圧縮	125 ft/秒における COR	
1	--	56	0.681	
2	--	72	0.678	
3	--	89	0.675	
4	--	60	0.678	
5	--	52	0.675	10
6	--	49	0.663	
7	--	69	0.677	
8	--	68	0.684	
9	--	61	0.674	
10	--	68	0.689	
11	--	61	0.671	
12	--	61	0.656	
13	--	66	0.66	
14	--	30	0.668	20
15	--	2	0.604	
16	--	14	0.671	
17	--	35	0.672	
18	--	5	0.663	
19	--	1	0.631	
20	--	19	0.692	
21	--	31	0.686	
22	--	24	0.658	30
23	--	50	0.735	
24	--	73	0.774	
25	--	69	0.762	
組成物 #26	イオノマー-1	64	0.632	
組成物 #27	イオノマー-2	39	0.582	
組成物 #28	イオノマー-3	66	0.627	
組成物 #29	イオノマー-4	34	0.575	
組成物 #30	イオノマー-5	124	0.671	
組成物 #31	イオノマー-6	106	0.694	40
組成物 #32	イオノマー-7	108	0.673	

イオノマー-1:E/23.5nBA/9MAA/25MI;51%まで Mg 中和および 0.95MI

イオノマー-2:E/23.5nBA/9MAA/25MI;52%まで Na 中和および 1.0MI

イオノマー-3:E/23.5nBA/9MAA/25MI;47%まで Li 中和および約 1.0MI

イオノマー-4:E/23.5nBA/9MAA/25MI;51%まで Zn 中和および 0.75MI

イオノマー-5:イオノマー-1 と、37%Na 中和、2.6MI E/19MAA/60MI イオノマーとの 50/50 ブレンド

イオノマー-6:E/15.2nBA/8.78AA/61.4MI;78%まで Mg 中和および 0.8MI

イオノマー-7:E/15.2nBA/8.78AA/61.4MI;65%まで Mg 中和および 1.9MI

これらの実施例は、通常の技術による現在用いられているイオノマーに対して、レジリエンス（125ft/秒においてより高いCOR）と軟度（より低いPGA圧縮）との間の有意に向上した特性バランスを示している。本発明は、通常の技術によるブレンド組成物（比較例30）と比較したとき、マグネシウムイオノマーの場合、より低い剛性を有する有意に改良されたレジリエンスを可能にしたことは特に注目に値する。NaまたはLiイオノマーは、通常の技術によるイオノマー-2およびイオノマー-3と比較して有意なレジリエンスの向上を示した。ステアリン酸マグネシウムを含む軟質な弾性イオノマーの組成物は、レジリエンスにおいて劇的増加を示したが、依然として非常に低い剛性を維持する。

【0052】

この軟質な弾性イオノマー組成物はさらに、特性変性のためのその他のイオノマーおよび熱可塑性エラストマー、比重調節のための無機充填剤、ゴルフボールの様々な部分に用いられる加工処理および安定性向上のための加工補助剤および安定剤を用いてさらに変性することができるであろう。

【0053】

図1から分かるように（図1のデータの記号表については図1A参照）、実施例1～25の軟質な弾性イオノマー樹脂（SRI樹脂）を用いて製造された球は、通常の「軟質イオノマー」、イオノマー-1、イオノマー-2、イオノマー-3、およびイオノマー-4から製造された球よりも高いCOR、またはこれよりも低いPGA圧縮を有する（このプロットの左側下部の各組におけるデータ点）。イオノマー-1、イオノマー-2、イオノマー-3、およびイオノマー-4は、表Vにおいて上に報告されている組成物を有する。一般的に、CORを増加させるために、「剛性または硬質イオノマー」（軟化モノマーを含まない、部分的に中和されたエチレン、 $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸コポリマー）が、「軟質イオノマー」に添加される。図1におけるイオノマー-1、イオノマー-2、イオノマー-3、およびイオノマー-4についてのデータの各組は、「軟質イオノマー」と、様々な量の様々な「剛性イオノマー」とのブレンドを表わしている。図1から分かるように、SRI球（「剛性イオノマー」とブレンドされていない）についてのデータ点は、「軟質イオノマー」ブレンドの各々についてのデータの直線プロット以下に下がる。換言すれば、SRI樹脂についてのAtti（PGA）圧縮は、CORを、「剛性イオノマー」を用いずにSRIによって達成されたレベルまで上げるために「剛性イオノマー」とブレンドされた「軟質イオノマー」についてのものよりも低い。

なおここで、本発明の好ましい実施態様を以下に記載する。

1. E/X/Yコポリマー（ここで、Eはエチレンであり、Xは $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yは、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択される軟化モノマーである）を含む熱可塑性組成物であって、

a. 前記E/X/Yコポリマーは、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定して、10分あたり少なくとも75グラムのメルトインデックスを有し、

b. Xは、前記E/X/Yコポリマーの約2～30wt%であり、Yは、前記E/X/Yコポリマーの約17～40wt%であり、かつ、

c. Xの少なくとも55%は、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和されることを特徴とする熱可塑性組成物。

2. Xは、前記E/X/Yコポリマーの約4～20wt%であり、Yは、前記E/X/Yコポリマーの約20～40wt%であり、前記E/X/Yコポリマーのメルトインデックスは、10分あたり少なくとも100グラムであることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

3. Xは、前記E/X/Yコポリマーの約5～15wt%であり、Yは、前記E/X/Yコポリマーの約24～35wt%であり、前記E/X/Yコポリマーのメルトインデッ

10

20

30

40

50

クスは、10分あたり少なくとも150グラムであり、Xの少なくとも70%は中和されることを特徴とする前記2.に記載の組成物。

4. Xは、メタクリル酸またはアクリル酸であることを特徴とする前記3.に記載の組成物。

5. Xの少なくとも80%が中和されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

6. E/X/Yコポリマー(ここで、Eはエチレンであり、Xは $C_3 \sim C_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yは、アルキル基が1~8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択される軟化モノマーである)を含む熱可塑性組成物であって、

a. 前記E/X/Yコポリマーは、前記E/X/Yコポリマーが高度に中和されるとき、その結果生じる中和樹脂が、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定可能であるMIを有するのに十分なほど高い、ASTM D-1238、条件Eにしたがって、190で、2160グラムの重量を用いて測定されたメルトインデックスを有し、

b. Xは、前記E/X/Yコポリマーの約2~30wt%であり、Yは、前記E/X/Yコポリマーの約17~40wt%であり、かつ、

c. Xは、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって高度に中和されることを特徴とする熱可塑性組成物。

7. (a)前記1.または6.に記載の組成物と、(b)36個よりも少ない炭素原子を有する1つ以上の脂肪族一官能性有機酸またはこれらの塩を、(a)および(b)の合計を基準として約5~50重量%と、から本質的になる熔融加工可能である熱可塑性組成物を含む組成物であって、(a)と(b)との酸全体の80%超が、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオンによって中和されることを特徴とする組成物。

8. (a)と(b)との酸全体の90%超が中和されることを特徴とする前記7.に記載の組成物。

9. (a)および(b)の酸が、(a)と(b)との酸全体の少なくとも100%を中和するのに十分な量の、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、またはアルカリ土類金属のカチオン源で中和されることを特徴とする前記7.に記載の組成物。

10. 前記1.または7.に記載の組成物を含むことを特徴とするゴルフボールのカバー。

11. 前記1.または7.に記載の組成物を含むことを特徴とする2ピースゴルフボールの芯。

12. 前記1.または7.に記載の組成物を含むことを特徴とする3ピースゴルフボールの中心部。

13. 前記1.または7.に記載の組成物を含むことを特徴とする、多層ゴルフボールの芯、マントル、または1つ以上の中間層。

14. 前記1.または7.に記載の組成物を含むことを特徴とする1ピースゴルフボール。

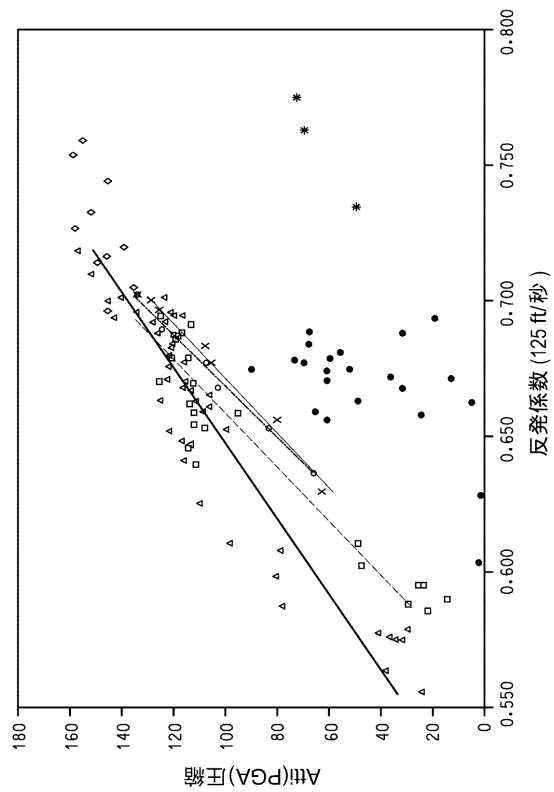
【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、ほかの樹脂と比較した場合の本発明の樹脂の成形球の特性を示す、 $At t i(PGA)$ 圧縮対反発係数(125ft/秒初速度)のプロットである。

【図1A】図1におけるプロットの見出し表である。

【図 1】



【図 1 A】

- △ イオノマー - 4 およびそのブレンド
- イオノマー - 2 およびそのブレンド
- イオノマー - 1 およびそのブレンド
- × イオノマー - 3 およびそのブレンド
- ◇ 剛性イオノマーブレンド
- SRI
- * ステアリン酸マグネシウム変性SRI
- 直線 (イオノマー - 4 およびそのブレンド)
- - - 直線 (イオノマー - 2 およびそのブレンド)
- 直線 (イオノマー - 3 およびそのブレンド)
- 直線 (イオノマー - 1 およびそのブレンド)

フロントページの続き

審査官 船岡 嘉彦

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 5 7 6 4 6 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 1 0 2 4 3 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 1 2 7 6 7 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 1 3 6 2 2 (J P , A)
国際公開第 9 8 / 0 4 6 6 7 1 (W O , A 1)
特表 2 0 0 3 - 5 1 2 4 9 5 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 1 4 1 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 8 5 5 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 8 8 5 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 23/08

C08L 33/02

C08L 33/06