

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-274115

(P2010-274115A)

(43) 公開日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 3 B 37/00 (2006.01)	A 6 3 B 37/00	L
A 6 3 B 37/04 (2006.01)	A 6 3 B 37/04	
A 6 3 B 37/12 (2006.01)	A 6 3 B 37/12	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2010-120081 (P2010-120081)	(71) 出願人	390023593
(22) 出願日	平成22年5月26日 (2010. 5. 26)		アクシュネット カンパニー
(31) 優先権主張番号	12/472, 685		ACUSHNET COMPANY
(32) 優先日	平成21年5月27日 (2009. 5. 27)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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】 脂環式イソシアネートに基づくゴルフボール用ポリ尿素カバー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた機械強度および切断/剪断耐性、さらに光安定性を有するゴルフボールカバーを実現する。

【解決手段】ポリ尿素組成物から製造されたカバー材料を具備するゴルフボール20が実現される。1バージョンでは、ゴルフボール20はポリブタジエンコア22とポリ尿素組成物から製造される被覆カバー層24とを含む。他のバージョンでは、ゴルフボール20はポリブタジエンコア22と、アイオノマー樹脂から製造された中間ケーシング層と、ポリ尿素組成物から製造された外側カバー層24とを含む。ポリ尿素組成物は、脂環式イソシアネートおよびアミン化合物の反応生成物である。ジイソシアネートは、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、およびこれらの混合物から選択される。生成されたカバー材料は、改善された耐久性、強靱性、および光安定性を含む多くの有益な特性を伴う。

【選択図】図1

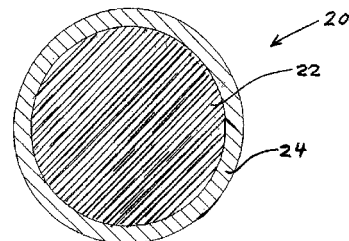


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアと、

1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、およびこれらの混合物からなるグループから選択されたイソシアネートと、アミン末端化合物と、アミン架橋剤とを有する諸成分の反応により生成されたポリ尿素カバース材料とを有するゴルフボール。

【請求項 2】

上記イソシアネートは 1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンである請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 3】

上記イソシアネートは 1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンである請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 4】

上記コアはポリブタジエンを有する請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 5】

上記硬化剤は、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン；3, 5 - ジエチル - (2, 4 - または 2, 6 -) トルエンジアミン；3, 5 - ジメチルチオ - (2, 4 - または 2, 6 -) トルエンジアミン；3, 5 - ジエチルチオ - (2, 4 - または 2, 6 -) トルエンジアミン；2, 2' - ジクロロ - 3, 3' 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン；ポリテトラメチレングリコール - ジ(p - アミノベンゾエート)；4, 4' - ビス(sec - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン；およびこれらの混合物からなるグループから選択された 1 つのアミン末端硬化剤である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 6】

上記ポリ尿素カバース材料はさらに顔料およびフィラーを含む請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 7】

上記コアの径が約 1.26 ~ 約 1.60 インチである請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 8】

上記カバースの厚さが約 0.015 ~ 約 0.090 インチである請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 9】

上記カバースの厚さが約 0.020 ~ 約 0.050 インチである請求項 7 記載のゴルフボール。

【請求項 10】

上記カバースの厚さが約 0.020 ~ 約 0.035 インチである請求項 8 記載のゴルフボール。

【請求項 11】

上記コアの表面硬度が約 30 ~ 約 65 ショア D である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 12】

上記カバースの材料硬度が約 30 ~ 約 65 ショア D である請求項 1 記載のゴルフボール。

【請求項 13】

上記カバースの材料硬度が約 35 ~ 約 55 ショア D である請求項 12 記載のゴルフボール。

【請求項 14】

コアと、

上記コアを被覆する中間ケーシング層と、

1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、およびこれらの混合物からなるグループから選択されたイソシアネートと、アミン末端化合物と、アミン架橋剤とを有する諸成分の反応により生成された

10

20

30

40

50

ポリ尿素カバー材料とを有するゴルフボール。

【請求項 15】

上記イソシアネートは 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンである請求項 14 記載のゴルフボール。

【請求項 16】

上記イソシアネートは 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンである請求項 14 記載のゴルフボール。

【請求項 17】

上記コアはポリブタジエンを有する請求項 14 記載のゴルフボール。

【請求項 18】

上記ポリ尿素カバー材料はさらに顔料およびフィラーを含む請求項 14 記載のゴルフボール。

【請求項 19】

上記中間層はアイオノマー樹脂を有する請求項 14 記載のゴルフボール。

【請求項 20】

上記中間層はアイオノマー樹脂および非アイオノマー樹脂のブレンドを有する請求項 14 記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、全般的には、ポリ尿素組成物から製造されたカバー材料を具備するゴルフボールに関する。より具体的にはポリ尿素組成物は脂環式イソシアネート、アミン末端化合物、およびアミン硬化剤の反応生成物である。生成されたカバー材料は、改良された耐久性、強靱性、および光安定性を含む多くの利点を有する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンおよびポリ尿素組成物から製造されたゴルフボールカバーは、当業界で一般的に知られている。近年、ポリウレタンおよびポリ尿素カバー材料は、「柔らかさ」および「硬さ」の所望の組み合わせをゴルフボールに付与するので、より人気が出ています。ゴルフボールカバーの「硬さ」はボールを断裂、摩耗、その他の損傷から防護する。さらに、硬いカバーのボールはクラブで打撃したときに、一般的に、より大きな速度に到達する。したがって、そのようなゴルフボールは、より長い距離だけ移動する傾向があり、ティーからのドライバーショットにとくに重要である。他方、ゴルフボールの「柔らかさ」は、クラブフェースでボールを打ったときにプレイヤーにより良好な「フィール」を与える。プレイヤーは、クラブフェースが衝突するときにボールに対するより大きな制御を感得する。柔らかさは、プレイヤーはボールにスピンを付与することが可能になり、その飛行パターンをより良好に制御できるようになり、これはアプローチショットで重要である。

【0003】

基本的には、ポリウレタン組成物はイソシアネート基 ($-N=C=O$) をヒドロキシル基 (OH) と反応させて形成されたウレタン結合を含む。ポリウレタンはポリイソシアネートを、触媒および他の添加物の存在下で、ポリアルコール (ポリオール) と反応させて製造する。ポリウレタンプレポリマーの鎖長は、それをヒドロキシル末端硬化剤化合物と反応させることにより延長される。

【0004】

ポリ尿素組成物も生成でき、これは上述のポリウレタンと区別される。一般に、ポリ尿素組成物は、イソシアネート基 ($-N=C=O$) をアミン基 (NH または NH_2) と反応させて生成された尿素結合を含む。ポリ尿素プレポリマーの鎖長は、プレポリマーをアミン硬化剤と反応させて延長される。

【0005】

ポリウレタンおよびポリ尿素のカバーのゴルフボールは特許文献に説明されている。例

10

20

30

40

50

えば、米国特許第 5, 484, 870 号 (Wu。特許文献 1) はゴルフボールカバーを成型するために適したポリ尿素組成物を開示している。ポリ尿素組成物は、少なくとも 2 つのイソシアネート官能基を具備する有機化合物とアミン硬化剤との反応生成物である。アミン基のイソシアネート基に対する分子当量比は広い範囲で変化して良い。着色剤、紫外線吸収剤、可塑剤、その他の添加物材料を組成物中に含ませて良い。米国特許第 6, 964, 621 号 (Bulpett 等。特許文献 2) はゴルフボールの構造中に使用できるポリ尿素組成物を開示している。これら組成物はポリ尿素プレポリマーと硬化剤とから準備される。' 621 特許によれば、生成されたゴルフボールは切断および剪断耐性が改善されたものとなる。

【0006】

先に検討したように、2 以上の官能基を具備するイソシアネートはポリウレタンおよびポリ尿素を製造する際に基本的な成分である。芳香族イソシアネートは、いくつかの理由から通常的に使用され、その理由には、高い反応性およびコスト上の利益が含まれる。芳香族イソシアネートの例は、これに限定されないが、トルエン 2, 4 - ジイソシアネート (TDI)、トルエン 2, 6 - ジイソシアネート (TDI)、4, 4' - メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI)、2, 4' - メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI)、ポリマー性メチレンジフェニルジイソシアネート (PMDI)、p - フェニレンジイソシアネート (PDI)、m - フェニレンジイソシアネート (PDI)、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (NDI)、ナフタレン 2, 4 - ジイソシアネート (NDI)、p - キシレンジイソシアネート (XDI)、その他を含む。芳香族イソシアネートはヒドロキシルまたはアミン化合物と反応して耐久性があり強靱で溶融点が高いポリマーを生成することができる。生成されたポリウレタンまたはポリ尿素は一般的に良好の機械強度および切断 / 剪断耐性を有する。ただし、芳香族イソシアネートを利用する際の欠点の 1 つは、ポリマー反応生成物が光安定性に乏しい傾向にあり、光、とくに紫外 (UV) 線への露出により変色しやすいことである。芳香族イソシアネートは反応物として使用されるので、いくつかの芳香族構造が反応生成物に見いだされる。UV 光線はベンゼン環のキノイデーションを起こし、黄色の変色を引き起こす。このため、UV 光安定剤が調合に加えられるが、カバーはそれでも長期の太陽光露呈により黄色の外観を呈するようになる。このため、ゴルフボールは通常では白色ペイントで塗られ、ボールの外観を防護するために透明コーティングで被覆される。

【0007】

第 2 のアプローチでは、脂肪族イソシアネートを使用してプレポリマーを形成する。脂肪族イソシアネートの例は、これに限定されないが、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、その他を含む。これら脂肪族イソシアネートは良好な光安定性を有するポリマーを実現するけれども、このようなポリマーは機械強度および切断 / 剪断耐性が小さくなる傾向にある。

【0008】

脂環式イソシアネートをポリウレタン調合に使用することも知られている。米国特許出願公開第 2007 / 0265388 号 (Argyropoulos。特許文献 3) はポリイソシアネートをポリオールと反応させて製造したポリウレタン分散系を開示している。ポリウレタンを製造するために使用される脂環式ジイソシアネートは、(i) トランス - 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、または (ii) 2 以上のシス - 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、トランス - 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、シス - 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、およびトランス - 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンのアイソマー混合物から選択される。アイソマー混合物は少なくとも約 5 重量パーセントのトランス - 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンを含む。' 388 公報は、ポリウレタン分散系が、木、布、プラスチック、金属、ガラス、繊維、医療用軟膏、自動車インテリア、皮、さらには、靴底、木またはガラスのような接着用途にも利用できることを開示している。

【0009】

米国特許出願公開第2009/0105013号(S1a g e 1等。特許文献4)は、ゴルフボールの外側層および/または内側層を形成するために硬化できるポリウレタン/ポリ尿素ハイブリッドを開示している。1実施例では、プレポリマーは、ポリカプロラク トングリコールを1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、またはこれらの組み合わせで反応させた生成物である。プレポリマーは、硬化剤としてのジエチルトルエンジアミンの1以上のアイソマーを用いて硬化されて良い。' 0 1 3 公報は、反応物質、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、および/または1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンを用いて純粋なポリ尿素組成物を合成することは開示していない。

10

【0010】

良好な機械強度および切断/剪断耐性、さらに光安定性を有するポリウレタンおよびポリ尿素のゴルフボールカバー材料が引き続き要請されている。とくに、ポリマーにそのような特性を付与するイソシアネート成分を採用することは有益であろう。この発明は、優れた機械強度および切断/剪断耐性、さらに光安定性を有するそのようなゴルフボールカバー材料を実現する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第5, 484, 870号明細書

20

【特許文献2】米国特許第6, 964, 621号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2007/0265388号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2009/0105013号明細書

【発明の開示】

【0012】

この発明は、ポリ尿素組成物から製造されたカバー材料を具備するゴルフボールを実現し、これは、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、およびこれらの混合物からなるグループから選択されたイソシアネート、アミン末端化合物、ならびにアミン硬化剤の反応生成物である。生成されたポリ尿素カバー材料は多くの利点を有し、これには、改善された耐久性、強靱性、切断/剪断耐性、および光安定性が含まれる。1つのバージョンでは、ゴルフボールはポリブタジエンコア、および、ポリ尿素組成物から製造された包囲カバーを含む。他のバージョンでは、ゴルフボールは、ポリブタジエンコア、アイオノマー樹脂から製造された中間ケーシング層、およびポリ尿素から製造されケーシング層を包囲す外側カバー層を含む。この発明に従って製造されるゴルフボールは種々の構造を有して良い。1実施例においては、コアの径は約1.26から約1.60インチであり、中間層の厚さは約0.015から約0.120インチの範囲であり、カバーの厚さはタ j y 0.020インチから約0.050インチである。

30

【0013】

この発明を特徴付ける新規な特徴は添付の特許請求の範囲に示される。ただし、この発明の好ましい実施例は、他の目的および付随的な効果とともに、添付の図面と関連する以下の詳細な説明を参照して最も良く理解される。図面は以下のとおりである。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】この発明に従って製造された、ポリウレタンカバーを具備する、単一層、ツーピースのゴルフボールの断面図である。

【図1A】この発明に従って製造された、ポリ尿素カバーを具備する、単一層、ツーピースのゴルフボールの断面図である。

【図2】この発明に従って製造された、ポリウレタンカバーを具備する、多層、スリーピースのゴルフボールの断面図である。

50

【図 2 A】この発明に従って製造された、ポリウレタンカバーを具備する、多層、スリーピースのゴルフボールの断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

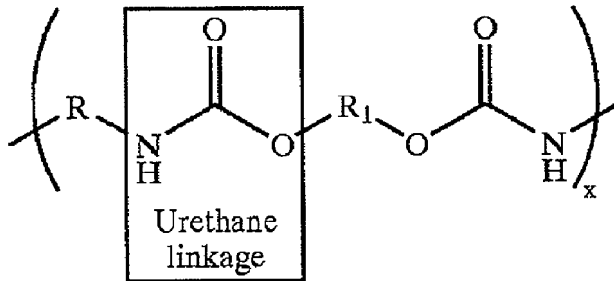
この発明は、全般的には、ポリウレタン、または、ハイブリッドポリウレタン / ポリ尿素、または、ポリ尿素、またはハイブリッドポリ尿素 / ポリウレタン組成物から製造されたカバー材料を具備するゴルフボールに関する。

【0016】

[ポリウレタン組成物]

基本的には、ポリウレタン組成物はイソシアネート基 ($-N=C=O$) をヒドロキシル基 (OH) と反応させて形成されたウレタン結合を含む。ポリウレタンはポリイソシアネートを、触媒および他の添加物の存在下で、ポリアルコール (ポリオール) と反応させて製造する。ポリウレタンプレポリマーの鎖長は、それをヒドロキシル末端硬化剤化合物と反応させることにより延長される。製造されたポリウレタンポリマーは、ソフトおよびハードセグメントの相分離に基礎を置く弾性特性を有する。ソフトセグメントはポリオールから形成され、一般的には柔軟で移動性があり、他方、ハードセグメントはイソシアネートおよび鎖延長剤から形成され、一般的には、固く、非移動性がある。ポリウレタン組成物は以下の一般式のウレタン結合を含む。

【化 1】



【0017】

[ポリウレタン / ポリ尿素ハイブリッド組成物]

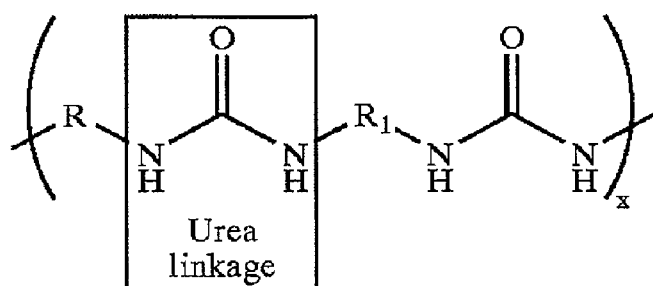
ポリウレタン / ポリ尿素ハイブリッド組成物は、ポリウレタンプレポリマーをアミン末端硬化剤を用いて鎖延長するときに製造される。プレポリマー中の任意の過剰なイソシアネート基が硬化剤中のアミン基と反応して尿素結合を形成する。すなわち、ウレタンおよび尿素結合の双方を含むポリウレタン / ポリ尿素ハイブリッドが生成される。イソシアネートは水との反応に先立ってポリオールと反応して良く、また、イソシアネートはポリオールとの反応に先立って水と反応して良い。水がイソシアネート基と反応してカルバミン酸を生成する。そして比較的不安定なカルバミン酸が分解して二酸化炭素およびアミンを形成する。アミンはつぎにイソシアネート基と反応して尿素結合を形成する。

【0018】

[ポリ尿素組成物]

一般に、ポリ尿素組成物は、イソシアネート基 ($-N=C=O$) をアミン基 (NH または NH_2) と反応させて生成された尿素結合を含む。ポリ尿素プレポリマーの鎖長は、プレポリマーをアミン硬化剤と反応させて延長される。製造されたポリ尿素は、ソフトおよびハードセグメントゆえの弾性特性を有し、これらは相互に共有結合している。ソフトな、非晶質の低融点のセグメントがポリアミンから形成され、比較的、柔軟で移動性があり、他方、ハードな、高融点のセグメントがイソシアネートおよび鎖延長剤から形成され、比較的、固く、非移動性がある。ポリ尿素組成物は以下の一般式の尿素結合を含む。

【化 2】



10

【0019】

[ポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッド組成物]

ポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッド組成物は、ポリ尿素プレポリマー（上述）をヒドロキシル末端硬化剤を用いて鎖延長するときに製造される。プレポリマー中の任意の過剰なイソシアネート基が硬化剤中のヒドロキシル基と反応してウレタン結合を形成する。すなわち、ポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッドが生成される。

【0020】

好ましい実施例においては、純粋なポリ尿素組成物が上述したように準備される。すなわち、組成物は尿素結合のみ含む。アミン末端硬化剤を反応に使用して純粋なポリ尿素組成物を製造する。ただし、上述のようにしてこの発明に従ってポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッド組成物も準備できることに留意されたい。ポリ尿素プレポリマーがヒドロキシル末端硬化剤により硬化されるならば、このようなハイブリッド組成物が製造できる。ポリ尿素プレポリマー中の任意の過剰なイソシアネートが硬化剤中のヒドロキシル基と反応してウレタン結合を形成する。製造されたポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッド組成物は尿素およびウレタン結合の双方を含む。

20

【0021】

より具体的には、ボールカバーの1つの好ましいバージョンでは、ボールカバーを構成するポリマーマトリックスがこの発明のポリ尿素組成物を100重量%含む。他のバージョンでは、ボールカバーのポリマーマトリックスがポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッドブレンドである。ブレンドは約10から約90重量%のポリ尿素組成物と約90%から約10%のポリウレタン組成物を含む。さらに他の実施例では、ボールカバーを構成するポリマーマトリックスがこの発明のポリウレタン組成物を100重量%含む。ポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッドブレンドを含むポリマーマトリックスも準備できる。ブレンドは約10から約90重量%のポリウレタン組成物と約90%から約10%のポリ尿素組成物を含んでよい。代替的には、ボールカバーは約10から約90重量%のポリ尿素組成物と約90%から約10%の他のポリマー、例えばビニル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、およびポリオレフィンのブレンドから製造して良い。

30

【0022】

[イソシアネート化合物]

先に検討したように、ポリ尿素組成物は、イソシアネート成分とアミン末端ポリマー樹脂との反応生成物である弾性材料である。当業界ではおおくのイソシアネート化合物が知られている。驚くべきことに、1, 3 - ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4 - ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、およびこれらの混合物からなるグループから選択されたイソシアネートが、この発明にとって最も好ましい特性を、生成されたポリ尿素組成物に付与することがわかった。ジイソシアネート化合物はつぎの一般的構造を有する。

40

【化 3】



1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン 1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン

10

【0023】

この発明のイソシアネート化合物はアミン末端化合物と反応して機械強度が大きく完全性が大きいポリ尿素を製造することがわかった。さらに、このイソシアネート化合物は光安定性を改善させたポリ尿素組成物を実現する。このイソシアネート化合物は、通常芳香族イソシアネート化合物を用いて製造されるポリマーに見いだされた有益な機械特性を有するポリマーを実現できる。同時に、このポリマーは良好な光安定性を有し、これは脂肪族イソシアネートを利用して製造したポリマーの特徴である。

【0024】

[アミン末端化合物]

この発明の尿素プレポリマーを形成するときに、任意の適切なアミン末端化合物をこの発明に従う上述のイソシアネート化合物と反応させて良い。そのようなアミン末端化合物は、例えば、アミン末端炭化水素、アミン末端ポリエーテル、アミン末端ポリエステル、アミン末端ポリカーボネート、アミン末端ポリカプロラクトン、およびこれらの混合物を含む。アミン末端化合物の分子量は一般的に約100から約10000の範囲である。適切なポリエーテルアミンは、これに限定されないが、メチルジエタノールアミン；ポリオキシアルキレンジアミン、例えばポリテトラメチレンエーテルジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレンジアミン、およびポリオキシプロピレンジアミン；ポリ(エチレンオキシドキャップドオキシプロピレン)エーテルジアミン；プロピレンオキシドベースドトリアミン；トリエチレングリコールジアミン；グリセリンベースドトリアミン；およびこれらの混合ブルを含む。1実施例では、プレポリマーを生成する為に用いられるポリエーテルアミンはJeffamine D2000 (Huntsman社)である。付加的なアミン末端化合物は、この発明のポリ尿素プレポリマーを形成するのに有益でもあり、この化合物は、これに限定されないが、ポリ(アクリロニトリル-コ-ブタジエン)；液体またはワックス固形形態のポリ(1,4-ブタンジオール)ビス(4-アミノベンゾエート)；線型または分岐のポリエチレンジイミン；平均分子量が約500から約30000の低または高分子量のポリエチレンジイミン；平均分子量が約200から約5000のポリ(プロピレングリコール)ビス(2-アミノプロピルエーテル)；平均分子量が約200から約2000のポリテトラヒドロフランビス(3-アミノプロピル)ターミネーテッド；およびこれらの混合物(Aldrich Co)を含む。好ましくは、アミン末端化合物はポリテトラメチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのコポリマー(Huntsman社)である。

20

30

40

【0025】

[ポリオール化合物]

ポリウレタンプレポリマーを形成するときに、任意のポリオール化合物をこの発明に従う上述のイソシアネート化合物と反応させてよい。事例のポリオールは、これに限定されないが、

ポリエーテルポリオール、ヒドロキシル末端ポリブタジエン(部分的にまたは十分に水素化された誘導体を含む)ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、およびポリカーボネートポリオールを含む。とくに好ましいものは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(「PTMEG」)、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリオキシ

50

プロピレングリコール、およびこれらの組み合わせである。炭化水素鎖は飽和または不飽和の結合を有し、置換または非置換の芳香族および環状基を有してよい。好ましくは、この発明のポリオールはPTMEGを含む。適切なポリエステルポリオールは、これに限定されない外、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブタジエンアジペートグリコール、ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール、オルト-フタレート-1,6-ヘキサンジオール、およびこれらの組み合わせを含む。炭化水素鎖は飽和または不飽和の結合を有し、置換または非置換の芳香族および環状基を有してよい。ポリカプロラクトンポリオールは、これに限定されないが、1,6-ヘキサンジオール開始ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール開始ポリカプロラクトン、トリメチロールプロパン開始ポリカプロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカプロラクトン、1,4-ブタンジオール開始ポリカプロラクトン、およびこれらの組み合わせを含む。炭化水素鎖は飽和または不飽和の結合を有し、置換または非置換の芳香族および環状基を有してよい。適切なポリカーボネートはポリフタレートカーボネートを含む。炭化水素鎖は飽和または不飽和の結合を有し、置換または非置換の芳香族および環状基を有してよい。

【0026】

[製造プロセス]

この発明のポリ尿素組成物を製造するのに採用できる2つの基本方法、a)ワンショット法、およびb)プレポリマー法がある。ワンショット法では、イソシアネート、アミン末端化合物、およびアミン末端硬化剤が1ステップで反応させられる。他方、プレポリマー法では、イソシアネートとアミン末端化合物との間で第1の反応が行われポリ尿素プレポリマーがせいぞうされ、つぎの反応がこのプレポリマーとアミン末端硬化剤との間で行われる。イソシアネートとアミン末端ポリカプロラクトンとの間の反応の結果として、ポリ尿素プレポリマー中にある程度の未反応NCO基が残る。プレポリマーは14%未満のNCO基しか含んではならない。好ましくは、プレポリマーは8.5%以下の未反応NCO基、より好ましくは2.5%から8%、最も好ましくは5.0%から8.0%の未反応NCO基しか伴わない。未反応のイソシアネート基の重量%が増大していくと、組成物の硬度も一般的に増大していく。ワンショット法またはプレポリマー法のいずれかをを用いてこの発明のポリ尿素組成物を製造できるけれども、プレポリマー法は、化学反応をより良好に制御できるのでプレポリマー法が好ましい。プレポリマー法によれば混合物がより均一になり、より一貫性のあるポリマー組成物をもたらす。ワンショット法では、非均一(よりランダム)な混合物をもたらし、製造業者に生成組成物の分子構造に対する制御をより少なくする。

【0027】

キャストイング過程において、ポリ尿素プレポリマーを単一の硬化剤または以下に説明するような硬化剤のブレンドによって鎖延長することのより、ポリ尿素組成物を製造できる。この発明の組成物は、鑄造可能な熱可塑性または熱硬化性材料の双方から選択して良い。熱可塑性ポリ尿素は、典型的には、各々2つ(またはそれ以下)の官能基を具備する、イソシアネートおよびアミン末端化合物を、1:1の理論量比で反応させて製造される。例えば、プレポリマーは、第2ジアミンで硬化されて非架橋熱可塑性組成物を製造する。他方、熱硬化性組成物は、架橋ポリマーであり、典型的にはイソシアネートおよびアミン末端化合物の反応から製造され、そこでは、各成分は2つ(またはそれより多く)の官能基を具備し、通常では1.05:1の理論量比である。例えば、プレポリマーは第1または第2のジアミンで硬化され架橋熱硬化ポリ尿素を製造する。一般的には、熱硬化性ポリ尿素組成物の方が熱可塑性ポリ尿素より準備しやすい。

【0028】

この発明のポリ尿素プレポリマーを鎖延長するのに採用できる、適切なアミン末端硬化剤は、これに限定されないが、不飽和ジアミン、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(すなわち4,4'-メチレン-ジアニンまたは"MDA")、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,2-または1,4-ビス(sec-ブチルアミノ)ベンゼン、3,5-ジエチル-(2,4-または2,6-)トルエンジアミンまたは

"DETDA"、3, 5 - ジメチルチオ - (2, 4 - または 2, 6 -) トルエンジアミン、
 3, 5 - ジエチルチオ - (2, 4 - または 2, 6 -) トルエンジアミン、3, 3' - ジ
 メチル - 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメ
 チル 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン (すなわち 4, 4' - メチレン - ビス (2 -
 エチル - 6 - メチル - ベンゼンアミノ)、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフ
 フェニルメタン (すなわち 4, 4' - メチレン - ビス (2 - クロロアニリン) または "MO
 CA")、3, 3' 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン (す
 なわち 4, 4' - メチレン - ビス (2, 6 - ジエチルアニリン))、2, 2' - ジクロ
 ロ - 3, 3' 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン (すなわ
 ち 4, 4' - メチレン - ビス (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチレンアニリン) または "MC
 DEA")、3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニル
 メタンまたは "MDEA"、3, 3' - ジクロロ - 2, 2', 6, 6' - テトラエチル -
 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - ジ
 フェニルメタン、4, 4' - メチレン - ビス (2, 3 - ジックロロアニリン) (すなわち
 2, 2', 3, 3' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンまたは "MD
 CA"、4, 4' - ビス (sec - ブチルアミノ) - ジフェニルメタン、N, N' - ジアル
 キルアミノ - ジフェニルメタン、トリメチレングリコール - ジ (p - アミノベンゾエー
 ト)、ポリエチレングリコール - ジ (p - アミノベンゾエート)、ポリテトラメチレング
 リコール - ジ (p - アミノベンゾエート)；飽和アミン、例えば、エチレンジアミン、1
 , 3 - プロピレンジアミン、2 - メチル - ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア
 ミン、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - エキサレンジアミン、イミノ
 - ビス (プロピルアミン)、イミド - ビス (プロピルアミン)、メチルイミノ - ビス (プ
 ロピルアミン) (すなわち N - (3 - アミノプロピル) - N - メチル - 1, 3 - プロパン
 ジアミン)、1, 4 - ビス (3 - アミノプロキシ) ブタン (すなわち 3, 3' - [1, 4
 - ブタンジイルビス - (オキシ) ビス] - 1 - プロパンアミン)、ジエチレングリコール
 - ビス (プロピルアミン) (すなわちジエチレングリコール - ジ (アミノプロピル) エー
 テル)、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン、1 - メチル - 2,
 6 - ジアミノ - シクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - シクロヘキサン、ポリ (オキシエチ
 レン - オキシプロピレン) ジアミン、1, 3 - または 1, 4 - ビス (メチルアミノ) - シ
 クロヘキサン、イソホロンジアミン、1, 2 - または 1, 4 - ビス (sec - ブチルアミ
 ノ) - シクロヘキサン、N, N' - ジイソプロピル - イソホロンジアミン、4, 4' - ジ
 アミノ - ジシクロヘキシルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロ
 ヘキシルメタン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、
 N, N' - ジアルキルアミノ - ジシクロヘキシルメタン、ポリオキシエチレンジアミン、
 3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタ
 ン、ポリオキシプロピルジアミン、3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジクロロ - 4, 4'
 - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、3, 3'
 , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン (すなわち、
 4, 4' - メチレン - ビス (2, 6 - ジエチルアミノシクロヘキサン))、3, 3' - ジ
 クロロ - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、2, 2' - ジクロロ - 3, 3'
 , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、(エチレン
 オキシド) - キャップドポリオキシプロプレニエーテルジアミン、2, 2', 3, 3' -
 テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ビス (sec
 - ブチルアミノ) ジシクロヘキシルメタン；トリアミン、例えば、ジエチレントリアミン
 、ジプロピレントリアミン、(プロピレンオキシド) ベースのトリアミン (すなわち、ポ
 リオキシプロピレントリアミン)、N - (2 - アミノエチル - 1, 3 - プロピレンジアミ
 ン (すなわち N₃ - アミン)、N - (アミノプロピル) エチレンジアミン、N - (アミノ
 プロピルブチレンジアミン、N - (アミノエチル) ヘキサメチレンジアミン、N - (アミ
 ノプロピル) ヘキサメチレンジアミン、トリメチロールプロパンベースのトリアミン、グ
 リセリンベースのトリアミン、(すべて飽和)；テトラアミン、例えば、N, N' - ビス

(3 - アミノプロピル) エチレンジアミン (すなわち、 N_4 アミン)、トリメチレンテトラアミン、(双方飽和)；および他のポリアミン、例えば、テトラエチレンペンタミン (飽和) を含む。鎖延長剤として使用されるアミン硬化剤は通常では環状構造を有し、低分子量である (250 以下)。

【 0029 】

先に検討したように、いくつかの場合には、ポリ尿素 / ポリウレタンハイブリッド組成物を生成することが望ましいかもしれない。そのような環境下では、ポリ尿素プレポリマーの反応に採用される硬化剤は、ヒドロキシ末端硬化剤と、アミン末端およびヒドロキシ末端硬化剤の混合物とからなるグループから選択されて良い。鎖延長剤または架橋剤はプレポリマーの鎖を延長し、その分子量を増強する。

10

【 0030 】

ヒドロキシ末端硬化剤は好ましくはつぎのグループから選択される。そのグループは、エチレングリコール；ジエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール；2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；モノイソプロパノールアミン；ジイソプロパノールアミン；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；1, 2 - ブタンジオール；1, 3 - ブタンジオール；1, 4 - ブタンジオール；2, 3 - ブタンジオール；2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタンジオール；トリメチロールプロパン；シクロヘキシルジメチルオール；トリイソプロパノール； N, N, N', N' - テトラ - (2 - ヒドロキシプロピル) - エチレンジアミン；ジエチレングリコールビス - (アミノプロピル) エーテル；1, 5 - ペンタンジオール；1, 6 - ヘキサジオール；1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) シクロヘキサン；1, 4 - シクロヘキシルジメチルオール；1, 3 - ビス - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] シクロヘキサン；1, 3 - ビス - { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エトキシ } シクロヘキサン；トリメチロールプロパン；ポリテトラメチレンエーテルグリコール、好ましくは約 250 ~ 約 3900 の分子量を持つもの；およびこれらの混合物からなる。

20

【 0031 】

当業界で知られている付加的な材料をポリ尿素組成物に付加しても良い。これら付加的な材料は、これに限定されないが、触媒、湿潤剤、発色剤、光学的光沢剤、架橋剤、二酸化チタンおよび酸化亜鉛のような白色剤、紫外線 (UV) 光吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、脱泡剤、処理助剤、表面活性剤、および他の慣用的な添加剤を含む。例えば、湿潤添加剤はより効率的に顔料を分散させるために添加して良い。抗酸化剤、安定化剤、軟化剤、内的および外的可塑剤を含む可塑剤、衝撃改質剤、発泡剤、密度調整フィラー、強化剤、および相溶化剤も当業界で知られえ散る量だけ添加しても良い。一般的に、添加剤は、所望の特性に応じて、組成物の全充用をベースにして約 1 から約 70 重量パーセントの範囲で組成物中に存在する。

30

【 0032 】

[ボール構造]

この発明のポリウレタンおよびポリ尿素カバー材料は当業界で知られている任意のタイプのボール構造に採用できる。このようなゴルフボールのデザインは、例えば、単一ピース、ツーピース、スリーピース、およびフォーピースを含む。コア、中間ケーシング、およびカバーは単一または複数層構造であってよい。図 1 を参照すると、ソリッドコア (22) およびこの発明のポリウレタンカバー (24) を具備する多層 (ツーピース) のゴルフボール (20) が示される。図 1 A は、他のバージョンの多層 (ツーピース) のゴルフボール (20 a) を示し、これはソリッドコア (22 a) およびポリウレタンカバー (24 a) を具備する。図 1 および図 1 A において、カバー材料 (24、24 a) はコアセグメント (22、22 a) をそれぞれ包囲してカプセル化する。図 2 および図 2 A において、多層 (スリーピース) のゴルフボール (30、30 a) が示される。図 2 において、ボール (30) はソリッドコア (32)、中間層 (32)、およびポリウレタンカバー (3

40

50

6)を有する。他方、図2Aにおいて、ボール(30a)はポリ尿素カバー(34)を伴って製造される。図2Aのボール(30a)はソリッドコア(32a)およびアイオノマーじゅしんで製造された包囲用中間ケーシング層(34a)を含む。

【0033】

[コアセグメント]

ゴルフボールのコアは、ソリッド、準ソリッド、流体充填、または空洞であってよく、コアは単一ピースまたは複数ピース構造であって良い。図1~2Aに示されるように、コア(22、22a、32、および32a)はソリッド構造である。当業界で知られている素樹の材料をコアの製造に採用して良く、この材料は、熱硬化性組成物、例えばゴム、スチレンブタジエン、ポリブタジエン、イソプレン、ポリイソプレン、トランスイソプレン；熱可塑性組成物、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミドまたはポリエステル；および熱可塑性および熱硬化性ポリウレタンおよびポリ尿素エラストマーを含む。1実施例において、コアは天然または合成ゴム組成物、例えばポリブタジエンから製造される単一ピースである。より具体的にはソリッドコア用の材料は典型的にはベースゴム、フィラー、開始剤、および架橋剤を含む組成物から製造される。ベースゴムは、通常、天然または合成ゴム、例えばポリブタジエンゴムである。1実施例において、ベースゴムは少なくとも40%のcis-構造を伴う1,4-ポリブタジエンである。ポリブタジエンは他のエラストマー例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、および/または他のポリブタジエンとブレンドして良い。コアに採用できる他の適切なゴムはトランス-ポリブタジエンである。このポリブタジエンアイソマーは、成型サイクルにおいて、ポリブタジエンのcis-アイソマーをtrans-アイソマーに変換することにより製造される。ソフトおよびファースト剤、例えば、ペンタクロロチオフェノール(PCTP)またはZnPCTPをポリブタジエンにブレンドして良い。これら化合物はcis-to-trans触媒としても働き、ポリブタジエン中のcis-1,4結合をtrans結合に変換可能である。先に説明したフィラー材料は、比重、密度、硬度、重量、弾性、弾力性、圧縮、その他の特性を修正するためにコア組成物中に添加できる。所望の場合には複数ピースのコア(図示しない)を構築することに留意されたい。すなわち、2以上のコアの部分またはピースがあってもよい。内側のコア部分は第1のベースゴム材料から製造されて良く、内側のコア部分を包囲する外側のコア部分が第2のベースゴム材料から製造されて良い。それぞれのコアピースは上述した同一または異なるゴム材料から製造されて良い。架橋剤およびフィラーを各コアピースを構築するゴム材料に添加して良い。

【0034】

[中間層]

図2および2Aを参照すると、ゴルフボール(30、30a)は中間またはケーシング層(34、34a)を含んで良く、これは内側のコア(32、32a)および外側のカバー(36、36a)の間に位置づけられる。横たわった中間層(34、34a)はコア(32、32a)を囲んで包み込む。中間層は、当業界で知られている任意に適切な材料で製造されて良く、これは熱可塑性および熱硬化性材料を含む。中間コア層を製造するのに適した熱可塑性材料は、これに限定されないが、部分的に、および十分に中和されたアイオノマー、アイオノマーおよびポリアミドのグラフトコポリマー、および以下の非アイオノマーポリマー、そのホモポリマーおよびコポリマー、ならびに、少なくとも1つのグラフト化またはコポリマー化された官能基、例えば、無水マレイン酸、アミン、エポキシ、イソシアネート、ヒドロキシル、スフホネート、ホスホネート等と適合性があるそれらの誘導体を含み、非アイオノマーポリマーは、ポリエステル；ポリアミド；ポリアミド-エーテルおよびポリアミド-エステル；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；フルオロポリマー；非アイオノマー性酸ポリマー、例えばE/Y-およびE/X/Y-タイプのコポリマー、ただし、Eはオレフィン(例えばエチレン)であり、Yはカルボン酸であり、かつ、Xは軟化コモノマー、例えば、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、およびアルキルアクリレート；メタローセン触媒ポリマー；ポリスチレン；ポリプロピレンおよびポリエチレン；ポリビニルクロライドおよびグラフト化ポリ

ビニルクロライド；ポリビニルアセテート；ポリカーボネート／アクリロニトリル－ブタジエンスチレンブレンド、ポリカーボネート／ポリウレタンブレンド、およびポリカーボネート／ポリエステルブレンドを含むポリカーボネート；ポリビニルアルコール；ポリエーテル；ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、；および上述の熱可塑性ポリマーの任意の２つ以上の混合物を含む。中間コア層を形成するのに適した商業的に入手可能な熱可塑性材料の例は、これに限定されないが、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；Surllyn（商標）アイオノマー樹脂、Hytrell（商標）熱可塑性ポリエステルエラストマー、DuPont HPF1000およびHPG2000の商標の下で販売されているアイオノマー材料であって、すべてE. I. DuPont社から商業的に入手可能なもの；ExxonMobil Chemical社から商業敵意入手可能な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；A. Schulman Incから商業的に入手可能なClarixアイオノマー樹脂；BASF社から商業的に入手可能なElastollan（商標）ポリウレタンブレンドベースの熱可塑性エラストマー；およびSABIC Innovative Plastics社から商業的に入手可能なXylex（商標）ポリカーボネート／ポリエステルブレンドを含む。先に説明したフィラーが中間層組成物に添加されて比重、密度、硬度、重量、弾性率、弾力性、圧縮、その他の特性を修正して良い。

10

20

【0035】

アイオノマー性樹脂は非イオン性熱可塑性樹脂でブレンドしてよい。適切な非イオン性熱可塑性樹脂は、これに限定されないが、ポリウレタン、ポリ－エーテル－エステル、ポリ－アミド－エーテル、ポリ－エーテル－尿素、熱可塑性ポリエーテルブロックアミド（例えば、Arkema Incから商業的に入手可能なPebax（商標）ブロックコポリマー）、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、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレンコポリマー、ポリエチレン－（メタクリレート）アクリレート、ポリエチレン－（メタクリル酸）アクリル酸、無水マレイン酸グラフト化により官能化されたポリマー、E. I. DuPont社から商業的に入手可能なFusabond（商標）官能化ポリマー、エポキシ化により官能化されたポリマー、エラストマー（例えばエチレンプロピレンジエンモノマーゴム、メタローセン触媒ポリオレフィン）、および熱可塑性エラストマーの粉碎粉末を含む。

30

【0036】

この発明に従って製造されたゴルフボールのサイズは任意でよいけれども、USGAは競技用ゴルフボールの直径が少なくとも1.68インチで、重量が1.62オンス以下であることを要求する。USGA競技以外のプレイでは、ゴルフボールの径はより小さくても、重量がより重くても良い。好ましくは、ゴルフボールの径は約1.68～約1.80インチの範囲である。コアの径は一般に約1.26～約1.60インチの範囲である。1実施例において、単一ピースコアの径は約1.57インチである。コアの硬度はボールの所望の特性に応じて変化する。一般に、コアの硬度は約30～約65ショアDの範囲であり、より好ましくは、約35～約60ショアDの範囲である。コア部分の圧縮は一般的に約70～約110の範囲であり、より好ましくは約80～約100の範囲である。図1～2Aに示すように、コアセグメントは一般的にボールの実質的な部分を構成し、例えば、コアはボール構造中の少なくとも95%またはそれ以上を構成して良い。

40

【0037】

図2および図2Aはそれぞれ中間ケーシング層（34、34a）を具備するゴルフボールを示しており、種々の材料を採用できるので、中間層の厚さの範囲は変化して良い。ただし、一般的には、中間層の厚さは約0.015～約0.120インチの範囲であり、好ましくは約0.020～約0.060インチの範囲である。内側コアおよび外側カバーの間に複数の中間層が配置されて良い。好ましくは、コアおよびすべての中間層の全体の径

50

は、完成したボールの全体の径の約 90 パーセント～約 98 パーセントである。図 1 および 2 に示し、また上述したように、カバー材料 (24、36) はこの発明のポリウレタン組成物から製造される。図 1 A および 2 A においては、カバー材料 (24a、36a) はこの発明のポリ尿素組成物から製造される。ポリウレタンおよびポリ尿素のカバーを用いれば、良好な機械強度および耐久性が、プレイ性能特性とともにボールに付与される。カバー層の厚さは変えることができるが、一般的には約 0.015～約 0.090 インチの範囲であり、好ましくは約 0.020～約 0.050 インチであり、より好ましくは約 0.020～約 0.035 インチである。

【0038】

この発明のゴルフボールは同一または異なる硬度値の層を含んでよい。表面硬度および材料硬度はボールデザインおよび構造において考慮される重要な特性である。表面硬度および材料硬度を測定するテスト方法は以下にさらに説明される。ゴルフボールの種々の層に渡って均一な硬度が採用されても良く、また各層を横切って硬度勾配があってもよい。例えば、コアの硬度は変化しても良いが、一般的には約 30～約 65 ショア D の範囲であり、より好ましくは約 35～約 60 ショア D の範囲である。この発明の中間層の硬度もボールの個別の構造に左右されて変化して良い。1 実施例において、中間層の硬度は約 30～約 75 ショア D である。コアおよび中間層と同様に、カバーの硬度も変化して良いけれども、一般的にそれは約 30～65 ショア D の範囲である。いくつかの例では、コアは中間層よりも柔らかくなるように企図される。例えば、コアの硬度が約 40～約 55 ショア D の範囲であって良く、中間層の硬度が約 60～75 ショア D の範囲であって良い。さらに、いくつかの例では、外側カバー層が中間層よりも柔らかくなるように企図される。それゆえ、中間層の硬度が約 60～約 75 ショア D の範囲であり、カバー材料に硬度が約 20～約 55 ショア D の範囲である。

【0039】

この発明のゴルフボールは当業界で知られている任意の適切な技術を採用して構築されて良い。これらの方法は、一般的には、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 (LIM)、キャストイング、真空形成、粉末コーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディッピング、スプレー、その他を含む。

【0040】

より具体的には、ゴルフボールのコアは圧縮成型または射出成型を用いて形成されて良い。上述のように、適切なコア材料は、例えばゴム、スチレンブタジエン、ポリブタジエン、イソプレン、ポリイソプレン、トランス-イソプレンのような熱硬化性材料や、例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミドまたはポリエステルのような熱可塑性材料を含む。中間層も、例えば、後退可能ピン射出成型または圧縮成型のような既知の方法を採用して製造して良い。中間層は上述のように商業的に入手可能なアイオノマー樹脂から製造して良い。

【0041】

この中間ケーシング層は反応性射出成型または鋳造プロセスを採用してカバー材料により被覆される。鋳造プロセスにおいては、ポリ尿素混合物が上側成型部材のキャビティに注入される。この第 1 の成型反対は半球構造を伴う。つぎに、対応する下側成型部材のキャビティがポリ尿素混合物で満たされる。この第 2 の成型半体も半球構造を伴う。キャビティは典型的には予め加熱されてある。ボールカップはゴルフボール (コアおよび上側に配されているケーシング層) を真空により保持する。第 1 の成型半体中のポリ尿素混合物が準ゲルまたはゲル状態に至ったのち、圧力が除去され、ゴルフボールが下降されて、ポリ尿素混合物を含有する上側成型半体中に移動させられる。つぎに、第 1 の成型半体が反転されて、ポリ尿素混合物を含有する第 2 の成型半体と係合され、このポリ尿素混合物も準ゲル状態またはゲル状態に至っている。係合された成型部材中のポリ尿素混合物はゴルフボールカバーを形成する。ポリ尿素混合物およびゴルフボールセンタを含有する係合した第 1 および第 2 の成型半体はそのつぎに加熱されて混合物が硬化し、硬くなるようにし

てよい。つぎに、ゴルフボールが成型金型から取り外される。ボールは必要であれば加熱または冷却してよい。

【 0 0 4 2 】

この発明のポリウレタンおよびポリ尿素組成物はゴルフボールカバーに多くの有益な特性および特徴を付与する。とくに、このカバー材料は良好な機械強度および切断／剪断耐性ならびに光安定性を有する。このポリウレタンおよびポリ尿素はゴルフボールの天候耐性を増強するのに役立つ。この発明のゴルフボールは黄色化および変色に対する大きな耐性を示し、ポリウレタンおよびポリ尿素カバー材料を用いずに構築したゴルフボールと全く異なることがわかる。

【 0 0 4 3 】

ここに説明され図示されたポリ尿素カバーを具備するゴルフボールはこの発明の単に現存の好ましい実施例を示すにすぎないことに留意されたい。この発明の趣旨および範囲を逸脱することなく、種々の変更や他の実施例を当業者が想到できることを理解されたい。すべてのそのような実施例は添付の特許請求の範囲によりカバーされることに留意されたい。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 4 】

20、20a、30、30a ゴルフボール
22、22a、32、32a ソリッドコア
24、24a、36、36a カバー層
34、34a 中間ケーシング層

【 図 1 】

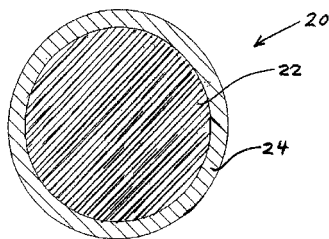


FIG. 1

【 図 2 】

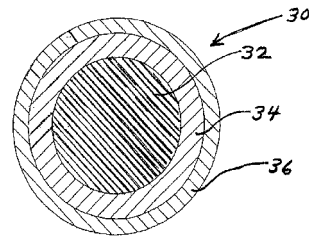


FIG. 2

【 図 2 A 】

【 図 1 A 】

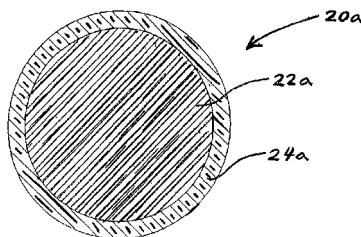


FIG. 1A

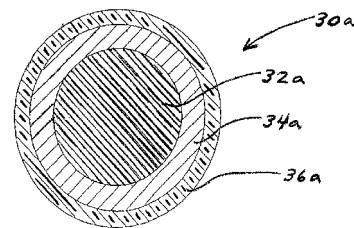


FIG. 2A

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル マイケルウィッチ

アメリカ合衆国、02048 マサチューセッツ州、マンスフィールド、ハイ ストリート 23
、#3

(72)発明者 ショーン リッチ

アメリカ合衆国、02745 マサチューセッツ州、ニュー ベッドフォード、ダットン ストリ
ート 1026

(72)発明者 ブライアン コモ

アメリカ合衆国、02779 マサチューセッツ州、パークレイ、メーブル ドライブ 1

【 外国語明細書 】

POLYUREA COVERS FOR GOLF BALLS BASED ON CYCLOALIPHATIC ISOCYANATES

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

[0001] The present invention relates generally to a golf ball having a cover material made from a polyurea composition. More particularly, the polyurea composition is the reaction product of a cycloaliphatic isocyanate, amine-terminated compound, and amine curing agent. The resulting cover material has many advantages including improved durability, toughness, and light-stability.

Brief Review of the Related Art

[0002] Golf ball covers made from polyurethane and polyurea compositions are generally known in the industry. In recent years, polyurethane and polyurea cover materials have become more popular, because they provide the golf balls with a desirable combination of “hardness” and “softness.” The “hardness” of the golf ball cover protects the ball from being cut, abraded, and otherwise damaged. In addition, hard-covered golf balls generally reach a higher velocity when struck by a club. As a result, such golf balls tend to travel a greater distance, which is particularly important for driver shots off the tee. Meanwhile, the “softness” of the golf ball provides the player with a better “feel” when he/she strikes the ball with the club face. The player senses more control over the ball as the club face makes impact. The softness allows players to place a spin on the ball and better control its flight pattern, which is particularly important for approach shots.

[0003] Basically, polyurethane compositions contain urethane linkages formed by reacting an isocyanate group (-N=C=O) with a hydroxyl group (OH). Polyurethanes are produced by the reaction of a polyisocyanate with a polyalcohol (polyol) in the presence of a catalyst and other additives. The chain length of the polyurethane prepolymer is extended by reacting it with a hydroxyl-terminated curing agent compound.

[0004] Polyurea compositions, which are distinct from the above-described polyurethanes, also can be formed. In general, polyurea compositions contain urea linkages formed by reacting an isocyanate group (-N=C=O) with an amine group (NH or NH_2). The chain length of the polyurea prepolymer is extended by reacting the prepolymer with an amine curing agent.

[0005] Polyurethane and polyurea covered golf balls are described in the patent literature. For example, Wu, U.S. Patent 5,484,870 discloses a polyurea composition suitable for molding golf ball covers. The polyurea composition is the reaction product of an organic compound having at least two isocyanate functional groups and an amine curing agent. The mole equivalent ratio of amine groups to isocyanate groups may vary over a wide range. Additional materials such as colorants, ultraviolet light absorbers, plasticizers, and the like may be included in the compositions. Bulpett et al., U.S. Patent 6,964,621 also discloses polyurea compositions that can be used in the construction of golf balls. The compositions are prepared from a polyurea prepolymer and a curing agent. According to the '621 Patent, the resulting golf ball has improved cut and shear-resistance.

[0006] As discussed above, isocyanates with two or more functional groups are essential components in producing polyurethane and polyurea polymers. Aromatic isocyanates are normally used for several reasons including their high reactivity and cost benefits. Examples of aromatic isocyanates include, but are not limited to, toluene 2,4-diisocyanate (TDI), toluene 2,6-diisocyanate (TDI), 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), 2,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), polymeric methylene diphenyl diisocyanate (PMDI), p-phenylene diisocyanate (PDI), m-phenylene diisocyanate (PDI), naphthalene 1,5-diisocyanate (NDI),

naphthalene 2,4-diisocyanate (NDI), p-xylene diisocyanate (XDI), and the like. The aromatic isocyanates are able to react with the hydroxyl or amine compound and form a durable and tough polymer having a high melting point. The resulting polyurethane or polyurea generally has good mechanical strength and cut/shear resistance. However, one disadvantage with using aromatic isocyanates is the polymeric reaction product tends to have poor light stability and may discolor upon exposure to light, particularly ultraviolet (UV) light. Because aromatic isocyanates are used as a reactant, some aromatic structures may be found in the reaction product. UV light rays can cause quinoidation of the benzene rings resulting in yellow discoloration. Hence, UV light stabilizers are commonly added to the formulation, but the covers may still develop a yellowish appearance over prolonged exposure to sunlight. Thus, golf balls are normally painted with a white paint and then covered with a transparent coating to protect the ball's appearance.

[0007] In a second approach, aliphatic isocyanates are used to form the prepolymer. Examples of aliphatic isocyanates include, but are not limited to, isophorone diisocyanate (IPDI), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), and the like. These aliphatic isocyanates can provide polymers having good light stability but such polymers tend to have decreased mechanical strength and cut/shear-resistance.

[0008] It also is known to use cycloaliphatic isocyanates to prepare polyurethane formulations. Argyropoulos, US Patent Application Publication 2007/0265388 discloses polyurethane dispersions produced from the reaction of a polyisocyanate with a polyol. The cycloaliphatic diisocyanates used to produce the polyurethane are selected from: (i) trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane or (ii) an isomeric mixture of two or more of cis-1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, trans-1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, cis-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane and trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane. The isomeric mixture contains at least about 5 weight percent of the trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane. The '388 Publication discloses that the polyurethane dispersion can be used for coating various materials including wood, textiles, plastics, metal, glass, fibers, medical

applications, automotive interiors, and leather as well as for adhesive applications such as shoe soles, wood and glass.

[0009] Slagel et al., US Patent Application Publication 2009/0105013 discloses a polyurethane/polyurea hybrid composition that can be cured to form the outer layer and/or inner layer of a golf ball. In one embodiment, the prepolymer is the reaction product of polycaprolactone glycol with 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane or a combination thereof. The prepolymer may be cured using one or more isomers of diethyltoluene diamine as the curing agent. The '013 Publication does not disclose synthesizing a pure polyurea composition using the reactants, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane and/or 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.

[0010] There is a continuing need for polyurethane and polyurea golf ball cover materials having good mechanical strength and cut/shear-resistance as well as light-stability. Particularly, it would be advantageous to use isocyanate components that could provide the polymers with such properties. The present invention provides such golf ball cover materials having high mechanical strength, cut/shear-resistance, and light-stability.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0011] The present invention provides a golf ball having a cover material made from a polyurea composition, which is the reaction product of an isocyanate selected from the group consisting of 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; cis-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; and mixtures thereof; an amine-terminated compound; and amine curing agent. The resulting polyurea cover material has many advantages including improved durability, toughness, cut/shear-resistance, and light-stability. In one version, the golf ball includes a polybutadiene core and surrounding cover layer made of the polyurea composition. In another version, the golf ball includes a polybutadiene core, an intermediate casing layer made of an ionomer resin, and an outer cover layer made of the polyurea composition that surrounds the casing layer. Golf balls made in

accordance with this invention may have various constructions. In one embodiment, the core has a diameter of about 1.26 to about 1.60 inches, the intermediate layer has a thickness in the range of about 0.015 to about 0.120 inches, and the cover has a thickness of about 0.020 inches to about 0.050 inches.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0012] The novel features that are characteristic of the present invention are set forth in the appended claims. However, the preferred embodiments of the invention, together with further objects and attendant advantages, are best understood by reference to the following detailed description in connection with the accompanying drawings in which:

[0013] **FIG. 1** is a cross-sectional view of a single layered, two-piece golf ball having a polyurethane cover made in accordance with the present invention;

[0014] **FIG. 1A** is a cross-sectional view of a single layered, two-piece golf ball having a polyurea cover made in accordance with the present invention;

[0015] **FIG. 2** is a cross-sectional view of a multi-layered, three-piece golf ball having a polyurethane cover made in accordance with the present invention; and

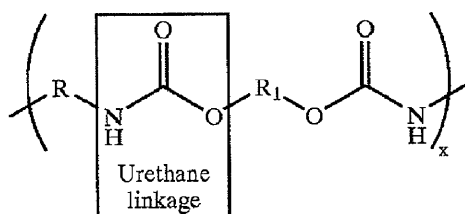
[0016] **FIG. 2A** is a cross-sectional view of a multi-layered, three-piece golf ball having a polyurethane cover made in accordance with the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0017] The present invention relates generally to golf balls having a cover material made from a polyurethane, or a hybrid polyurethane / polyurea, or a polyurea, or a hybrid polyurea / polyurethane composition.

Polyurethane Compositions

[0018] In general, polyurethane compositions contain urethane linkages that are formed by reacting an isocyanate group (-N=C=O) with a hydroxyl group (OH). Commercial polyurethanes are produced by the reaction of a polyisocyanate with a polyalcohol (polyol) in the presence of a catalyst and other additives. The chain length of the polyurethane prepolymer is extended by reacting it with a hydroxyl-terminated curing agent. The resulting polyurethane polymer has elastomeric properties based on phase separation of its soft and hard segments. The soft segments, which are formed from the polyols, are generally flexible and mobile, while the hard segments, which are formed from the isocyanate and chain extenders, are generally stiff and immobile. The polyurethane composition contains urethane linkages having the following general structure:



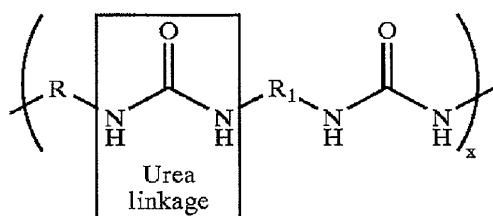
[0019] Polyurethane / Polyurea Hybrid Compositions

[0020] A polyurethane / polyurea hybrid composition is produced when the polyurethane prepolymer is chain-extended using an amine-terminated curing agent. Any excess isocyanate groups in the prepolymer will react with the amine groups in the curing agent and create urea linkages. That is, a polyurethane / polyurea hybrid containing both urethane and urea linkages is produced. A polyurethane / polyurea hybrid composition also can be produced when water is reacted with the isocyanate. The isocyanate can be reacted with the polyol prior to reaction with

the water, or the isocyanate can be reacted with the water prior to reaction with the polyol. The water reacts with the isocyanate group to produce carbamic acid. In turn, the relatively unstable carbamic acid decomposes to form carbon dioxide and an amine. The amine then reacts with an isocyanate group to produce a urea linkage.

[0021] Polyurea Compositions

[0022] In general, polyurea compositions contain urea linkages formed by reacting an isocyanate group ($-N=C=O$) with an amine group (NH or NH_2). The chain length of the polyurea prepolymer is extended by reacting the prepolymer with an amine curing agent. The resulting polyurea has elastomeric properties, because of its “hard” and “soft” segments, which are covalently bonded together. The soft, amorphous, low-melting point segments, which are formed from the polyamines, are relatively flexible and mobile, while the hard, high-melting point segments, which are formed from the isocyanate and chain extenders, are relatively stiff and immobile. The phase separation of the hard and soft segments provides the polyurea with its elastomeric resiliency. The polyurea composition contains urea linkages having the following general structure:



[0024] Polyurea / Polyurethane Hybrid Compositions

[0025] A polyurea / polyurethane hybrid composition is produced when the polyurea prepolymer (as described above) is chain-extended using a hydroxyl-terminated curing agent. Any excess isocyanate groups in the prepolymer will react with the hydroxyl groups in the

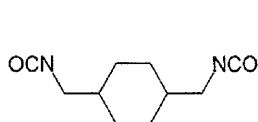
curing agent and create urethane linkages. That is, a polyurea / polyurethane hybrid composition is produced.

[0026] In a preferred embodiment, a pure polyurea composition, as described above, is prepared. That is, the composition contains only urea linkages. An amine-terminated curing agent is used in the reaction to produce the pure polyurea composition. However, it should be understood that a polyurea / polyurethane hybrid composition also may be prepared in accordance with this invention as discussed above. Such a hybrid composition can be formed if the polyurea prepolymer is cured with a hydroxyl-terminated curing agent. Any excess isocyanate in the polyurea prepolymer reacts with the hydroxyl groups in the curing agent and forms urethane linkages. The resulting polyurea / polyurethane hybrid composition contains both urea and urethane linkages.

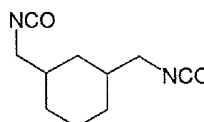
[0027] More particularly, in one preferred version of the ball covering, the polymer matrix constituting the ball covering consists of 100% by weight of the polyurea composition of this invention. In another version, the polymer matrix of the ball covering is a polyurea / polyurethane hybrid blend. The blend contains about 10 to about 90% by weight of the polyurea composition and about 90% to about 10% of a polyurethane composition. In yet another embodiment, the polymer matrix of the ball covering consists of 100% by weight of the polyurethane composition of this invention. A polymer matrix containing a polyurea / polyurethane hybrid blend also can be prepared. The blend may contain about 10 to about 90% by weight of the polyurethane composition and about 90% to about 10% of a polyurea composition. Alternatively, the ball covering may be made of a blend of about 10 to about 90% by weight of the polyurea composition and about 90% to about 10% of another polymer such as vinyl resins, polyesters, polyamides, and polyolefins.

[0028] Isocyanate Compounds

[0029] As discussed above, a polyurea compositions is an elastomeric material that is the reaction product of an isocyanate component and amine-terminated polymer resin. There are many isocyanate compounds known in the art. Surprisingly, it has been found that isocyanate compound selected from the group consisting of 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; and mixtures thereof provides the resulting polyurea composition with the most desirable properties for purposes of this invention. The diisocyanate compounds have the following generic structures:



[0030] 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane



1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane

[0031] It has been found that the isocyanate compounds of this invention can be reacted with amine-terminated compounds to produce polyureas having high mechanical strength and integrity. Moreover, the isocyanate compounds provide polyurea compositions having improved light stability. The isocyanate compounds are able to provide polymers having advantageous mechanical properties that are found in polymers normally produced using aromatic isocyanate compounds. At the same time, the polymers have good light-stability properties which are characteristic of polymers produced using aliphatic isocyanates.

[0032] Amine-Terminated Compounds

[0033] When forming a polyurea prepolymer per this invention, any suitable amine-terminated compound may be reacted with the above-described isocyanate compounds in accordance with this invention. Such amine-terminated compounds include, for example, amine-terminated

hydrocarbons, amine-terminated polyethers, amine-terminated polyesters, amine-terminated polycarbonates, amine-terminated polycaprolactones, and mixtures thereof. The molecular weight of the amine-terminated compound is generally in the range of about 100 to about 10,000. Suitable polyether amines include, but are not limited to, methyldiethanolamine; polyoxyalkylenediamines such as, polytetramethylene ether diamines, polyoxypropylenetriamine, polyoxyethylene diamines, and polyoxypropylene diamines; poly(ethylene oxide capped oxypropylene) ether diamines; propylene oxide-based triamines; triethyleneglycoldiamines; glycerin-based triamines; and mixtures thereof. In one embodiment, the polyether amine used to form the prepolymer is Jeffamine D2000 (Huntsman Corp.). Additional amine-terminated compounds also may be useful in forming the polyurea prepolymers of the present invention including, but not limited to, poly(acrylonitrile-co-butadiene); poly(1,4-butanediol) bis(4-aminobenzoate) in liquid or waxy solid form; linear and branched polyethylene imine; low and high molecular weight polyethylene imine having an average molecular weight of about 500 to about 30,000; poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether) having an average molecular weight of about 200 to about 5,000; polytetrahydrofuran bis (3-aminopropyl) terminated having an average molecular weight of about 200 to about 2000; and mixtures thereof (Aldrich Co.). Preferably, the amine-terminated compound is a copolymer of polytetramethylene oxide and polypropylene oxide (Huntsman Corp.)

[0034] Polyol Compounds

[0035] When forming a polyurethane prepolymer, any suitable polyol compound may be reacted with the above-described isocyanate compounds in accordance with this invention. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxyl-terminated polybutadiene (including partially/fully hydrogenated derivatives), polyester polyols, polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols. Particularly preferred are polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds and substituted or

unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present invention includes PTMEG. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyethylene propylene adipate glycol, ortho-phthalate-1,6-hexanediol, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycaprolactone polyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene glycol-initiated polycaprolactone, trimethylol propane-initiated polycaprolactone, neopentyl glycol-initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, and combinations thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycarbonates include polyphthalate carbonate. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

[0036] *Manufacturing Processes*

[0037] There are two basic techniques that can be used to make the polyurea compositions of this invention: a) one-shot technique, and b) prepolymer technique. In the one-shot technique, the isocyanate, amine-terminated compound, and amine-terminated curing agent are reacted in one step. Meanwhile, the prepolymer technique involves a first reaction between the isocyanate and amine-terminated compound to produce a polyurea prepolymer, and a subsequent reaction between the prepolymer and amine-terminated curing agent. As a result of the reaction between the isocyanate and amine-terminated compound, there will be some unreacted NCO groups in the polyurea prepolymer. The prepolymer should have less than 14% unreacted NCO groups. Preferably, the prepolymer has no greater than 8.5% unreacted NCO groups, more preferably from 2.5% to 8%, and most preferably from 5.0% to 8.0% unreacted NCO groups. As the weight percent of unreacted isocyanate groups increases, the hardness of the composition also generally increases. Either the one-shot or prepolymer method may be employed to produce the polyurea compositions of the invention; however, the prepolymer technique is preferred because it provides better control of the chemical reaction. The prepolymer method provides a more

homogeneous mixture resulting in a more consistent polymer composition. The one-shot method results in a mixture that is inhomogeneous (more random) and affords the manufacturer less control over the molecular structure of the resultant composition.

[0038] In the casting process, the polyurea composition can be formed by chain-extending the polyurea prepolymer with a single curing agent or blend of curing agents as described further below. The compositions of the present invention may be selected from among both castable thermoplastic and thermoset materials. Thermoplastic polyurea compositions are typically formed by reacting the isocyanate and amine-terminated compound, each having two (or less) functional groups, at a 1:1 stoichiometric ratio. For example, a prepolymer may be cured with a secondary diamine to make the non-cross-linked thermoplastic composition. Thermoset compositions, on the other hand, are cross-linked polymers and are typically produced from the reaction of an isocyanate and amine-terminated compound, wherein each component has two (or greater) functional groups, at normally a 1.05:1 stoichiometric ratio. For example, a prepolymer may be cured with a primary or secondary diamine to make the cross-linked thermoset polyureas. In general, thermoset polyurea compositions are easier to prepare than thermoplastic polyureas.

[0039] Suitable amine curing agents that can be used in chain-extending the polyurea prepolymer of this invention include, but are not limited to, unsaturated diamines such as 4,4'-diamino-diphenylmethane (i.e., 4,4'-methylene-dianiline or "MDA"), m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, 1,2- or 1,4-bis(sec-butylamino)benzene, 3,5-diethyl-(2,4- or 2,6-)toluenediamine or "DETDA", 3,5-dimethylthio-(2,4- or 2,6-)toluenediamine, 3,5-diethylthio-(2,4- or 2,6-)toluenediamine, 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane, 3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane (i.e., 4,4'-methylene-bis(2-ethyl-6-methyl-benzeneamine)), 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane (i.e., 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) or "MOCA"), 3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane (i.e., 4,4'-methylene-bis(2,6-diethylaniline), 2,2'-dichloro-3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane (i.e., 4,4'-methylene-bis(3-chloro-2,6-diethylaniline) or "MCDEA"), 3,3'-

diethyl-5,5'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, or "MDEA"), 3,3'-dichloro-2,2',6,6'-tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane, 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, 4,4'-methylene-bis(2,3-dichloroaniline) (i.e., 2,2',3,3'-tetrachloro-4,4'-diamino-diphenylmethane or "MDCA"), 4,4'-bis(sec-butylamino)-diphenylmethane, N,N'-dialkylamino-diphenylmethane, trimethyleneglycol-di(p-aminobenzoate), polyethyleneglycol-di(p-aminobenzoate), polytetramethyleneglycol-di(p-aminobenzoate); saturated diamines such as ethylene diamine, 1,3-propylene diamine, 2-methyl-pentamethylene diamine, hexamethylene diamine, 2,2,4- and 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diamine, imino-bis(propylamine), imido-bis(propylamine), methylimino-bis(propylamine) (i.e., N-(3-aminopropyl)-N-methyl-1,3-propanediamine), 1,4-bis(3-aminopropoxy)butane (i.e., 3,3'-[1,4-butanediylbis-(oxy)bis]-1-propanamine), diethyleneglycol-bis(propylamine) (i.e., diethyleneglycol-di(aminopropyl)ether), 4,7,10-trioxatridecane-1,13-diamine, 1-methyl-2,6-diamino-cyclohexane, 1,4-diamino-cyclohexane, poly(oxyethylene-oxypropylene) diamines, 1,3- or 1,4-bis(methylamino)-cyclohexane, isophorone diamine, 1,2- or 1,4-bis(sec-butylamino)-cyclohexane, N,N'-diisopropyl-isophorone diamine, 4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, N,N'-dialkylamino-dicyclohexylmethane, polyoxyethylene diamines, 3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, polyoxypropylene diamines, 3,3'-diethyl-5,5'-dichloro-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, polytetramethylene ether diamines, 3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane (i.e., 4,4'-methylene-bis(2,6-diethylaminocyclohexane)), 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, 2,2'-dichloro-3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, (ethylene oxide)-capped polyoxypropylene ether diamines, 2,2',3,3'-tetrachloro-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, 4,4'-bis(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; triamines such as diethylene triamine, dipropylene triamine, (propylene oxide)-based triamines (i.e., polyoxypropylene triamines), N-(2-aminoethyl)-1,3-propylenediamine (i.e., N₃-amine), glycerin-based triamines, (all saturated); tetramines such as N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylene diamine (i.e., N₄-amine) (both saturated), triethylene tetramine; and other polyamines such as

tetraethylene pentamine (also saturated). The amine curing agents used as chain extenders normally have a cyclic structure and a low molecular weight (250 or less).

[0040] As discussed above, in some instances, it may be desirable to form a polyurea / polyurethane hybrid composition. In such circumstances, the curing agent used to chain extend the polyurethane prepolymer may be selected from the group consisting of hydroxyl-terminated curing agents and mixtures of amine-terminated and hydroxyl-terminated curing agents. The chain extender or cross-linker extends the chain length of the prepolymer and builds-up its molecular weight.

[0041] The hydroxyl-terminated curing agents are preferably selected from the group consisting of ethylene glycol; diethylene glycol; polyethylene glycol; propylene glycol; 2-methyl-1,3-propanediol; 2-methyl-1,4-butanediol; monoethanolamine; diethanolamine; triethanolamine; monoisopropanolamine; diisopropanolamine; dipropylene glycol; polypropylene glycol; 1,2-butanediol; 1,3-butanediol; 1,4-butanediol; 2,3-butanediol; 2,3-dimethyl-2,3-butanediol; trimethylolpropane; cyclohexyldimethylol; triisopropanolamine; N,N,N',N'-tetra-(2-hydroxypropyl)-ethylene diamine; diethylene glycol bis-(aminopropyl) ether; 1,5-pentanediol; 1,6-hexanediol; 1,3-bis-(2-hydroxyethoxy) cyclohexane; 1,4-cyclohexyldimethylol; 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]cyclohexane; 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]ethoxy}cyclohexane; trimethylolpropane; polytetramethylene ether glycol, preferably having a molecular weight from about 250 to about 3900; and mixtures thereof.

[0042] Additional materials, as known in the art, may be added to the polyurethane and polyurea compositions of this invention. These additional materials include, but are not limited to, catalysts, wetting agents, coloring agents, optical brighteners, cross-linking agents, whitening agents such as titanium dioxide and zinc oxide, UV light absorbers, hindered amine light stabilizers, defoaming agents, processing aids, surfactants, and other conventional additives. For example, wetting additives may be added to more effectively disperse the pigments. Other suitable additives include antioxidants, stabilizers, softening agents, plasticizers, including

internal and external plasticizers, impact modifiers, foaming agents, density-adjusting fillers, reinforcing materials, compatibilizers, and the like. Density-adjusting fillers can be added to modify the modulus, tensile strength, and other properties of the compositions. Examples of useful fillers include zinc oxide, zinc sulfate, barium carbonate, barium sulfate, calcium oxide, calcium carbonate, clay, tungsten, tungsten carbide, silica, and mixtures thereof. Regrind (recycled core material) high-Mooney-viscosity rubber regrind, and polymeric, ceramic, metal, and glass microspheres also may be used. Generally, the additives will be present in the composition in an amount between about 1 and about 70 weight percent based on the total weight of the composition depending upon the desired properties.

[0043] *Ball Construction*

[0044] The polyurethane and polyurea cover materials of this invention may be used with any type of ball construction known in the art. Such golf ball designs include, for example, single piece, two-piece, three-piece, and four-piece designs. The core, intermediate casing, and cover can be single or multi-layered. Referring to **FIG. 1**, a multilayered (two-piece) golf ball (20) having a solid core (22) and polyurethane cover (24) of this invention is shown. **FIG. 1A** shows another version of a multilayered (two-piece) golf ball (20a) having a solid core (22a) and polyurethane cover (24a). In **FIGS. 1 and 1A**, the cover material (24, 24a) surrounds and encapsulates the core segments (22, 22a), respectively. In **FIGS. 2 and 2A**, multilayered (three-piece) golf balls (30, 30a) are shown. In **FIG. 2**, the ball (30) includes a solid core (32), an intermediate layer (34), and polyurethane cover (36). Meanwhile, in **FIG. 2A**, the ball (30a) is made with a polyurea cover (34). The ball (30a) in **FIG. 2A** includes a solid core (32a) and surrounding intermediate casing layer (34a) made of an ionomer resin.

[0045] *Core Segment*

[0046] The core of the golf ball may be solid, semi-solid, fluid-filled, or hollow, and the core may have a single-piece or multi-piece structure. As shown in **FIGS. 1-2A**, the cores (22, 22a,

32, and 32a) have a solid construction. A variety of materials, known in the art, may be used to make the core including thermoset compositions such as rubber, styrene butadiene, polybutadiene, isoprene, polyisoprene, trans-isoprene; thermoplastics such as ionomer resins, polyamides or polyesters; and thermoplastic and thermoset polyurethane and polyurea elastomers. In one embodiment, the core is a single-piece made from a natural or synthetic rubber composition such as polybutadiene. More particularly, materials for solid cores typically include compositions having a base rubber, a filler, an initiator agent, and a cross-linking agent. The base rubber typically includes natural or synthetic rubber, such as polybutadiene rubber. In one embodiment, the base rubber is 1,4-polybutadiene having a cis-structure of at least 40%. The polybutadiene can be blended with other elastomers such as natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene rubber, and/or other polybutadienes. Another suitable rubber that may be used in the core is trans-polybutadiene. This polybutadiene isomer is formed by converting the cis-isomer of the polybutadiene to the trans-isomer during a molding cycle. A soft and fast agent such as pentachlorothiophenol (PCTP) or ZnPCTP can be blended with the polybutadiene. These compounds also may function as cis-to-trans catalysts to convert some cis-1,4 bonds in the polybutadiene into trans 1,4 bonds. The above-described filler materials may be added to the core composition to modify such properties as specific gravity, density, hardness, weight, modulus, resiliency, compression, and the like. It is recognized that a multi-piece core (not shown) may be constructed if desired; that is, there may be two or more core portions or pieces. The inner core portion may be made of a first base rubber material and the outer core portion, which surrounds the inner core, may be made of a second base rubber material. The respective core pieces may be made of the same or different rubber materials as described above. Cross-linking agents and fillers may be added to the rubber materials constituting each core piece.

[0047] *Intermediate Layer*

[0048] Referring to **FIGS. 2 and 2A**, the golf balls (30, 30a) may include an intermediate or casing layer (34, 34a), positioned between the inner core (32, 32a) and outer cover (36, 36a). The overlying intermediate layer (34, 34 a) surrounds and envelopes the core (32, 32a). The

intermediate layer may be made of any suitable material known in the art including thermoplastic and thermosetting materials. Suitable thermoplastic compositions for forming the intermediate core layer include, but are not limited to, partially- and fully-neutralized ionomers, graft copolymers of ionomer and polyamide, and the following non-ionomeric polymers: polyesters; polyamides; polyamide-ethers, and polyamide-esters; polyurethanes, polyureas, and polyurethane-polyurea hybrids; fluoropolymers; non-ionomeric acid polymers, such as E/Y- and E/X/Y-type copolymers, wherein E is an olefin (e.g., ethylene), Y is a carboxylic acid, and X is a softening comonomer such as vinyl esters of aliphatic carboxylic acids, and alkyl alkylacrylates; metallocene-catalyzed polymers; polystyrenes; polypropylenes and polyethylenes; polyvinyl chlorides and grafted polyvinyl chlorides; polyvinyl acetates; polycarbonates including polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, polycarbonate/polyurethane blends, and polycarbonate/polyester blends; polyvinyl alcohols; polyethers; polyimides, polyetherketones, polyamideimides; and mixtures of any two or more of the above thermoplastic polymers. Examples of commercially available thermoplastics suitable for forming the intermediate core layer include, but are not limited to, Pebax[®] thermoplastic polyether block amides, commercially available from Arkema Inc.; Surlyn[®] ionomer resins, Hytrel[®] thermoplastic polyester elastomers, and ionomeric materials sold under the trade names DuPont[®] HPF 1000 and HPF 2000, all of which are commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company; Iotek[®] ionomers, commercially available from ExxonMobil Chemical Company; Amplify[®] IO ionomers of ethylene acrylic acid copolymers, commercially available from The Dow Chemical Company; Clarix[®] ionomer resins, commercially available from A. Schulman Inc.; Elastollan[®] polyurethane-based thermoplastic elastomers, commercially available from BASF; and Xylex[®] polycarbonate/polyester blends, commercially available from SABIC Innovative Plastics. The foregoing filler materials may be added to the intermediate layer composition to modify such properties as the specific gravity, density, hardness, weight, modulus, resiliency, compression, and the like.

[0049] The ionomeric resins may be blended with non-ionic thermoplastic resins. Examples of suitable non-ionic thermoplastic resins include, but are not limited to, polyurethane, poly-ether-ester, poly-amide-ether, polyether-urea, thermoplastic polyether block amides (e.g., Pebax[®] block copolymers, commercially available from Arkema Inc.), styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene(ethylene-butylene)-styrene block copolymers, polyamides, polyesters, polyolefins (e.g., polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymers, polyethylene-(meth)acrylate, polyethylene-(meth)acrylic acid, functionalized polymers with maleic anhydride grafting, Fusabond[®] functionalized polymers commercially available from E. I. du Pont de Nemours and Company, functionalized polymers with epoxidation, elastomers (e.g., ethylene propylene diene monomer rubber, metallocene-catalyzed polyolefin) and ground powders of thermoset elastomers.

[0050] Golf balls made in accordance with this invention can be of any size, although the USGA requires that golf ball used in competition have a diameter of at least 1.68 inches and a weight of no greater than 1.62 ounces. For play outside of USGA competition, the golf balls can have smaller diameters and be heavier. Preferably, the diameter of the golf ball is in the range of about 1.68 to about 1.80 inches. The core generally will have a diameter in the range of about 1.26 to about 1.60 inches. In one preferred version, the single-piece core has a diameter of about 1.57 inches. The hardness of the core may vary depending upon the desired properties of the ball. In general, core hardness is in the range of about 30 to about 65 Shore D and more preferably in the range of about 35 to about 60 Shore D. The compression of the core segment is generally in the range of about 70 to about 110 and more preferably in the range of about 80 to about 100. As shown in **FIGS. 1 -2A**, the core segment generally makes up a substantial portion of the ball, for example, the core may constitute at least 95% or greater of the ball structure.

[0051] Referring to **FIGS. 2 and 2A**, which show golf balls having intermediate casing layers (34, 34a), the range of thicknesses for the intermediate layer can vary because different materials can be used. In general, however, the thickness of the intermediate layer will be in the range of about 0.015 to about 0.120 inches and preferably about 0.020 to about 0.060 inches. Multiple

intermediate layers may be disposed between the inner core and outer cover. Preferably, the overall diameter of the core and all intermediate layers is about 90 percent to about 98 percent of the overall diameter of the finished ball. As shown in **FIGS. 1 and 2**, and described above, the cover material (24, 36) may be made of the polyurethane composition of this invention. In **FIGS. 1A and 2A**, the cover (24a, 36a) is made of the polyurea material of this invention. The polyurethane and polyurea covers provide the balls with good mechanical strength and durability as well as desirable playing performance properties. The thickness of the cover layers may vary, but it is generally in the range of about 0.015 to about 0.090 inches, preferably about 0.020 to about 0.050 inches, and more preferably about 0.020 inches to about 0.035 inches.

[0052] The golf balls of this invention may contain layers having the same hardness or different hardness values. Surface hardness and material hardness are important properties considered in ball design and construction. The test methods for measuring surface hardness and material hardness are described in further detail below. There can be uniform hardness throughout the different layers of the ball or there can be hardness gradients across the layers. For example, the hardness of the core may vary, but it is generally in the range of about 30 to about 65 Shore D and more preferably in the range of about 35 to about 60 Shore D. The intermediate layer(s) also may vary in hardness depending on the specific construction of the ball. In one embodiment, the hardness of the intermediate layer is about 30 to about 75 Shore D. Like the core and intermediate layers, the hardness of the cover may vary, but it is generally in the range of about 30 to about 65 Shore D. In some instances, the core is intended to be softer than the intermediate layers. For example, the core may have a hardness in the range of about 40 to about 55 Shore D, and the intermediate layer may have a hardness in the range of about 60 to about 75 Shore D. Furthermore, in some instances, the outer cover layer is intended to be softer than the intermediate layer. Thus, if the intermediate layer has a hardness in the range of about 60 to about 75 Shore D, the cover material may have a hardness of about 20 to about 55 Shore D.

[0053] The golf balls of this invention may be constructed using any suitable technique known in the art. These methods generally include compression molding, flip molding, injection molding,

retractable pin injection molding, reaction injection molding (RIM), liquid injection molding (LIM), casting, vacuum forming, powder coating, flow coating, spin coating, dipping, spraying, and the like.

[0054] More particularly, the core of the golf ball may be formed using compression molding or injection molding. As described above, suitable core materials include thermoset materials, such as rubber, styrene butadiene, polybutadiene, isoprene, polyisoprene, trans-isoprene, as well as thermoplastics such as ionomer resins, polyamides or polyesters. The intermediate layer also may be formed using known methods such as, for example, retractable pin injection molding or compression molding. The intermediate layer can be made of commercially-available ionomer resins as described above.

[0055] This intermediate layer is covered with a cover layer using either reaction injection molding or a casting process. In a casting process, the polyurea mixture is dispensed into the cavity of an upper mold member. This first mold-half has a hemispherical structure. Then, the cavity of a corresponding lower mold member is filled with the polyurea mixture. This second mold-half also has a hemispherical structure. The cavities are typically heated beforehand. A ball cup holds the golf ball (core and overlying casing layer) under vacuum. After the polyurea mixture in the first mold-half has reached a semi-gelled or gelled state, the pressure is removed and the golf ball is lowered into the upper mold-half containing the polyurea mixture. Then, the first mold-half is inverted and mated with the second mold-half containing polyurea mixture which also has reached a semi-gelled or gelled state. The polyurea mixtures, contained in the mold members that are mated together, form the golf ball cover. The mated first and second mold-halves containing the polyurea mixture and golf ball center may be next heated so that the mixture cures and hardens. Then, the golf ball is removed from the mold. The ball may be heated and cooled as needed.

[0056] The polyurethane and polyurea compositions of this invention provide the golf ball cover with many advantageous properties and features. Particularly, the cover materials have good

mechanical strength and cut/shear-resistance as well as light-stability. The polyurethane and polyurea cover materials help enhance the weatherability of the golf balls. It is anticipated that the golf balls of this invention will show high resistance to yellowing and other discoloration as opposed to golf balls that are not constructed with the polyurethane and polyurea cover materials of this invention.

[0057] It is understood that the golf balls described and illustrated herein represent only presently preferred embodiments of the invention. It is appreciated by those skilled in the art that various changes and additions can be made to such golf balls without departing from the spirit and scope of this invention. It is intended that all such embodiments be covered by the appended claims.

1. A golf ball, comprising:
 - a core; and
 - a polyurea cover material produced by a reaction of ingredients comprising an isocyanate selected from the group consisting of 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; and mixtures thereof; an amine-terminated compound; and amine cross-linking agent.
2. The golf ball of claim 1, wherein the isocyanate is 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.
3. The golf ball of claim 1, wherein the isocyanate is 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.
4. The golf ball of claim 1, wherein the core comprises polybutadiene.
5. The golf ball of claim 1, wherein the curing agent is an amine-terminated curing agent selected from the group consisting of 4,4'-diamino-diphenylmethane; 3,5-diethyl-(2,4- or 2,6-)toluenediamine; 3,5-dimethylthio-(2,4- or 2,6-)toluenediamine; 3,5-diethylthio-(2,4- or 2,6-)toluenediamine; 2,2'-dichloro-3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane; polytetramethyleneglycol-di(p-aminobenzoate); 4,4'-bis(sec-butylamino)-dicyclohexylmethane; and mixtures thereof.
6. The golf ball of claim 1, wherein the polyurea cover material further comprises pigments and fillers.
7. The golf ball of claim 1, wherein the core has a diameter of about 1.26 to about 1.60 inches.

8. The golf ball of claim 1, wherein the cover has a thickness of about 0.015 to about 0.090 inches.
9. The golf ball of claim 7, wherein the cover has a thickness of about 0.020 to about 0.050 inches.
10. The golf ball of claim 8, wherein the cover has a thickness of about 0.020 to about 0.035 inches.
11. The golf ball of claim 1, wherein the core has a surface hardness in the range of about 30 to about 65 Shore D.
12. The golf ball of claim 1, wherein the cover has a material hardness of about 30 to about 65 Shore D.
13. The golf ball of claim 12, wherein the cover has a material hardness of about 35 to about 55 Shore D.
14. A golf ball, comprising:
 - a core;
 - an intermediate casing layer overlying the core; and
 - a polyurea cover material produced by a reaction of ingredients comprising an isocyanate selected from the group consisting of 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; and mixtures thereof; an amine-terminated compound; and amine cross-linking agent.
15. The golf ball of claim 14, wherein the isocyanate is 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.

16. The golf ball of claim 14, wherein the isocyanate is 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.
17. The golf ball of claim 14, wherein the core comprises polybutadiene.
18. The golf ball of claim 14, wherein the polyurea cover material further comprises pigments and fillers.
19. The golf ball of claim 14, wherein the intermediate layer comprises an ionomer resin.
20. The golf ball of claim 14, wherein the intermediate layer comprises a blend of ionomer and non-ionomer resins.

A golf ball having a cover material made from a polyurea composition is provided. In one version, the golf ball includes a polybutadiene core and surrounding cover layer made of a polyurea composition. In another version, the golf ball includes a polybutadiene core, an intermediate casing layer made of an ionomer resin, and outer cover layer made of the polyurea composition. The polyurea composition is the reaction product of a cycloaliphatic isocyanate and amine compound. The diisocyanate is selected from 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; and mixtures thereof. The resulting cover material has many advantages including improved durability, toughness, and light-stability.

2 . R e p r e s e n t a t i v e D r a w i n g

F i g u r e 1

