(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 202226805 U
(45)授权公告日 2012.05.23

(21)申请号 201120227667.7

(22)申请日 2011.06.30

(30)优先权数据
12/827,360 2010.06.30 US

(73)专利权人 耐克国际有限公司
地址 美国俄勒冈州比佛顿鲍尔曼街

(72)发明人 成昕 周建新 黄宗煜 刘振泰

(74)专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278
代理人 贺小明

(51)Int.Cl.
C08L 75/04(2006.01)
C08J 3/24(2006.01)
C08G 18/67(2006.01)
A63B 37/12(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

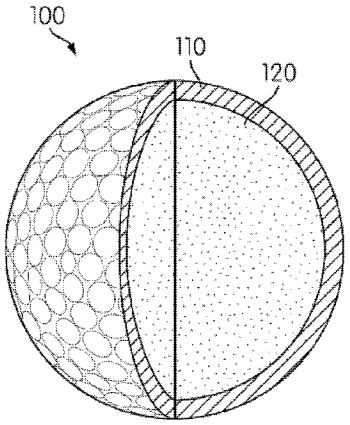
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54)实用新型名称

包括交联热塑性聚氨酯的高尔夫球

(57)摘要

本实用新型涉及由交联热塑性聚氨酯弹性体制成的高尔夫球。该交联热塑性聚氨酯弹性体包括位于硬段上的交联，其中交联是位于硬段上的不饱和键在自由基引发剂的催化下的反应产物。交联可以由不饱和二元醇作为扩链剂形成。不饱和二元醇可以是三甲基丙烷单烯丙酯(TMPME)。高尔夫球可以在表层包括交联热塑性聚氨酯弹性体，在该情况下，表层可以显示出高度耐磨损性。



CN 202226805 U

1. 一种高尔夫球，其特征在于，

所述高尔夫球包含球芯和实质上围绕所述球芯的表层；以及

所述表层包含交联热塑性聚氨酯弹性体。

2. 根据权利要求 1 所述的高尔夫球，其特征在于：

所述高尔夫球包含球芯和实质上围绕所述球芯的表层；

所述表层包含实质上围绕所述球芯的内表层和实质上围绕所述内表层的外表层；

其中所述内表层包含交联热塑性聚氨酯弹性体。

3. 根据权利要求 1 所述的高尔夫球，其特征在于：

所述高尔夫球包含球芯和实质上围绕所述球芯的表层；

所述表层包含实质上围绕所述球芯的内表层和实质上围绕所述内表层的外表层；

其中所述外表层包含交联热塑性聚氨酯弹性体。

4. 根据权利要求 3 所述的高尔夫球，其特征在于，所述外表层具有在约 20 和约 75 之间的邵氏 D 硬度。

5. 一种高尔夫球，其特征在于，包含：内球芯层、实质上围绕所述内球芯层的外球芯层、实质上围绕所述外球芯层的内表层以及实质上围绕所述内表层的外表层；

其中所述外表层包含交联热塑性聚氨酯弹性体；以及

所述高尔夫球满足以下要求：

(1) 在 10 到 130 千克的负荷下，所述高尔夫球具有约 2 毫米到约 4 毫米的压缩变形；

(2) 所述内球芯层在每秒 40 米的条件下具有约 0.79 到约 0.92 的回弹系 数，所述内球芯的回弹系数高于所述高尔夫球的回弹系数；

(3) 所述外表层具有约 20 到约 75 的邵氏 D 硬度；以及

(4) 所述外表层具有约 1kpsi 到约 150kpsi 的弯曲模量。

包括交联热塑性聚氨酯的高尔夫球

技术领域

[0001] 本实用新型涉及高尔夫球及其制造，并且尤其涉及具有热塑性聚氨酯表层的高尔夫球。

背景技术

[0002] 高尔夫球表层总体上分为两种类型：热塑性表层和热固性表层。热塑性聚合物材料可以可逆地熔融，因此可以用于多种利用该特性的制造技术，例如压缩模塑(compression molding)。另一方面，热固性聚合物材料总体上通过混合两种或多种组分而形成，从而形成不能被再熔融或再处理的固化聚合物材料。当用于制造高尔夫球时，每一种类型的聚合物材料都存在优点和缺点。

[0003] 用于高尔夫球表层的热塑性材料通常可以包括离聚物树脂(ionomer resin)、高度中和的酸聚合物组分(highly neutralized acid polymer composition)、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂以及它们的混合物。其中，离聚物树脂和聚氨酯树脂是用于高尔夫球表层的流行材料。

[0004] 例如Surlyns®(可从杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours and Company)购得)这样的离聚物树脂，传统上用于高尔夫球表层。例如，邓禄普橡胶公司(Dunlop Rubber Company)获得第一个将Surlyns®用于高尔夫球表层的专利，即1969年7月8日公布的专利号为3,454,280的美国专利。从那以后，出现了许多关于在高尔夫球的表层组分中使用离聚物树脂的公开信息，例如，美国3,819,768、4,323,247、4,526,375、4,884,814以及4,911,451号专利文献。

[0005] 然而，覆盖高尔夫球的离聚物树脂存在这样的问题：在重复击球过程中，表层表面会被球杆面上的沟槽(grooves)刮掉，尤其是用铁杆(irons)时会出现这种情况。换言之，离聚物表层具有较差的耐磨损性。并且，与巴拉塔橡胶(balata rubber)或聚氨酯覆盖的球相比，离聚物覆盖的高尔夫球通常具有较差的旋转和手感性质。用于表层的较软的离聚物树脂的使用会将旋转和手感提高到某种程度，但也会使高尔夫球的弹性大打折扣，原因在于这样的球通常具有较低的回弹系数(C.O.R.)。此外，这样的较软的离聚物表层的耐磨损性常常仍不能令人满意。

[0006] 热塑性聚氨酯弹性体也可以用作表层材料，正如(比如)美国3,395,109、4,248,432和4,442,282号专利文献中所描述的那样。然而，其中公开的热塑性聚氨酯弹性体并不能满足对可模塑性(moldability)、击球感觉(hitting feel)、控制、弹性和铁杆击球时耐磨损性的所有需求。

[0007] 另一方面，例如聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚脲弹性体、含二烯聚合物(dienecontaining polymer)、交联茂金属催化的聚烯烃(crosslinked metallocene catalyzed polyolefin)和硅这样的热固性聚合物材料也可以用于制造高尔夫球。这些材料之中，热固性聚氨酯弹性体较为流行。

[0008] 已有许多用热固性聚氨酯弹性体作为巴拉塔橡胶和离聚物树脂的替代物的尝试，

例如美国 3,989,568、4,123,061、5,334,673 和 5,885,172 号专利文件中所描述的那样。热固聚氨酯弹性体相对便宜并且提供良好的击球感受和良好的耐磨损性。与软化的离聚物树脂混合物相比，热固性聚氨酯弹性体尤其可以体现出耐磨损性方面的改善。然而，热固性材料需要复杂的制造工艺来引入原料并随后进行固化反应，其导致制造工艺效率较低。

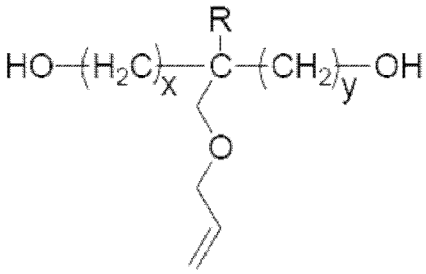
[0009] 因此，基于上述原因，需要开发一种能高效地制造的具有良好耐磨损性的高尔夫球表层材料。本领域需要一种解决如上所述的现有技术的缺点的系统和方法。

实用新型内容

[0010] 一方面，本实用新型提供一种高尔夫球，其包含：交联热塑性聚氨酯弹性体；该交联热塑性聚氨酯弹性体包括硬段和软段；其中该交联热塑性聚氨酯弹性体包括位于硬段的交联，交联是位于硬段的不饱和键在自由基引发剂催化下的反应产物。

[0011] 在上述高尔夫球的特定的实施例中，本实用新型提供一种高尔夫球，其中交联热塑性聚氨酯弹性体包括由烯丙基醚侧基形成的交联，并且交联热塑性聚氨酯弹性体是由有机异氰酸酯和以下反应物的混合物发生反应而形成的反应产物：a) 不饱和二元醇，具有两个伯羟基和至少一个烯丙基醚侧基，其分子式如下：

[0012]



[0013] 其中 R 是具有或不具有改性官能团的烷基，并且 x 和 y 是从 1 到 4 的整数；(b) 扩链剂，具有至少两个与异氰酸酯反应的反应位点并且具有小于约 450 的分子量；(c) 长链多元醇，具有在约 500 和约 4,000 之间的分子量；以及 (d) 足够程度的自由基引发剂，以便能够产生通过自由基引发在硬段诱发交联结构的自由基。

[0014] 另一方面，本实用新型提供一种高尔夫球，其包含：内球芯层、实质上围绕内球芯层的外球芯层、实质上围绕外球芯层的内表层以及实质上围绕内表层的外表层；其中外表层包含具有位于硬段的交联的交联热塑性聚氨酯弹性体，交联是位于硬段的不饱和键在自由基引发剂催化下的反应产物；该高尔夫球满足以下要求：(1) 在 10 到 130 千克的负荷下，高尔夫球具有从约 2 到约 4 毫米的压缩变形；(2) 内球芯层在每秒 40 米的条件下具有从约 0.79 到约 0.92 的回弹系数，内球芯的回弹系数高于高尔夫球的回弹系数；(3) 外表层具有从约 20 到约 75 的邵氏 D 硬度；以及 (4) 外表层具有从约 1kpsi 到约 150kpsi 的弯曲模量。

[0015] 通过下面附图及详细的说明，对于本领域技术人员来说，本实用新型另外的系统、方法、特征和优点会是或者会变得显而易见。该说明书试图在本实用新型范围内包括所有那些另外的系统、方法、特征和优点，并且使其受所述权利要求的保护。

附图说明

[0016] 参考下列附图和说明，可以更好地理解本实用新型。附图中的构成要素不一定按

比例绘制，而是重点用于说明本实用新型的原理。而且，在不同视图中，类似的附图标记标示相应的部分。

[0017] 图 1 表示根据本实用新型的典型的高尔夫球，该高尔夫球为两件式构造；

[0018] 图 2 表示第二种典型的高尔夫球，其具有内表层和外表层；

[0019] 图 3 表示第三种典型的高尔夫球，其具有内球芯和外球芯；

[0020] 图 4 表示第四种典型的高尔夫球，其具有内球芯、外球芯、内表层和外表层。

具体实施方式

[0021] 总体上，本实用新型提供由交联热塑性聚氨酯制成的高尔夫球，其中交联在硬段 (hard segment) 形成。高尔夫球的任意一层可以由交联热塑性聚氨酯制成，并且在特定的实施例中，表层由交联热塑性聚氨酯制成。由于这些特定的交联，可以大大改善表层的耐磨损性。

[0022] 除以下另有说明以外，这里所说明的任何高尔夫球总体上可以是本领域公知的任何类型的高尔夫球。也就是，除非本实用新型指明相反情况，高尔夫球总体上可以是传统上用于高尔夫球的任何构造，并且可以由各种公知用于高尔夫球制造的任何材料制成。

[0023] 图 1 表示根据本实用新型的第一实施例的高尔夫球 100。高尔夫球 100 是两件式高尔夫球。具体地，高尔夫球 100 包括实质上围绕球芯 120 的表层 110。在高尔夫球 100 中，表层 110 或球芯 120 之一或者二者都可以由交联热塑性聚氨酯弹性体 (crosslinked thermoplastic polyurethane elastomer) 制成。在特定的实施例中，表层 110 包含交联热塑性聚氨酯弹性体。

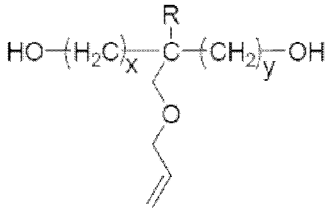
[0024] 交联热塑性聚氨酯弹性体可以包括硬段和软段，正如热塑性聚氨酯为人所知所包括的那样。热塑性聚氨酯总体上由 (1) 长链多元醇，(2) 相对短的扩链剂，以及 (3) 二异氰酸酯 (diisocyanate) 构成。一俟发生反应，由扩链剂和二异氰酸酯构成的聚合物链部分通过弱的 (即，非共价) 连结总体上使它们本身排列成半结晶结构，例如通过范德华力 (Van der Waals forces)、偶极 - 偶极相互作用 (dipole-dipole interaction) 或氢键结合。这些部分通常被称为硬段，因为半结晶结构比由长链多元醇构成的非晶部分更硬。

[0025] 交联热塑性聚氨酯可以包括具体位于硬段上的交联。这些交联可以是位于硬段上的不饱和键在自由基引发剂的催化下的反应产物。可以通过将不饱和二元醇用作扩链剂将这些不饱和键引入硬段。在特定的实施例中，交联可以由存在于硬段中的烯丙基醚侧基形成。

[0026] 在具体的实施例中，交联热塑性聚氨酯弹性体可以由有机异氰酸酯和以下反应物的混合物反应得到：

[0027] (a) 不饱和二元醇，具有两个伯羟基和至少一个烯丙基醚侧基，其分子式如下：

[0028]



(1)

[0029] 其中，R 是具有或不具有改性官能团的烷基，并且 x 和 y 是从 1 到 4 的整数；

[0030] (b) 扩链剂，其具有至少两个与异氰酸酯反应的反应位点并且具有小于约 450 的分子量；

[0031] (c) 长链多元醇，具有在约 500 和约 4,000 之间的分子量；以及

[0032] (d) 足够程度的自由基引发剂，以便能够产生通过自由基引发在硬段诱发交联结构的自由基。

[0033] 上述列出的反应物中的每一个将会进一步加以说明，应当理解的是，具体反应物的任何特定的实施例可以与根据上述通式的另一反应物的任何另外的具体实施例混合及匹配。此外，任何反应物总体上可以与相同类型的其它反应物结合使用，使得可以认为这里的任何列表包括它们的混合物，除非另有说明。

[0034] 有机异氰酸酯可以包括任何公知的芳香族的、脂肪族的以及脂环族的二异氰酸酯或聚异氰酸酯。适合的异氰酸酯的例子包括：2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,2'-diphenylmethane diisocyanate)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-diphenylmethane diisocyanate)、(尤其是)4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4-diphenylmethane diisocyanate) 以及它们的同分异构的混合物；聚亚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯 (polyphenylene polymethylene polyisocyanates)(poly-MDI, PMDI)；2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-toluene diisocyanates) 和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (2,6-toluene diisocyanates) 以及它们的同分异构的混合物，例如 2,4-异构体和 2,6-异构体的 80 ∶ 20 的混合物；饱和的异佛尔酮二异氰酸酯 (isophorone diisocyanate)；1,4-二异氰酸丁酯 (1,4-diisocyanatobutane)；1,5-二异氰酸戊酯 (1,5-diisocyanatopentane)；1,6-亚己基二异氰酸酯 (1,6-diisocyanatohexane)；1,4-环己基二异氰酸酯 (1,4-cyclohexane diisocyanate)；PMDI 的脂环族类似物等等。

[0035] 适合的扩链剂可以包括常见的二元醇，例如乙二醇、二甘醇 (diethylene glycol)、三甘醇 (triethylene glycol)、丙二醇、二丙二醇 (dipropylene glycol)、三丙二醇 (tripropylene glycol)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇 (neopentyl glycol)、二羟基乙氧基对苯二酚 (dihydroxyethoxy hydroquinone)、1,4-环己烷二甲醇 (1,4-cyclo-hexanedimethanol)、1,4-环己二醇 (1,4-dihydroxycyclohexane) 等等。极少量的交联剂，例如甘油、三羟甲基丙烷 (trimethylolpropane)、二乙醇胺 (diethanolamine) 和三乙醇胺 (triethanolamine)，可以与二元醇扩链剂一同使用。

[0036] 除了常用的二元醇扩链剂以外，还可以使用二元胺和氨基醇。适合的二元胺的例子包括脂肪族的、脂环族的 (cycolaliphatic) 或芳香族的二元胺。二元胺扩链剂尤其可以是乙二胺、己二胺、1,4-环己二胺 (1,4-cyclohexyene diamine)、对二氨基联苯 (benzidine)、甲苯二胺 (toluene diamine)、二氨基二苯甲烷 (diaminodiphenyl methane)、苯二胺或联氨 (hydrazine) 的异构体。还可以使用例如 MOCA(4,4′-亚甲基双 (2-氯苯胺)(4,4'-methylene-bis-o-chloroaniline))、M-CDEA(4,4-亚甲基-双 (3-氯-2,6-二乙基苯胺)(4,4'-methylenebis(3-chloro-2-6-diethyl-laniline))) 这样的芳香族胺。适合的氨基醇的例子是乙醇胺、N-甲基乙醇胺 (N-methylethanolamine)、N-丁基乙醇胺 (N-butylethanolamine)、N-油酰单乙醇胺 (N-oleyethanolamine)、N-环己异丙醇胺 (N-cyclohexylisopropanolamine) 等等。各种类型的扩链剂的混合物也可以用

于形成交联热塑性聚氨酯。

[0037] 长链多元醇（“多元醇”）总体上可以是聚酯多元醇或者聚醚多元醇。因此，交联热塑性聚氨酯可以是聚氨酯的通用类型：基于聚醚的聚氨酯弹性体或基于聚酯的聚氨酯弹性体，或者交联热塑性聚氨酯可以是它们的混合物。

[0038] 长链多元醇可以是分子量在500和4,000之间的多羟基化合物。适合的长链多元醇总体上可以包括线性聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚内酯(polylactones)(如，ε-己内酯)以及它们的混合物。除了具有羟端基的多元醇以外，多元醇还可以包括羧基、氨基或者巯基(mercapto)端基。

[0039] 聚酯多元醇由二元羧酸和二元醇或其酯化衍生物反应得到。适合的二元羧酸的例子包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸(decanedicarboxylic acid)、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。适合的二元醇的例子包括乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油和三羟甲基丙烷(trimethylolpropanes)、三丙二醇、四甘醇、四聚丙二醇(tetrapropylene glycol)、四甲撑二醇(tetramethylene glycol)、1,4-环己烷二甲醇(1,4-cyclohexane-dimethanol)等等。二元羧酸和二元醇在实际应用中都可以分别地使用或混合使用以制成具体的聚酯。

[0040] 聚醚多元醇(Polyether polyols)由环氧烷烃(alkylene oxide)与多元醇类(polyhydric alcohol)引发剂开环加成聚合制得。适合的聚醚多元醇的例子是聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚四亚甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol)(PTMEG)。在本实用新型中，例如聚氧丙烯(polyoxypropylene)和聚氧乙二醇(polyoxyethylene glycols)的结合、聚-1,2-氧化丁烯(poly-1,2-oxybutylene)和聚氧乙二醇的结合、聚-1,4-四亚甲基(poly-1,4-tetramethylene)和聚氧乙二醇的结合这样的嵌段共聚物也是优选的。

[0041] 聚碳酸酯多元醇通过二元醇与光气、氯甲酸脂(chloroformic acid ester)、碳酸二酯(dialkyl carbonate)或者碳酸二烯丙酯(diallyl carbonate)缩合反应制得。交联热塑性聚氨酯弹性体的聚碳酸酯多元醇中的适合的二元醇的例子是乙二醇、二甘醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和1,5-戊二醇。交联热塑性聚氨酯弹性体可以包含足够程度的自由基引发剂从而能够通过自由基引发在硬段诱发交联结构。自由基引发剂可以通过热裂解或UV辐射产生自由基。当在制造程序中考虑自由基引发剂的半衰期及其操作温度时，引发剂与不饱和二元醇的重量比可以从100 ： 0.1到100 ： 100。在特定的实施例中，自由基引发剂与不饱和二元醇的重量比可以是约5 ： 100。

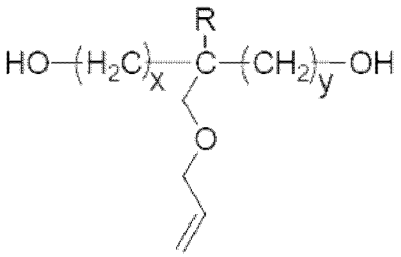
[0042] 为了制成本实用新型的具有交联结构的聚氨酯弹性体，多种公知的自由基引发剂可以用作自由基源(radical source)。适合的自由基引发剂可以包括过氧化物、硫和硫化物，并且过氧化物在有些实施例中尤其适合。过氧化物可以是脂肪族过氧化物或/和芳香族过氧化物，或者它们的混合物。例如过氧化二乙酰(diacetylperoxide)、过氧化二叔丁基(di-tert-butypperoxide)、过氧化二异丙苯(dicumylperoxide)、过氧化二苯甲酰(dibenzoylperoxide)、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酸过氧化)己烷(2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane)、2,5-二甲基-2,5-二丁基过氧基-3-己炔(2,5-dimethyl-2,5-di(butylperoxy)-3-hexyne)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基

过氧基）己烷(2,5-bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane)、4,4-二（叔丁基过氧化）戊酸正丁酯(n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxyl)valerate)、1,4-双（叔丁基过氧异丙基）-苯(1,4-bis-(t-butylperoxyisopropyl)-benzene)、过氧化苯甲酸叔丁酯(t-butyl peroxybenzoate)、1,1-二（叔丁基过氧化）-3,3,5-三甲基环己烷(1,1-bis-(t-butylperoxy)-3,3,5trimethylcyclohexane)和过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)(di(2,4-dichloro-benzoyl))这样的芳香族过氧化物可以在一些实施例中用作自由基引发剂。

[0043] 不饱和二元醇总体上可以是具有至少一个不饱和键的任何二元醇。正如通常所知，不饱和键可以是两个碳原子之间的双键（如在烯烃中）或三键（如在炔烃中）。在特定的实施例中，不饱和二元醇可以具有两个伯醇基。两个伯醇基的存在会引起有利的反应动力学，使得交联热塑性聚氨酯可以在易控的“一步”连续工艺中形成。

[0044] 在特定的实施例中，不饱和二元醇可以具有两个伯羟基和至少一个烯丙基醚侧基，从而形成以下分子式：

[0045]



(1)

[0046] 其中，R是具有或不具有改性官能团的烷基，并且x和y是从1到4的整数。在特定的实施例中，x和y可以同为数值1、2、3或4。在其它实施例中，x和y各自可以为1和4之间的不同数值。

[0047] 在一个特定的实施例中，不饱和二元醇可以是三甲基丙烷单烯丙酯(trimethylolpropane monoallylether，简称TMPME)。还可以将TMPME命名为“三甲基丙烷单烯丙酯(trimethylol propane monoallyl ether)”、“三甲基丙烷单烯丙酯(trimethylol propane monoallylether)”或者“三甲基丙烷单烯丙酯(trimethylolpropane monoallyl ether)”。TMPME的CAS号是682-11-1。还可以将TMPME称为2-乙基-2-[(2-丙烯-1-氧基）甲基]-1,3-丙二醇(1,3-Propanediol,2-ethyl-2-[(2-propen-1-yloxy)methyl])或2-烯丙氧基甲基-2乙基-1,3-丙二醇(2-allyloxymethyl-2-ethyl-1,3-propanediol)。TMPME从瑞典柏斯托精细化学品公司(Perstorp Specialty Chemicals AB)购得。

[0048] 可以用作分子式(1)的不饱和二元醇的其它适合的化合物可以包括：2-(2-丙烯-1-基)-2-[(2-丙烯-1-氧基）甲基]-1,3-丙二醇(1,3-Propanediol,2-(2-propen-1-yl)-2-[(2-propen-1-yloxy)methyl])；2-甲基-2-[(2-丙烯-1-氧基）甲基]-1,3-丙二醇(1,3-Propanediol,2-methyl-2-[(2-propen-1-yloxy)methyl])；2,2-双[(2-丙烯-1-氧基）甲基]1,3-丙二醇(1,3-Propanediol,2,2-bis[(2-propen-1-yloxy)methyl])；以及2-[(2,3-二溴丙氧基）甲基]-2-[(2-丙烯-1-氧基）甲基]-1,3-丙二醇(1,3-Propanediol,2-[(2,3-dibromopropoxy)methyl]-2-[(2-propen-1-yloxy)methyl])。在分子式(1)的范围内的另外的化合物可以是本领域技术人员公知的化合物，

并且可以用于本实用新型。

[0049] 交联热塑性聚氨酯弹性体与不饱和二元醇的重量比总体上可以从约 100 ： 0.1 到约 100 ： 25。在特定的实施例中，交联热塑性聚氨酯弹性体与不饱和二元醇的重量比可以是约 100 ： 10。此外，构成交联热塑性聚氨酯弹性体的反应物的 NCO 指数可以从 0.9 到约 1.3。正如通常所知，NCO 指数是异氰酸酯官能团与含活泼氢的基团的摩尔比。在特定的实施例中，NCO 指数可以是约 1.0。

[0050] 可选择地，交联热塑性聚氨酯弹性体可以包括其他组分，例如填充剂和 / 或添加剂。可以基于多种所需特征中的任何一种使用填充剂和添加剂，例如物理性质的提高、耐 UV 光性和其它性质。比如，为了改进耐 UV 光性，交联热塑性聚氨酯弹性体可以包括至少一种光稳定剂。光稳定剂可以包括受阻胺 (hindered amine)、UV 稳定剂或者它们的混合物。

[0051] 还可以将无机或有机填充剂加到交联热塑性聚氨酯弹性体中。适合的无机填充剂可以包括硅酸盐矿物、金属氧化物、金属盐、粘土、金属硅酸盐、玻璃纤维、天然纤维矿物、合成纤维矿物或者它们的混合物。适合的有机填充剂可以包括炭黑、富勒烯和 / 或碳纳米管、三聚氰胺树脂 (melamine colophony)、纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、基于芳香族和 / 或脂肪族二元羧酸脂的聚酯纤维、碳纤维或者它们的混合物。可以分别地使用无机和有机填充剂或者可以使用它们的混合物。填充剂的总量可以是聚氨酯组分的重量的约 0.5％到约 30％。

[0052] 还可以使用阻燃剂改善交联热塑性聚氨酯弹性体的阻燃性。适合的阻燃剂可以包括有机磷酸盐、金属磷酸盐、金属聚磷酸盐、金属氧化物 (例如氧化铝水合物、三氧化二锑、五氧化二砷)、金属盐 (例如硫酸钙、可膨胀石墨) 和氰尿酸衍生物 (例如三聚氰胺氰尿酸盐)。可以分别地使用这些阻燃剂或者可以使用它们的混合物，并且阻燃剂的总量是聚氨酯组分的重量的约 10％到 35％。

[0053] 为了改进韧性和压缩回弹，交联热塑性聚氨酯弹性体可以包括至少一种分散剂，例如包含不饱和键的单体或低聚物。适合的单体的例子包括苯乙烯、丙烯酸酯 ；适合的低聚物包括二丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯和三丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯、丙烯酸 / 甲基丙烯酸脂 (ester acrylates/methacrylates)、氨基甲酸酯 (urethane) 或丙烯酸 / 甲基丙烯酸脲 (urea acrylates/methacrylates)。

[0054] 如果高尔夫球的最外层包含交联热塑性聚氨酯弹性体，那么交联热塑性聚氨酯弹性体可以包括至少一种白色颜料以辅助更好的可视性。白色颜料可以选自由二氧化钛、氧化锌或它们的混合物组成的群组。

[0055] 为了混合和反应所有上述成分，交联热塑性聚氨酯弹性体总体上可以由单螺杆、双螺杆或间歇法 (batch method) 制成。反应过程的产物可以是颗粒或研磨的碎片的形式。

[0056] 如果使用单螺杆或双螺杆工艺，螺杆挤出机中熔融反应混合物的停留时间总体上可以在约 0.3 到约 10 分钟的范围内，并且在一些实施例中可以是约 0.4 到约 4 分钟。螺杆外壳的温度可以在约 70 摄氏度到 280 摄氏度的范围内。离开挤出机的熔体会冷却并且利用用于随后注入或挤出应用的任何方法将其分解为小段。

[0057] 如果将间歇法用于形成交联热塑性聚氨酯弹性体，熔融所有组分并且在约 70 摄氏度到 120 摄氏度的温度范围内高速剧烈搅拌约 1 分钟到约 3 分钟使它们混合在一起。随后，混合物在约 70 摄氏度到 150 摄氏度的温度范围内经受后固化工艺约 5 到约 18 小时。由

该间歇法制成的产物可以被磨成用于注入或挤出应用的碎片的形式。

[0058] 图 2 表示根据本实用新型的第二实施例的高尔夫球 200。高尔夫球 200 包括球芯 230、实质上围绕球芯 230 的内表层 220 以及实质上围绕内表层 220 的外表层 210。高尔夫球 200 的任意一层可以包含前述的交联热塑性聚氨酯弹性体。

[0059] 在一些实施例中，内表层 220 和外表层 210 都包含交联热塑性聚氨酯弹性体。在其它的实施例中，内表层 220 或者外表层 210 包含交联热塑性聚氨酯弹性体。在另外的实施例中，外表层 210 具体包含交联热塑性聚氨酯弹性体。在这些实施例中，外表层 210 可以具有约 20 到约 75，或者约 40 到约 65 的表面邵氏 D 硬度。根据 ASTM D790，外表层 210 可以具有约 1 到约 150kpsi 的弯曲模量。

[0060] 图 3 表示根据本实用新型的第三实施例的高尔夫球 300。高尔夫球 300 包括内球芯层 330、实质上围绕内球芯层 330 的外球芯层 320 以及实质上围绕外球芯层 320 的表层 310。高尔夫球 300 的任意一层可以包括前述的交联热塑性聚氨酯弹性体。在一些实施例中，表层 310 包含交联热塑性聚氨酯弹性体。像表层 210 一样，表层 310 可以具有约 20 到约 75，或者约 40 到约 65 的表面邵氏 D 硬度。根据 ASTM D790，表层 310 还可以具有约 1 到约 150kpsi 的弯曲模量。

[0061] 图 4 表示根据本实用新型的第四实施例的高尔夫球 400。高尔夫球 400 包括内球芯层 440、实质上围绕内球芯层 440 的外球芯层 430、实质上围绕外球芯层 430 的内表层 420 以及实质上围绕内表层 420 的外表层 410。高尔夫球 400 的任意一层可以包括上述的交联热塑性聚氨酯弹性体。

[0062] 在一些实施例中，内表层 420 和外表层 410 都包含交联热塑性聚氨酯弹性体。在其它实施例中，内表层 420 或外表层 410 可以包括交联热塑性聚氨酯弹性体。在特定的实施例中，外表层 410 包含交联热塑性聚氨酯弹性体。在这样的实施例中，外表层 410 可以具有约 20 到约 75，或者约 40 到约 65 的表面邵氏 D 硬度。根据 ASTM D790，外表层 410 还可以具有 1 到 150kpsi 的弯曲模量。

[0063] 根据本实用新型的高尔夫球的构造不限于前述的实施例。根据本实用新型的高尔夫球总体上可以采用任何构造，例如规则或非规则构造。规则高尔夫球是符合由美国高尔夫球协会 (United States Golf Association，USGA) 认可的高尔夫球规定的高尔夫球。

[0064] 前面各种说明的交联热塑性聚氨酯弹性体可以用于通过注射模塑或压缩模塑来制成高尔夫球。为了实现增加的生产率，注射模塑可以用在特定的实施例中。总体上，可以在制造过程中的若干阶段中的任何阶段将自由基引发剂加到聚合物混合物中。比如，可以在聚合物混合物的挤出或者压缩模塑的过程中加入自由基引发剂。类似地，可以在制造过程中的若干阶段的任何阶段使自由基引发剂活化从而形成交联。比如，可以在挤出工艺中通过加热使自由基引发剂活化。

[0065] 对于除包含交联热塑性聚氨酯弹性体的层以外的任何高尔夫球层，适合的材料可以选自公知用于高尔夫球制造的各种材料中的任何材料。具体地，这样的其它材料可以选自以下群组 :(1) 选自由离聚物树脂、高度中和的酸聚合物组分、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂和它们的混合物组成的群组的热塑性材料 ;或者 (2) 选自由聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚脲弹性体、含二烯的聚合物 (diene-containing polymer)(例如聚丁二烯)、交联茂金属催化聚烯烃、硅和它们的混合物组成的群组的热固性材料。

[0066] 例如，在球芯构造是多层的实施例中，构成内球芯层 330（如图 3 所示）或内球芯层 440（如图 4 所示）的材料的选择不特别限制。构成内球芯层 330 和内球芯层 440 的材料可以选自以下群组：(1) 选自由离聚物树脂、高度中和的酸聚合物组分、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂和它们的混合物组成的群组的热塑性材料；或者 (2) 选自由聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚脲弹性体、含二烯的聚合物（例如聚丁二烯）、交联茂金属催化聚烯烃、硅和它们的混合物组成的群组的热固性材料。

[0067] 在各种热塑性材料和热固性材料中，在特定的实施例中，离聚物树脂或高度中和的酸聚合物组分可以包含内球芯层 330 或内球芯层 440。比如，可以使用皆由杜邦公司生产的Surlyn®、HPF 1000、HPF 2000、HPF AD1027、HPF AD1035、HPF AD1040 和它们的混合物。

[0068] 内球芯层 330 或内球芯层 440 可以通过例如热压模塑或注射模塑这样的制备方法制成。内球芯层 330 或内球芯层 440 的直径可以在约 19 毫米到约 37 毫米的范围内，或者在约 21 毫米到约 35 毫米的范围内，或者在约 23 毫米到 32 毫米的范围内。内球芯层 330 或内球芯层 440 可以具有 20 到 70 的表面邵氏 D 硬度。

[0069] 在某些实施例中，如果内球芯层 330 或者内球芯层 440 由热塑性材料制成，则外球芯层 320 或者外球芯层 430 可以由热固性材料制成。具体说，外球芯层 320 或者外球芯层 430 可以包含聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚脲弹性体、含二烯的聚合物（例如聚丁二烯）、交联茂金属催化聚烯烃、硅和它们的混合物。在特定的实施例中，外球芯层 320 或外球芯层 430 可以包含聚丁二烯。

[0070] 在特定的实施例中，为了实现优良的弹性性能，球芯层可以包含 1,4- 顺式聚丁二烯。具体地，1,4- 顺式聚丁二烯可以用作外球芯层 320 或外球芯层 430 的基材，并且与其它成分混合。然而，以 100 重量份的外球芯层 320 或外球芯层 430 的组分为基准，1,4- 顺式聚丁二烯总体上可以是至少 50 重量份。

[0071] 例如交联剂和具有较大比重的填充剂这样的其它添加剂可以进一步加入到外球芯层 320 或外球芯层 430 的组分中。交联剂可以选自由丙烯酸锌、丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌和甲基丙烯酸镁组成的群组。在特定的实施例中，为了实现增加的弹性，可以使用丙烯酸锌。

[0072] 为了增加比重，可以在球芯层的橡胶组分中添加适合的填充剂。填充剂可以是氧化锌、硫酸钡、碳酸钙和碳酸镁。还可以使用例如具有较大比重的金属粉末这样的其它填充剂，例如钨。凭借调节填充剂的量，可以控制外球芯层 320 或外球芯层 430 的比重。

[0073] 最后，外球芯层 320 或外球芯层 430 可以具有 30 到 75 的表面邵氏 D 硬度。

[0074] 作为选择地，内球芯层 330 或内球芯层 440 可以包含前述热固性材料，而外球芯层 320 或外球芯层 430 可以包含热塑性材料，或者它们的任意组合。

[0075] 在球芯构造是多层的实施例中，内球芯层（例如图 3 中的内球芯层 330 和图 4 中的内球芯层 440）的 C.O.R. 在每秒 40 米的条件下可以是约 0.79 到约 0.92，并且可以高于作为整体的高尔夫球的 C.O.R.。而且，高尔夫球的 C.O.R. 在每秒 40 米的条件下可以是至少约 0.77。

[0076] 在对高尔夫球的最后的表层进行模塑后，高尔夫球会经历各种传统的整理工艺 (finishing processes)，例如抛光、冲压和涂色。在 10 到 130 千克的负荷下，完成的高尔夫球可以具有 2 到 4 毫米的压缩变形。

[0077] 在特定的实施例中，各种测量的性质中的任意性质可以以任意组合出现在根据本实用新型高尔夫球中。比如，根据本实用新型的多件式高尔夫球可以显示出以下性质：(1) 在 10 到 130 千克的负荷下，高尔夫球具有约 2 到约 4 毫米的压缩变形；(2) 内球芯层具有在每秒 40 米的条件下约 0.79 到约 0.92 的回弹系数，内球芯的回弹系数高于高尔夫球的回弹系数；(3) 外表层具有约 20 到约 75 的邵氏 D 硬度；以及 (4) 外表层具有约 1kpsi 到约 150kpsi 的弯曲模量。

[0078] 实施例

[0079] 如下所述制作根据本实用新型的两种高尔夫球，并且将它们的耐磨损性与若干个比较例进行比较。

[0080] 对于每种高尔夫球，球芯由选自表 1 的材料制成，并且表层由选自表 2 的材料制成。表 1 和 2 中所列出的材料量以重量份 (pbw) 或重量百分比表示。

[0081]

表1-球芯材料		
胶料（rubber compound）：	A	B
TAIPOL™ BR0150*	100	100
丙烯酸锌	28	25
氧化锌	5	5
硫酸钡	16	18
过氧化物	1	1

[0082] TAIPOL™ BR0150 是台湾合成橡胶有限股份公司 (Taiwan Synthetic Rubber Corp) 生产的一种橡胶的商品名。

[0083]

表2-表层材料							
	C	D	E	F	G	H	I
PTMEG（pbw）	100	100	100	100			
BG（pbw）	15	15	15	15			
TMPME（占总组分的重量百分比）	10%	10%	0	10%			
DCP（占总组分的重量百分比）	0.2%	0.5%	0	0			
MDI（pbw）	87.8	87.8	55.0	87.8			
（NCO 指数）	1.01	10.1	1.01	1.01			
Texin® 245					100		
Elastollan® 1195A						100	
Surlyn® 8940							50
Surlyn® 9910							50

[0084] “PTMEG”是聚四亚甲基醚二醇，具有2,000的数均分子量，并且可从英威达(Invista)购得，其商品名是Terathane® 2000。“BG”是1,4-丁二醇，可从BASF和其它供应商购得。“TMPME”是三甲基丙烷单烯丙酯，可从瑞典柏斯托精细化学品公司购得。“DCP”是过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide)，可从拉波特化工有限公司(LaPorte Chemicals Ltd)购得。最后，“MDI”是二苯基甲烷二异氰酸酯，可从亨斯迈(Huntsman)购得，其商品名为Suprasec® 1100。

[0085] 表层材料C、D、E和F通过混合所示比例的PTMEG、BG、TMPME、DCP和MDI而形成。具体地，这些材料通过将组分高速剧烈搅拌1分钟而混合、在约70摄氏度的温度下开始、然后在约100摄氏度的温度下进行10小时的后固化工艺来制备。后固化的聚氨酯弹性体被磨成小碎片。

[0086] 表层材料G、H和I是传统的高尔夫球表层材料。Texin® 245是拜耳材料科技公司(Bayer MaterialScience AG)生产的热塑性聚氨酯树脂的商品名。Elastollan® 1195A是巴斯夫(BASF)生产的热塑性聚氨酯树脂的商品名。Surlyn® 8940和Surlyn® 9910是杜邦公司生产的离聚物树脂的商品名。

[0087] 由上述球芯材料和表层材料制造如表3所示的七种高尔夫球。总体上，这些高尔夫球采用高尔夫球制造领域公知的传统注射模塑工艺制造。

[0088] 在每一种情况下，球芯的直径为39.3mm，总的高尔夫球直径为42.7mm，并且高尔夫球的总重量是45.4克。

[0089]

表3-高尔夫球耐磨损性								
	实施例			比较例				
	1	2		3	4	5	6	7
球芯-橡胶	A	A		A	A	A	A	B
表层								
树脂	C	D		E	F	G	H	I
硬度，邵氏D	53	53		53	53	53	53	69
耐磨损性								
评级	2	1		3	4	3	3	4

[0090] 采用以下方法进行耐磨损性测试：将耐克标准沙坑杆(Nike Victory Red forged standard sand wedge)(杆面倾角：54°；反弹角：12°；杆身：True Temper Dynamic Gold shaft；杆身硬度：S)固定至由宫前有限公司(Miyamae Co.,Ltd.)制造的挥杆机器人，然后以约32m/s的杆头速度挥杆。球杆面朝向正击打(square hit)。调整球座前/后位置，以便球座处于向下挥杆时球杆垂直的点的后面4英寸。调整球座的高度和球杆相对于球座的尖部-跟部位置，以便撞击痕迹的中心在底部上方约3/4英寸，并且位于球杆面的尖部到跟部的中心。对每一种球的三个样品进行测试。对每一球击打三次。

[0091] 还可以使用其它方法测定耐磨损性，例如名称为“高尔夫球磨损指标(Golf Ball Wear Indicator)”、申请日为2010年1月21日、申请人为布拉德·塔特玛克(Brad Tutmark)的美国12/691,282号专利申请中所公开的方法。

[0092] 在上述的耐磨损性测试之后，肉眼观察每一种高尔夫球并根据以下等级对每一种高尔夫球评级：当很少或几乎没有破损可见，仅有沟槽印记或凹陷时将高尔夫球表层评为“1”；当表层明显可见小的破口和/或沙纹(ripple)时将高尔夫球表层评为“2”；当中等量的表层材料从球的表面提起，但表面材料依然附着在球上时将高尔夫球表层评为“3”；最后，当表层材料脱去或者几乎没有表层材料附着在高尔夫球上时将高尔夫球表层评为“4”。

[0093] 通过使用邵氏D硬度测量器在要测量的层的球面上测量球芯和表层的邵氏D硬度值。

[0094] 如表3所示，由包括具有位于硬段的交联的交联热塑性聚氨酯弹性体的组分制成的高尔夫球实施例1和2提供优良的耐磨损性，其中交联是位于硬段的不饱和键在自由基引发剂催化下的反应产物。

[0095] 尽管已经描述了本实用新型的各种不同的实施例，但是说明书旨在作为范例，而不是限制，而且对于本领域普通的技术人员来说，本实用新型范围内还可以有更多的实施例和实施方式是显而易见的。因此，本实用新型仅受权利要求的限制。另外，在权利要求范围内可以作出各种更改和变换。

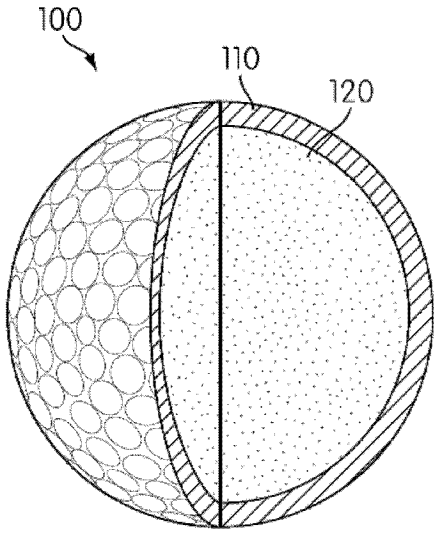


图 1

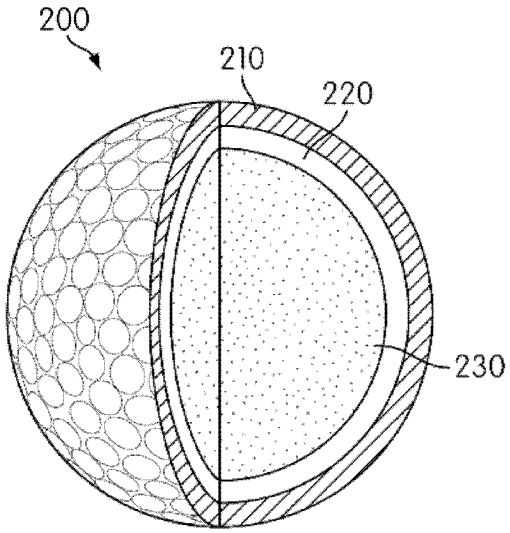


图 2

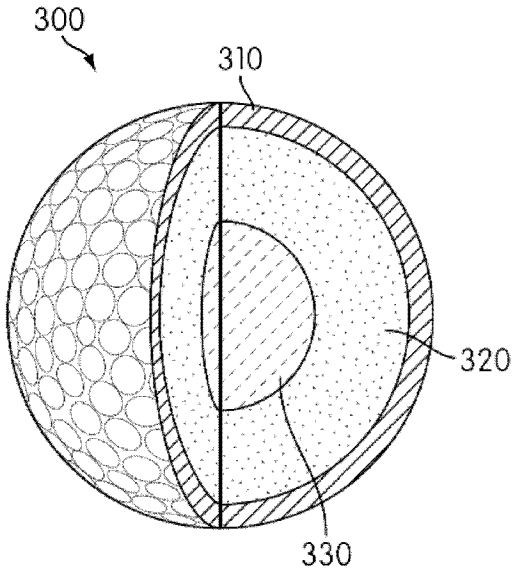


图 3

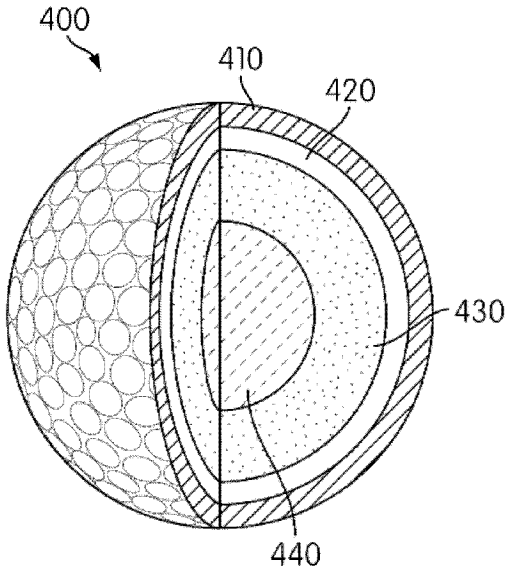


图 4