

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4116408号
(P4116408)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int.Cl.		F I	
A 6 3 B 37/00	(2006.01)	A 6 3 B 37/00	L
A 6 3 B 37/12	(2006.01)	A 6 3 B 37/12	
A 6 3 B 45/00	(2006.01)	A 6 3 B 45/00	B

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-347166 (P2002-347166)	(73) 特許権者	500474251
(22) 出願日	平成14年11月29日(2002.11.29)		テイラー・メイド・ゴルフ・カンパニー・
(65) 公開番号	特開2003-210616 (P2003-210616A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成15年7月29日(2003.7.29)		アメリカ合衆国、92008 カリフォル
審査請求日	平成17年11月29日(2005.11.29)		ニア州、カールズバッド、フェルミ・コー
(31) 優先権主張番号	033205		ト、5545
(32) 優先日	平成13年12月28日(2001.12.28)	(74) 代理人	100066692
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100088926
			弁理士 長沼 暉夫
		(74) 代理人	100116975
			弁理士 磯山 朝美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール層およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カバー層、及びゴルフボールのコアとカバーの間に位置する中間層から選ばれる、ゴルフボール構成材であって、

(a) (i) 芳香族ビニル化合物を含む第一のポリマーブロック、

(ii) ジエン化合物、及びジエン化合物の水素化生成物から選ばれる第一の化合物を含む第二のポリマーブロック、

(iii) ジエン化合物、ジエン化合物の水素化生成物、及び芳香族ビニル化合物から選ばれる第二の化合物を含む第三のポリマーブロック、及び

(iv) 少なくとも一つのヒドロキシル基

を有するトリブロックコポリマー、

(b) イオノマー性基材ポリマー、及び

(c) メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレン、メチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン、エチレンビニルアセテート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、塩素化ポリエチレン、無水マレイン酸基を含むポリマー、及びこれらの混合物から選ばれるポリマー改良剤、を含む、ゴルフボール構成材。

【請求項2】

基材ポリマーがコポリマー性ポリマー、ターポリマー性ポリマー、及びこれらの混合物から選ばれるイオノマー性ポリマーを含む、請求項1に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 3】

トリブロックコポリマー対基材ポリマーの重量比が約10:90から約90:10の範囲である、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 4】

トリブロックコポリマー対基材ポリマーの重量比が約10:90から約70:30の範囲である、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 5】

トリブロックコポリマー対基材ポリマーの重量比が約10:90から約60:40の範囲である、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 6】

ゴルフボール構成材が、トリブロックコポリマーと基材ポリマーとの総量の100重量部当たり約0.1から約15重量部の量のポリマー改良剤を含む、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 7】

ゴルフボール構成材が、トリブロックコポリマーと基材ポリマーとの総量の100重量部当たり約1から約10重量部の量のポリマー改良剤を含む、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 8】

ゴルフボール構成材が、トリブロックコポリマーと基材ポリマーとの総量の100重量部当たり約20重量部未満の量のポリマー改良剤を含む、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 9】

ゴルフボール構成材が、トリブロックコポリマーと基材ポリマーとの総量の100重量部当たり約15重量部未満の量のポリマー改良剤を含む、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 10】

UV安定剤、光安定剤、光重合開始剤、補助開始剤、酸化防止剤、着色料、分散剤、離型剤、加工助剤、無機充填剤、有機充填剤、及びこれらの混合物から選ばれる成分をさらに含む、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 11】

無水マレイン酸基を含むポリマーが、無水マレイン酸改良エチレン-プロピレンコポリマー、無水マレイン酸改良エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、無水マレイン酸改良ポリエチレン、無水マレイン酸改良ポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸ターポリマー、及び無水マレイン酸-インデン-スチレン-クマロンポリマーから選ばれる、請求項 1 に記載のゴルフボール構成材。

【請求項 12】

カバー層、及びゴルフボールのコアとカバーの間に位置する中間層から選ばれる、ゴルフボール構成材の製造方法であって、

(a) (i) 芳香族ビニル化合物を含む第一のポリマーブロック、

(ii) ジエン化合物、及びジエン化合物の水素化生成物から選ばれる第一の化合物を含む第二のポリマーブロック、

(iii) ジエン化合物、ジエン化合物の水素化生成物、及び芳香族ビニル化合物から選ばれる第二の化合物を含む第三のポリマーブロック、及び

(iv) 少なくとも一つのヒドロキシル基

を有するトリブロックコポリマー；

(b) イオノマー性基材ポリマー；及び

(c) メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレン、メチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン、エチレンビニルアセテート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、塩素化ポリエチレン、無水マレイン酸基を含むポリマー、及びこれらの混合物から選ばれるポリマー改良剤；

10

20

30

40

50

を含む組成物を調製し、そして、
当該組成物をゴルフボール構成材に配合すること、
を含む製造方法。

【請求項 1 3】

組成物を調製する工程が、該組成物をドライブレンディングする工程を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

組成物を調製する工程が、ミル、密閉式ミキサーまたは押出機を用いて組成物を混合する工程を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

組成物を混合する工程が組成物の熔融を含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

(A) コア；及び
(B) 外側のカバー層；そして、任意に、
(C) 前記コアと前記外側のカバー層の間に位置する、一つ又はそれ以上の中間層；
を含むゴルフボールであって、
当該外側のカバー層、及び/又は存在する場合には当該一つ又はそれ以上の中間層が、
(a) (i) 芳香族ビニル化合物を含む第一のポリマーブロック、
(ii) ジエン化合物、及びジエン化合物の水素化生成物から選ばれる第一の化合物
を含む第二のポリマーブロック、
(iii) ジエン化合物、ジエン化合物の水素化生成物、及び芳香族ビニル化合物から
選ばれる第二の化合物を含む第三のポリマーブロック、及び
(iv) 少なくとも一つのヒドロキシル基
を有するトリブロックコポリマー；

(b) イオノマー性基材ポリマー；及び

(c) メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレン、メチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン、エチレンビニルアセテート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、塩素化ポリエチレン、無水マレイン酸基を含むポリマー、及びこれらの混合物から選ばれるポリマー改良剤、
の混合物を含む、ゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般にゴルフボールカバーおよび中間層に関し、更に詳細にはゴルフボールの性能を最適にする目的でのゴルフボールカバーおよび中間層の製造に用いるゴルフボール層に関する。本発明は、このようなゴルフボール層の製造法にも関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴルフボールは、一般的にはコアとコアを取り囲んでいる少なくとも1層とを含んでいる。ボールは、ツーピース、糸巻きまたは多層ボールとして分類することができる。ツーピースボールは、球形の内部コアと外側のカバー層を含んでいる。糸巻きボールは、コアと、コアの周りに緊張下で所望の直径まで巻かれたゴム糸と、カバー層を含んでいる。糸巻きボールのカバー層は、一般的にはバラタゴム材料または熱硬化性ポリウレタンから作られている。多層ボールは、コアと、カバー層と、1以上の中間層を含んでいる。

【0003】

一般に、ツーピースボールは、打ったときには良好な耐久性と飛距離を有するが、「打球感」、すなわちボールを打ったときにゴルファーに伝わる全般的な感触、がよくなく、スピン速度が低いため、ボールコントロールがよくない。バラタゴムカバーを有する糸巻きボールは、概してスピン速度が高く、コントロールが良好であり、しかも打球感が良好であるが、ツーピースボールに比較して耐久性がよくなく、飛距離が短い。多層ボールは、

10

20

30

40

50

一般にツーピースと糸巻きボールの間の性能特性を有し、すなわち、多層ボールは耐久性と飛距離がツーピースボールより劣るが糸巻きバラタボールより優れており、打球感とスピン速度は糸巻きバラタボールに劣るがツーピースボールより優れている。

【0004】

ゴルフボールのコア、カバーおよび任意の中間層に用いられる組成物の材料特性は、ボールの性能を決定する重要な因子である。特に、カバー層の組成は、ボールの耐久性、耐剪断-切断性、スピード、スピン速度、打球音(ゴルフクラブのヘッドでボールを打つときに生じる音)、および打球感を決定する上で重要である。最も望ましい性能を有するボールを創り出すのを可能にするカバー層製造する目的で、異なる物性を有する様々な材料が用いられる。特に、多くの市販のボールのカバー層は、軟質または硬質イオノマー樹脂、エラストマー樹脂またはこれらの混合物を用いて作られる。

10

【0005】

一般に用いられるイオノマー樹脂は、オレフィンと不飽和カルボン酸の金属塩とのイオノマー性コポリマー、またはその構造中にコモノマーを有するイオノマー性ターポリマーである。これらの樹脂は、レジリエンス、曲げ弾性率、および硬度が変化する。これらの樹脂の例としては、E.I. DuPont de Nemours & Company、ウィルミントン、デラウェア製のSURLYN、およびExxonMobil Corporation、アーヴィング、テキサス製のIOTEKという商標で発売されているものが挙げられる。イオノマー性コポリマーはゴルフボールカバーに用いるのに特に好ましいが、それらが優れた耐久性と高レジリエンスを有するボールカバーを生成するからである。イオノマー性ターポリマーは、ボールスピードと耐久性は犠牲になるが、スピンと打球感の向上したカバーを製造するのに用いられる。ゴルフボールカバーに用いられるエラストマー樹脂としては、利用可能な様々な熱可塑性または熱硬化性エラストマー、ポリウレタン、ポリエーテルエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、およびターポリマー性イオノマーが挙げられる。

20

【0006】

ボールカバーおよび中間層の製造に用いるときに良好な性能を提供する特定のエラストマー材料は、芳香族ビニル化合物を含んでなる第一のポリマーブロック、ジエン化合物を含んでなる第二のポリマーブロック、およびブロックコポリマーにあるヒドロキシル基を有するトリブロックコポリマー、またはこのトリブロックコポリマーの水素化生成物である。末端のブロックコポリマーにヒドロキシル基を有するこのブロックコポリマーの一例は、Kuraray Company、倉敷、日本からHG-252という商標で発売されている。この材料をボールカバーおよび中間層に配合することによって、良好な打球感を有ししかも良好なボールスピードと剪断-切断耐久性を保持しているボールが得られるが、これらの特性は概して一度に最大にすることは困難である。

30

【0007】

しかしながら、これらのトリブロックコポリマーを配合しているカバーは、プレー中にボールを打った後に亀裂を生じる可能性がある。これらのトリブロックコポリマーを配合したカバーを有するボールの耐久性試験中に、カバーに亀裂が生成し、広がるのが観察された。この亀裂により、ボール性能および長期耐久性が実質的に低下する。これらの亀裂は、中間層に生成した後、続いてカバーにまで広がる可能性もある。また、性能を最適にするには、カバーの耐剪断-切断性を更に改良する必要がある。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記の点を考慮すれば、トリブロックコポリマーを層に配合することによってゴルフボールの性能特性を最適にし、カバーおよび中間層における亀裂の形成をなくしまたは減少させるゴルフボールカバーおよび中間層が必要なことは明らかである。ボール層は、現在の層によって提供されるより大きな加工および調製上の問題点をほとんどまたは全く伴わないものでもあるべきである。本発明は、これらおよび他の要件を満足し、更に関連の利点をも提供する。すなわち、本発明の目的とするところは、打球感およびコントロール性などを含めた良好なボール特性を有し、かつ優れた耐剪断-切断性および耐亀裂性を有する

50

ゴルフボールのためのゴルフボール層およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定のトリブロックコポリマーまたはその水素化生成物、基材ポリマー、およびポリマー改良剤を配合したゴルフボール層として体现される。トリブロックコポリマーは、芳香族ビニル化合物を含んでなる第一のポリマーブロック、ジエン化合物を含んでなる第二のポリマーブロック、およびブロックコポリマーにあるヒドロキシル基を有する。ポリマー改良剤は、耐衝撃性改良剤、機能性ポリマー、またはこれらの混合物を配合している。機能性ポリマーは、グリシジル基、ヒドロキシル基、無水マレイン酸基またはカルボキシル基を有するコポリマーまたはターポリマー、またはこれらのコポリマーおよびターポリマーの混合物を配合している。

10

【0010】

基材ポリマーは、コポリマー性ポリマー、ターポリマー性ポリマーまたはこれらの混合物を含んでなるイオノマー性ポリマーを配合することができる。基材ポリマーは、非イオノマー性ポリマーを配合することもできる。層は、ゴルフボールのカバーまたは中間層であることができる。層におけるトリブロックコポリマー対基材ポリマーの重量比は、好ましくは約10:90から約90:10の範囲であり、更に好ましくは約10:90から約70:30の範囲であり、最も好ましくは約10:90から約60:40の範囲である。

【0011】

耐衝撃性改良剤を配合するときには、層は耐衝撃性改良剤をトリブロックコポリマーと基材ポリマーの総量の100重量部当たり約0.1から約15重量部、更に好ましくは100重量部当たり約1から約10重量部の量で配合する。特に好ましい耐衝撃性改良剤としては、アクリル酸耐衝撃性改良剤、エチレンビニルアセテート、ポリアリールエーテル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン、および塩素化ポリエチレン、またはこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいアクリル酸耐衝撃性改良剤としては、メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレン、メチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレン、またはこれらの混合物が挙げられる。機能性ポリマーを配合するときには、層はこの機能性ポリマーをトリブロックコポリマーと基材ポリマーの総量の100重量部当たり約0.1から約15重量部、更に好ましくは100重量部当たり約1から約10重量部の量で配合する。層は、好ましくはポリマー改良剤の総量をトリブロックコポリマーと基材ポリマーの総量の100重量部当たり約20重量部未満を配合し、更に好ましくは100重量部当たり約15重量部未満を配合する。

20

30

【0012】

本発明の範囲内のゴルフボール層は、UV安定剤、光安定剤、光重合開始剤、補助開始剤、酸化防止剤、着色料、分散剤、離型剤、加工助剤、無機充填剤、有機充填剤、またはそれらの混合物を配合することもできる。

【0013】

本発明は、上記トリブロックコポリマーおよび/またはその水素化生成物、基材ポリマー、および上記のようなポリマー改良剤を含んでなる組成物を調製した後、組成物をゴルフボール層に配合することを包含する、ゴルフボール層の製造法でもある。組成物の調製工程は組成物のドライブレンドを組込むことができ、またはミル、密閉式ミキサーまたは押出機を用いる組成物の混合を組込むこともできる。組成物の混合工程は、組成物の熔融を組込むこともできる。

40

【0014】

本発明の組成物を調製する方法の工程は、トリブロックコポリマーおよび/またはその水素化生成物、ポリマー改良剤、および基材ポリマーを含んでなる濃縮物を調製し、トリブロックコポリマーおよび/またはその水素化生成物および基材ポリマーを配合している予備組成物を調製し、濃縮物をこの予備組成物に加えることを組込むこともできる。

【0015】

本発明の他の特徴および利点を、下記の好ましい態様の詳細な説明により明らかにする。

50

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、(a)芳香族ビニル化合物を含んでなる第一のポリマーブロック、ジエン化合物を含んでなる第二のポリマーブロック、およびブロックコポリマーにあるヒドロキシル基を有するトリブロックコポリマー、またはこのトリブロックコポリマーの水素化生成物、(b)イオノマー性ポリマー、非イオノマー性ポリマーまたはこれらの混合物を包含する基材ポリマー、および(c)耐衝撃性改良剤、またはグリシジル基、ヒドロキシル基、無水マレイン酸基、またはカルボキシル基を有するコポリマーまたはターポリマー(これらは集会的に「機能性ポリマー」と呼ばれる)、またはこれらの混合物を配合しているゴルフボール層または中間層を包含する。本発明は、このようなゴルフボール層の製造方法も包含する。ポリマー性改良剤をボールカバーに添加することにより、プレー中の反復衝撃によるこれらのカバーにおける破断が少なくなりまたはなくなる。

10

【0017】

上記のボール層において、トリブロックコポリマー対基材ポリマーの重量比は、好ましくは約10:90から約90:10の範囲である。更に好ましくは、この比は約10:90から約70:30の範囲であり、最も好ましくはこの比は約10:90から約60:40の範囲である。ボール層における耐衝撃性改良剤または機能性ポリマーの量は、好ましくはトリブロックコポリマーおよび基材ポリマーの総量の100重量部当たり約0.1から約15重量部の範囲であり、更に好ましくは100重量部当たり約1から約10重量部の範囲である。ボール層におけるポリマー改良剤の量は、好ましくはトリブロックコポリマーおよび基材ポリマーの総量の100重量部当たり約20重量部未満であり、更に好ましくは100重量部当たり約15重量部未満の範囲である。

20

【0018】

本発明で用いるのに適する耐衝撃性改良剤としては、メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレンまたはメチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレンのようなアクリル酸耐衝撃性改良剤、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)、エチレンビニルアセテート、ポリアリールエーテル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)、および塩素化ポリエチレン(CPE)が挙げられる。メチルメタクリレートブチルアクリレートスチレンまたはメチルメタクリレートエチルヘキシルアクリレートスチレンのようなアクリル酸耐衝撃性改良剤は、メチルメタクリレートをアルキルアクリレートエラストマーにグラフトすることによって調製される。市販のアクリル酸耐衝撃性改良剤としては、Rohm & Haas Co. から発売されているParaloid KM-334、Paraloid KM-342、Paraloid KM-355、Paraloid KM-365、Paraloid KM-369、Paraloid EXL-2314、Paraloid EXL-3300、Paraloid EXL-3361、およびHIA-80が挙げられる。本発明のボールカバーに用いられるエチレンビニルアセテートはビニルアセテート含量の範囲内にあることができるが、耐衝撃性改良特性を最適にするには、それらは好ましくは約15%から約60%、更に好ましくは約30%から約50%、最も好ましくは約40%から約50%の範囲の耐衝撃性改良を目的とするビニルアセテート含量を有する。ABS耐衝撃性改良剤は、スチレンとアクリロニトリルをポリブタジエンまたはポリブタジエン基材に重合することによって調製される。MBS耐衝撃性改良剤は、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物をポリブタジエンまたはポリブタジエンスチレンゴムにグラフトすることによって調製される。市販のMBS耐衝撃性改良剤の例としては、Rohm & Haas Co. から発売されているParaloid BTA-702S、Paraloid BTA-711、Paraloid BTA-736S、Paraloid BTA-740、Paraloid BTA-753、Paraloid BTA-780S、およびParaloid EXL-2600が挙げられる。CPEポリマーは、HDPE(高密度ポリエチレン)を塩素化することによって調製される。

30

40

【0019】

上記のように、基材ポリマーはイオノマー性ポリマーを配合することができる。適当なイオノマー性ポリマーとしては、コポリマー性イオノマーおよびターポリマー性イオノマー、またはこれらの混合物が挙げられる。コポリマー性イオノマーは、 α -オレフィンと3-8個の炭素原子を有する、 α -不飽和カルボン酸のコポリマー中の少なくとも一部のカルボ

50

キシル基を金属イオンで中和することによって得られる。適当な -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、および1-ヘキセンが挙げられる。適当な不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸が挙げられる。コポリマー性イオノマーとしては、様々な酸含量と、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、スズ、亜鉛、アルミニウム、またはこれらの組合せなどの一価または二価カチオンによって中和された酸中和度を有するイオノマーが挙げられる。

【0020】

ターポリマー性イオノマーは、 -オレフィンと3から8個の炭素原子を有する、 -不飽和カルボン酸と2から22個の炭素原子を有する、 -不飽和カルボキシレートターポリマー中の少なくとも一部のカルボキシル基を金属イオンで中和することによって得られる。適当な -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、および1-ヘキセンが挙げられる。適当な不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸が挙げられる。ターポリマー性イオノマーとしては、様々な酸含量と、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、スズ、亜鉛、アルミニウム、またはこれらの組合せなどの一価または二価カチオンによって中和された酸中和度を有するイオノマーが挙げられる。

【0021】

上記のように、基材ポリマーは非イオノマー性ポリマーを配合することもできる。適当な非イオノマー性ポリマーとしては、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、熱可塑性ゴム、熱可塑性加硫ゴム、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、コポリマー性ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアリーレート、ポリアクリレート、ポリフェニルエーテル、改良ポリフェニルエーテル、高耐衝撃性ポリスチレン、ジアルキルフタレートポリマー、メタロセン触媒ポリマー、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン(ABS)、スチレン-アクリロニトリル(SAN)(オレフィン修飾SANおよびアクリロニトリルスチレンアクリロニトリルなど)、スチレン-無水マレイン酸(S/MA)ポリマー、スチレン性コポリマー、スチレン性ターポリマー、セルロースポリマー、液晶ポリマー(LCP)、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマー(EPDM)、エチレンビニルアセテート(EVA)、およびポリシロキサンが挙げられる。本発明の範囲内で用いるのに特に適した非イオノマー性ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニルスルフィド、ポリプロピレンオキシド、ポリフェニルオキシド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルエステルエラストマー、ポリエステルエステルエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、プロピレン-ブタジエンコポリマー、エチレンとプロピレンの改良コポリマー、スチレン性コポリマー(スチレン性ブロックコポリマーおよびランダムに分布したスチレン性コポリマー、例えばスチレン-イソブチレンコポリマーおよびスチレン-ブタジエンコポリマーなど)、動的に加硫したポリプロピレン/エチレン-プロピレンジエンコポリマー、ポリエーテルまたはポリエステル熱可塑性ウレタン、および熱硬化性ポリウレタンが挙げられる。適当なポリアミドとしては、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、または1,4-シクロヘキシルジカルボン酸のようなジカルボン酸とエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたはデカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミンまたはm-キシリレンジアミンのようなジアミンとのポリ縮合、 -カプロラクタムまたは -ラウロラクタムのような環状ラクタムの開環重合、6-アミノカプロン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸または12-アミノドデカン酸のようなアミノカルボン酸のポリ縮合、または環状ラクタムとジカルボン酸およびジアミンとの共重合によって得られる樹脂が挙げられる。適当なポリアミドの具体例としては、Nylon 6、Nylon 66、Nylon 610、Nylon 11、Nylon 12、共重合Nylon、Nylon MXD6、およびNylon 46が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

適当な非イオノマー性ポリマーの例としては、GE Plastics、ピッツフィールド、マサチューセッツから発売されているLEXAN、VALOX、NORYLおよびNORYL GTX、ATOFINA Chemicals、フィラデルフィア、ペンシルバニアから発売されているCRISTAMID、EMX-CHEMIE、サムター、サウスカロライナから発売されているGRILAMID、E. I. DuPont de Nemour & Co.、ウィルミントン、デラウェアから発売されているZYTEL、Eastman Chemical Company、キングSPORT、テネシーから発売されているTENITE、Exxon Mobil、ヒューストン、テキサスから発売されているEXXPOL、およびBFGoodrich、クリーブランド、オハイオから発売されているESTANEという商標で発売されているものが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

上記のように、本発明のボールカバーまたは中間層におけるポリマー改良剤は、グリシジル基、ヒドロキシル基、無水マレイン酸基またはカルボキシル基を有するコポリマーまたはターポリマーであって、集合的に機能性ポリマーと呼ばれるものを包含することができる。これらのコポリマーおよびターポリマーは、 α -オレフィンを含んでなる。適当な α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、および1-トリアコンテンが挙げられる。これらの α -オレフィンの1個以上を用いてもよい。

【 0 0 2 4 】

ポリマー改良剤中のコポリマーまたはターポリマーにおける適当なグリシジル基の例としては、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルマレエート、およびイタコネートグリシジルアクリレートおよびメタクリレートのような脂肪族グリシジルのエステルおよびエーテル、および2-シクロヘキセン-1-グリシジルエーテル、シクロヘキセン-4,5-ジグリシジルカルボキシレート、シクロヘキセン-4-グリシジルカルボキシレート、5-ノルボルネン-2-メチル-2-グリシジルカルボキシレート、およびエンドシス-ビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジグリシジルジカルボキシレートのような脂肪族グリシジルのエステルおよびエーテルも挙げられる。グリシジル基を有するこれらのポリマーは、不飽和カルボン酸のエステル、例えばアルキル(メタ)アクリレートまたは不飽和カルボン酸のビニルエステルを含んでなることができる。グリシジル基を有するポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーとの共重合またはグラフト重合によって得ることができる。グリシジル基を有する適当なターポリマーの例としては、Atofina Chemicalsから発売されているLOTADER AX8900およびAX8920、E. I. Du Pont de Nemours & Co.から発売されているELVALOY、およびNippon Petrochemical Co. Ltd.から発売されているREXPEARLが挙げられる。エポキシモノマーを含んでなり、本発明の範囲内で用いるのに適するコポリマーの他の例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマーであって、ポリブタジエンブロックがエポキシ基を含んでいるもの、およびスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマーであって、ポリイソプレンブロックがエポキシを含むものが挙げられる。これらのエポキシ機能性コポリマーの市販例としては、Daicel Chemical Industries, Ltd.から発売されているESBS A1005、ESBS A1010、ESBS A1020、ESBS AT018、およびESBS AT019が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の範囲内で用いるのに適した無水マレイン酸基を配合したポリマーまたはターポリマーの例としては、無水マレイン酸改良エチレン-プロピレンコポリマー、無水マレイン酸改良エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、無水マレイン酸改良ポリエチレン、無水マレイン酸改良ポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸ターポリマー、および無水マレイン酸-インデン-スチレン-クマロンポリマーが挙げられる。無水マレイン酸を配合している市販コポリマーの例としては、Sumitomo Chemical Co.から発売されているBONDINE、例えばBONDINE AX8390であって、エチレンアクリレートと無水マレイン酸との合算含量が32重量%であるエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸

10

20

30

40

50

ターポリマー、およびBONDINE TX TX8030であって、エチレンアクリレートと無水マレイン酸との合算含量が15重量%であり且つ無水マレイン酸含量が1%から4重量%であるエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸ターポリマー、Atofina Chemicalsから発売されている無水マレイン酸含有LOTADER 3200、3210、6200、8200、3300、3400、3410、7500、5500、4720および4700、無水マレイン酸含量が0.7重量%であり、Exxon Chemical Co.から発売されている無水マレイン酸改良エチレン-プロピレンコポリマーであるEXXELOR VA1803、およびポリスチレン末端ブロックとポリ(エチレン/ブチレン)中央ブロックを有し、Shell Chemicalから発売されている無水マレイン酸機能性トリブロックコポリマーであるKRATON FG 1901Xが挙げられる。

【0026】

本発明の範囲内のゴルフボールカバーまたは中間層は、ゴルフボールおよびボール組成物に一般に用いられる1種類以上の追加成分を適当な量で含むこともできる。添加剤および安定剤のような特殊な機能を達成する目的で提供される薬剤を含むことができる。適当な成分としては、UV安定剤、光安定剤、酸化防止剤、着色料、分散剤、離型剤、および加工助剤が挙げられる。

【0027】

本発明の範囲内のゴルフボールまたは中間層は、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫化亜鉛または酸化亜鉛のような無機充填剤を配合することもできる。酸化亜鉛、硫酸バリウム、タングステンまたは基材のポリマー性樹脂より高い密度を有する他の金属粉末のような追加充填剤を選択して、本発明の範囲内でゴルフボールおよびボール組成物の配合物に追加の密度を付与することができる。連続または非連続的な任意の有機または無機繊維を、組成物に加えることもできる。

【0028】

本発明は、上記トリブロックコポリマー、基材ポリマーおよびポリマー改良剤を配合しているゴルフボールカバーおよび中間層の製造方法でもある。この方法は、ゴルフボールカバーおよび中間層の多数の既知製造方法を結合することができる。カバーおよび中間層の様々な成分を、同時にまたは逐次的に混合することができる。タンブラーミキサー、V型ブレンダー、またはリボンブレンダーのようなドライブレンド装置を用いて、カバー組成物を調製することができる。これらの成分を、ミル、密閉式ミキサー、押出機またはこれらの組合せを用いて、融解または化学反応を生じさせる目的で熱エネルギーを加えてまたは加えることなく組成物と混合しまたは逐次的に加えることもできる。

【0029】

本発明の範囲内の方法では、ポリマー改良剤をトリブロックコポリマーおよび基材ポリマーと予備混合して、ポリマー改良剤の高濃度を有する濃縮物を形成することができる。次に、この濃縮物を、ドライブレンドまたは溶融混合を用いてトリブロックコポリマーおよび基材ポリマーの配合物に導入することができる。ポリマー改良剤を濃厚顔料に加えて、これを次に組成物に加えて、ゴルフボールに白色を付与することもできる。上記組合法の任意の組合せを、本発明の範囲内の方法に組み込むことができる。

【0030】

実施例

本発明の範囲内のカバーを有するゴルフボールを調製し、様々な特性について試験した。それぞれ12個ずつのボールからなる2群を調製した。

【0031】

試験群Iは、本発明の範囲内のカバーを有するボールType 1-6、および比較ボールとしてのボールType 7を包含した。群Iのボールはそれぞれ、直径が1.48インチおよびコンプレッション70のコアと、厚みが0.05インチおよびショアD硬度が40のコア上の中間層を有していた。厚みが0.05インチのカバー層を、それぞれの中間層の上に置いた。ボールType 1-6のカバー層は、トリブロックコポリマー(HG-252)、イオノマー性ポリマー(SURLYN 6120)、および耐衝撃性改良剤(EXL 2691A、Rohm & Haas Co.より発売)を含んでなるものであった。ボールType 4-6のカバー層は、無水マレイン酸を配合しているターポリマー(LOTAD

10

20

30

40

50

ER AX3410)をも含んでなるものであった。ボールType 7のカバー層はトリブロックコポリマーとイオノマー性ポリマーのみを配合しており、これらのボールは比較ボールとして用いた。群IのボールTypeのカバーの組成を、下表1に示す。以下、表中のwt%は重量%を、pphはトリブロックコポリマー(HG-252)とイオノマー性ポリマー(Surlyn 6120)との総量の100重量部当りの重量部を示す。

【0032】

【表1】

表1: 群Iのボールカバーの組成

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6	Type 7
HG-252 wt %	50	50	50	50	50	50	50
Surlyn 6120 wt%	50	50	50	50	50	50	50
EXL 2691A pph	2	4	6	2	2	4	0
Lotader AX 3410 pph	0	0	0	2	4	2	0

10

20

【0033】

試験群IIは、本発明の範囲内にあるカバーを有するボールType 8-12、および比較ボールとしてのボールType 13を包含していた。群IIのボールはそれぞれ、直径が1.58インチおよびコンプレッションが70のコアを有していた。厚みが0.05インチのカバー層を、それぞれのコア上に置いた。ボールType 8-12のカバー層は、トリブロックコポリマー(HG-252)、イオノマー性ポリマー(SURLYN 6120)、および耐衝撃性改良剤(EXL 2691A、Rohm & Haas Co. から発売)を含んでなるものであった。ボールType 10-12のカバー層は、更に無水マレイン酸を配合しているターポリマー(LOTADER AX3410)を含んでなるものであった。ボールType 13のカバー層は、トリブロックコポリマーとイオノマー性ポリマーのみを配合しており、比較ボールとして用いた。群IIのボールTypeのカバーの組成を、下表2に示す。

30

【0034】

【表2】

表2: 群IIのボールカバーの組成

	Type 8	Type 9	Type 10	Type 11	Type 12	Type 13
HG-252 wt %	50	50	50	50	50	50
Surlyn 6120 wt%	50	50	50	50	50	50
EXL 2691A pph	2	4	2	2	4	0
Lotader AX 3410 pph	0	0	2	4	2	0

10

【0035】

試験群IIIは、本発明の範囲内にあるカバーを有するボールType 14-17、および比較ボールとしてのボールType 18を包含した。群IIIのボールはそれぞれ、直径が1.48インチおよびコンプレッションが70のコアと、厚みが0.05インチおよびショアド硬度が40のコア上の中間層とを有していた。厚みが0.05インチのカバー層を、それぞれの中間層上に置いた。ボールType 14 - 17のカバー層は、トリブロックコポリマー(HG-252)、イオノマー性ポリマー(SURLYN 6120)、および無水マレイン酸を配合しているターポリマー(LOTADER AX 3410)またはグリシジル基を配合しているターポリマー(LOTADER AX 8900またはAX 8920)を含んでなるものであった。ボールType 18のカバー層はトリブロックコポリマーとイオノマー性ポリマーのみを配合しており、これらのボールは比較ボールとして用いた。群IIIのボール型の組成を、下表3に示す。

20

【0036】

【表3】

表3: 群IIIのボールカバーの組成

	Type 14	Type 15	Type 16	Type 17	Type 18
HG-252 wt %	50	50	50	50	50
Surlyn 6120 wt%	50	50	50	50	50
Lotader AX 8900 pph	2	0	0	0	0
Lotader AX 8920 pph	0	2	4	0	0
Lotader AX 3410 pph	0	0	0	4	0

30

40

【0037】

上記のボールを、カバー硬度、PGAコンプレッション、および制御条件下で8番アイアンで打ったときの打球速度およびスピンについて試験した。ボールは、ピッチングウェッジで衝撃を加えた後のボールを検査し、それぞれを1(優れている)から5(不良)まで数値で分類し、所定のボールTypeについての結果を平均することによって測定した耐剪断-切断性に

50

についても試験した。最後に、ボールを、50、100および150回衝撃を加えた後に使用できなくなったボールの数を測定することによって反復衝撃に対する耐久試験について試験した。破損は、カバーの明白な亀裂または裂け目を点検することによって決定した。上記のボールの他に、Titleist Companyから発売されているTour Balata、ProfessionalおよびHP Tour、およびNike Companyから発売されているTour Accuracyの4種類のボールも、耐久性を除く同一パラメーターについて試験した。群I、IIおよびIIIについての試験結果を、下表4、5および6に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 4】

表4: 群Iのボールカバーおよび比較ボールの試験結果

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6	Type 7	Tour Balata	HP Tour
カバー硬度 Shore D	50	49	50	49	49	49	51	48	58
PGA コンプレッション	69	71	71	70	69	70	68	76	71
8番アイアン速度(mph)	109.3	109.3	108.6	109.0	108.5	108.7	108.8	108.5	108.6
8番アイアンスピンの(rpm)	8781	8854	8645	8802	8645	8723	8836	9010	7760
耐剪断-切断性	1.8	2.0	1.4	1.6	2.1	2.0	2.5	4.4	1.8
50回衝撃後破損球	0	0	0	0	0	0	1	-	-
100回衝撃後破損球	0	0	0	0	0	0	4	-	-
150回衝撃後破損球	0	0	2	3	3	3	5	-	-

【 0 0 3 9 】

【表 5】

10

20

表5: 群IIのボールカバーおよび比較ボールの試験結果

	Type 8	Type 9	Type 10	Type 11	Type 12	Type 13	HP Tour	Tour Balata	Profess.	Tour Accuracy
カバー 硬度 Shore D	51	50	50	50	50	53	58	48	59	49
PGA コンプ レッション	72	71	70	70	71	66	71	76	86	77
8番アイアン 速度 (mph)	108.7	108.7	108.8	108.7	108.9	109.2	108.6	108.5	107.9	108.9
8番アイアン スピン (rpm)	8532	8463	8394	8499	8324	8576	7760	9010	7734	7881
耐剪断- 切断性	2.1	1.9	1.7	2.4	2.6	2.9	1.8	4.5	3.3	3.2
50回 衝撃後 破損球	0	0	0	0	0	1	-	-	-	-
100回 衝撃後 破損球	0	0	0	0	0	3	-	-	-	-
150回 衝撃後 破損球	2	0	0	0	1	4	-	-	-	-

10

20

【 0 0 4 0 】

【 表 6 】

表6: 群IIIのボールカバーおよび比較ボールの試験結果

	Type 14	Type 15	Type 16	Type 17	Type 18	Tour Balata	Profess.	Tour Accuracy
カバー硬度 Shore D	51	51	50	50	52	48	58	49
PGA コンプレッション	68	70	70	69	72	76	86	77
8番アイアン 速度(mph)	109.7	109.9	110.0	109.7	109.9	108.9	107.9	110.3
8番アイアン スピン(rpm)	8437	8302	8168	8177	8307	8984	7734	7907
耐剪断- 切断性	1.4	1.6	1.7	2.4	2.3	5.0	2.8	4.3
50回衝撃後 破損球	0	0	0	1	6	-	-	-
100回衝撃後 破損球	0	0	0	1	Test stopped	-	-	-
150回衝撃後 破損球	6	6	4	6	Test stopped	-	-	-

【0041】

検討

本発明の範囲内にあるカバーは良好な性能特性を有し、高い耐剪断-切断性および破断性を示している。

【0042】

群Iのボールについての試験結果に焦点を合わせれば、(本発明の範囲内のカバーを有する)ボールType 1-6は、ボールType 7および市販ボールのいずれと比較しても優れた耐剪断-切断性を示した。ボールType 1-6は、ボールType 7と比較して特に100回打ったときに優れた耐破損性も示した。ボール型1-6の優れた耐剪断-切断性および衝撃耐久性についての性能は、ボールType 7と比較して、カバー硬度を増加することなく且つあらゆるボール性能を犠牲にすることなく達成された。ボールType 1-6はまた、比較ボールに匹敵するまたはこれより高い8番アイアンでの打球速度を示し、またボールのコントロール性に関するこれに匹敵するボールスピン速度、およびPGAコンプレッションも示した。特に、ボールType 1-6の性能は、糸巻き層とボールType 1-6と同様なカバー硬度を有するボールであるTour Balataボールの性能と同様であった。ショアDが58のカバー硬度を有するHP Tour ボールと比較すると、ボールType 1-6は一層良好なまたは匹敵する耐剪断-切断性とボール性能を示し、しかもカバー硬度はショアDで49-50の範囲であった。カバー硬度が低いことは、ボールを打ったときの良好な打球感の指標である。全般的に見て、本発明の範囲内のカバーを配合している群Iのボールは、比較ボールよりも、良好な打球感、良好なボール性能、優れた耐剪断-切断性、および高い衝撃耐久性を示した。

【0043】

群IIのボールについての試験結果は、同様な結果を示している。ボールType 8-12(本発明の範囲内のカバーを有する)は、カバー硬度を増加させまたはボール性能を犠牲にすることなくボールType 13と比較して優れた耐剪断-切断性を示している。比較ボールType 13との比較に関しては、ボールType 8 - 12は50、100または150回打った際に極めて優れた耐破損性を示した。ボールType 8-12は、HP Tour ボールに匹敵する耐剪断-切断性を示し、しかもこれより著しく高いボールスピン速度および低いカバー硬度を提供しており、良

10

20

30

40

50

好なボールコントロール性および打球感を示唆していた。ボールType 8-12は、同様なカバー硬度を有するTour BalataおよびTour Accuracyボールより著しく優れた耐剪断-切断性を示した。Professionalボールに関しては、ボールType 8-12は試験した総ての点に置いて優れており、ずっと低いカバー硬度、より高い打球速度およびスピン速度、および優れた耐剪断-切断性を提供した。一般に、本発明の範囲内のボールType 8-12は、比較ボールより優れた性能特性の組合せを提供した。

【 0 0 4 4 】

群IIIのボールについての試験結果は、群IおよびIIについての試験結果と一致している。ボールType 14-17(本発明の範囲内のカバーを有する)は、ボールType 18および市販のボールと比較すると、同様なまたはこれより低いカバー硬度、同様な打球速度、および通常は同様なスピン速度を示している。ボールType 14-17は、良好な耐剪断-切断性および衝撃耐久性も示す。特に、ボールType 14-16は、ボールType 18よりも優れた耐剪断-切断性を示した。ボールType 14-17は、Tour BalataおよびTour Accuracyより優れた耐剪断-切断性を示し、しかもカバー硬度は同様であった。Professionalボールに関しては、ボールType 14-17は優れた耐剪断-切断性を示し、しかもそれらのカバー硬度はずっと低かった。ボールType 14-17はまた、比較ボールType 18より優れた耐衝撃破損性を、特に50回衝撃を加えた際に示した。ボールType 17のみが、50回撃った際に1個しか破損を示さなかったが、ボールType 18は6個の破損または50%破損率を示した。ボールType 14-17は、150回打った後までこのような破損率を示さなかった。ボールType 14-17は、上記の試験したボールと同様に、比較ボールと比較して試験パラメーターに関して概して優れた性能を提供した。

【 0 0 4 5 】

本発明を好ましい態様についてのみ詳細に開示してきたが、当業者であれば、本発明の範囲から離反することなく他のゴルフボールカバーを製造することができることを理解されるであろう。従って、本発明は、特許請求の範囲によって確認される。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ヒュン ジン キム

アメリカ合衆国、カリフォルニア、カールズバード、 フェルミ コート 5 5 4 5

審査官 小齊 信之

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 5 7 5 2 7 (J P , A)

特開平 0 8 - 1 8 2 7 7 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

A63B 37/00-37/14

A63B 45/00