

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5365018号  
(P5365018)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

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

請求項の数 18 (全 36 頁)

|              |                               |           |  |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2008-28440 (P2008-28440)    | (73) 特許権者 | 592014104<br>ブリヂストンスポーツ株式会社<br>東京都港区浜松町二丁目4番1号 |
| (22) 出願日     | 平成20年2月8日(2008.2.8)           | (74) 代理人  | 100079304<br>弁理士 小島 隆司                         |
| (65) 公開番号    | 特開2008-194471 (P2008-194471A) | (74) 代理人  | 100114513<br>弁理士 重松 沙織                         |
| (43) 公開日     | 平成20年8月28日(2008.8.28)         | (74) 代理人  | 100120721<br>弁理士 小林 克成                         |
| 審査請求日        | 平成23年1月17日(2011.1.17)         | (74) 代理人  | 100124590<br>弁理士 石川 武史                         |
| (31) 優先権主張番号 | 11/705, 453                   | (72) 発明者  | 樋口 博士<br>埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂスト<br>ンスポーツ株式会社内     |
| (32) 優先日     | 平成19年2月13日(2007.2.13)         |           |  |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                       |           |  |
| (31) 優先権主張番号 | 12/017, 604                   |           |  |
| (32) 優先日     | 平成20年1月22日(2008.1.22)         |           |  |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                       |           |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソリッドゴルフボール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ソリッドコアと、これを被覆するカバー層とを具備し、上記カバー層のうち最外層の外表面に多数のディンプルが形成されたソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、シス-1,4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンゴムを60~100質量%含むゴム基材100質量部に対して、有機硫黄化合物0.1~5質量部、不飽和カルボン酸又はその金属塩、無機充填剤及び老化防止剤を含むゴム組成物から形成されると共に、ソリッドコアの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0~4.0mmであり、かつソリッドコアが、下記表の硬度分布を有し、表面硬度と中心硬度との差がショアD硬度で14以下となり、上記カバー層がポリウレタン材料を主成分として形成され、上記カバー層の厚さが0.5~1.9mm、その表面硬度がショアD硬度50~70であり、上記カバー層の表面硬度より上記ソリッドコアの表面硬度の方が小さく、その差がショアD硬度で5~20であり、上記コアと上記カバーとの間には少なくとも1層の中間層を具備し、その中間層のいずれか1層の表面硬度がショアD硬度40~60であり、上記中間層の総厚さが0.9~7.0mmであり、ゴルフボールの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0~3.8mmであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【表 1】

| ソリッドコア硬度分布        | ショアD硬度 |
|-------------------|--------|
| 中心                | 33～43  |
| 中心から4mm離れた部分      | 37～49  |
| 中心から8mm離れた部分      | 43～55  |
| 中心から12mm離れた部分(Q)  | 46～61  |
| 表面から2～3mm内側の部分(R) | 39～54  |
| 表面(S)             | 41～56  |
| 硬度差[(Q) - (S)]    | 1～10   |
| 硬度差[(S) - (R)]    | 3～10   |

10

## 【請求項 2】

上記中間層の少なくとも1層と上記コアの表面硬度の差がショアD硬度で5以下である請求項1記載のソリッドゴルフボール。

## 【請求項 3】

上記ソリッドコアの表面硬度と上記ソリッドコアの中心硬度との差がショアD硬度で7～14である請求項1又は2記載のソリッドゴルフボール。

20

## 【請求項 4】

上記ソリッドコアの直径が31～40mmであり、上記ゴルフボールの直径が42.67～44.0mmである請求項1、2又は3記載のソリッドゴルフボール。

## 【請求項 5】

上記ソリッドコアにおいて、ゴム基材100質量部に対して不飽和カルボン酸又はその金属塩を33～45質量部、有機過酸化物を0.1～1.0質量部、無機充填剤を5～80質量部、老化防止剤を0.2～1.0質量部配合する請求項1～4のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

30

## 【請求項 6】

上記ディンプルにおいて、総数が250～420個、全ディンプルの平均深さが0.125～0.150mm、平均直径が3.7～5.0mm、種類が4種以上の条件でディンプルを構成した請求項1～5のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

## 【請求項 7】

上記中間層の少なくとも1層以上の樹脂が、  
 (a) オレフィン - 不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はオレフィン - 不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、  
 (b) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はオレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物とを質量比で100/0～0/100になるように配合したベース樹脂と、  
 (c) 非アイオノマー熱可塑性エラストマーとを質量比で100:0～50:50になるように配合した樹脂成分100質量部に対して、  
 (d) 分子量が228～1500の脂肪酸及び/又はその誘導体5～80質量部と、  
 (e) 上記ベース樹脂及び(c)成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物0.1～17質量部とを必須成分として配合してなる混合物である請求項1～6のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

40

## 【請求項 8】

上記カバー層が、(A)熱可塑性ポリウレタン及び(B)ポリイソシアネート化合物を

50

主成分とする単一の樹脂配合物を射出成形して形成されるものであり、上記樹脂配合物中には、少なくとも一部に、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存してなるポリイソシアネート化合物が存在するものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 9】

上記樹脂配合物に、更に (C) 熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを配合する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 10】

上記樹脂配合物は、(B) 成分のイソシアネート基の一部は (A) 及び / 又は (C) 成分中の活性水素と結合を形成し、それ以外のイソシアネート基は未反応状態で樹脂配合物中に残存する請求項 9 記載のソリッドゴルフボール。

10

【請求項 11】

各成分の組成比が、質量比で (A) : (B) : (C) = 100 : 2 ~ 50 : 0 ~ 50 である請求項 9 記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 12】

各成分の組成比が、質量比で (A) : (B) : (C) = 100 : 2 ~ 30 : 8 ~ 50 である請求項 9 記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 13】

(A) 成分と (B) 成分とを合わせた合計質量がカバー層全体の質量の 90 質量% 以下である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

20

【請求項 14】

樹脂配合物の 210 におけるメルトマスフローレート (MFR) 値が 5 g / 10 min 以上である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 15】

(B) 成分が、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - (又は) 2, 6 - トルエンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン 1, 5 - ジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された 1 種又は 2 種以上のからなるポリイソシアネート化合物である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

30

【請求項 16】

(B) 成分が、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートからなる群から選択された 1 種又は 2 種以上のポリイソシアネート化合物である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

【請求項 17】

(C) 成分が、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、アイオノマー樹脂、スチレンブロックエラストマー、水添スチレンブタジエンゴム、スチレン - エチレン・ブチレン - エチレンブロック共重合体又はその変性物、エチレン - エチレン・ブチレン - エチレンブロック共重合体又はその変性物、スチレン - エチレン・ブチレン - スチレンブロック共重合体又はその変性物、ABS 樹脂、ポリアセタール、ポリエチレン及びナイロン樹脂からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上の熱可塑性エラストマーである請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

40

【請求項 18】

(C) 成分が、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー及びポリアセタールからなる群から選択された 1 種又は 2 種以上の熱可塑性エラストマーである請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ソリッドコアと、該コアを被覆するカバー層を有するソリッドゴルフボールに関し、更に詳述すると、特に低ヘッドスピードでのドライバーフルショット時に良好な変形となり、飛び性能に優れると共に、アプローチショット性能及び打感が良好であり、更に耐擦過傷性や割れ耐久性にも優れたソリッドゴルフボールに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、飛び、打感、アプローチコントロール性等のゴルフボールの要求特性を総合的に満足したツーピースソリッドゴルフボールが種々改善されており、その一例として特開平6-98949号公報で提案されたゴルフボールなどが挙げられる。しかしながら、このゴルフボールは、カバーが硬いためにスピン性能に課題があった。

10

## 【0003】

また、別の提案として特開平9-308708号公報、特開2003-70936号公報、特開2003-180879号公報などには、カバーの厚み、曲げ剛性率、シールド硬度を特定の範囲とすることにより、反発性や耐カット性を低下させることなく、フィーリングやコントロール性を改善したソリッドゴルフボールが提案されている。

## 【0004】

しかしながら、このゴルフボールは、コアの反発性が不足し、コア硬度分布が適正化しておらず、飛距離、スピン性能等に課題が残る。

20

## 【0005】

更には、特開平9-215778号公報、特開平9-271538号公報及び特開平11-178949号公報には、カバー材料にポリウレタン材料を用いたソリッドゴルフボールが提案されている。しかし、このゴルフボールは、コアの反発性が充分でないこと、カバーを形成する樹脂の耐擦過傷性が不充分であることから、飛距離やカバーの耐擦過傷性の面で改善の余地を有するものであった。

## 【0006】

そのほか、特開2002-355338号公報、特開2004-180793号公報に記載されたゴルフボールは、コアの反発性は良好ではあるが、ゴルフボールのたわみ硬度が大きく、軟らかいために、ボール反発性が低下し、未だ飛距離に課題が残るものであった。

30

## 【0007】

また、特開2002-355338号公報では、カバー材としてアイオノマーが用いられており、耐擦過傷性に悪く、コアの硬度分布が適正化されておらずボール反発性が未だ十分ではない。

## 【0008】

また、ツーピースソリッドゴルフボールについて、ゴム製コアの中心や表面等の硬度分布を適正化する技術が特開平11-290479号公報、特開平10-127823号公報及び特開2001-25908号公報に記載されているが、ゴム製コアの反発性が未だ不十分であり、未だ飛距離改良の余地がある。

40

## 【0009】

【特許文献1】特開平6-98949号公報

【特許文献2】特開平9-308708号公報

【特許文献3】特開2003-70936号公報

【特許文献4】特開2003-180879号公報

【特許文献5】特開平9-215778号公報

【特許文献6】特開平9-271538号公報

【特許文献7】特開平11-178949号公報

【特許文献8】特開2002-355338号公報

50

- 【特許文献 9】特開 2004 - 180793 号公報  
 【特許文献 10】特開 2002 - 355338 号公報  
 【特許文献 11】特開平 11 - 290479 号公報  
 【特許文献 12】特開平 10 - 127823 号公報  
 【特許文献 13】特開 2001 - 25908 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、特に低ヘッドスピードでのドライバーフルショット時に良好な変形となり、飛び性能に優れると共に、アプローチショット性能及び打感が良好であり、更に耐擦過傷性や割れ耐久性にも優れたソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、比較的軟らかな特性を示すポリウレタン製のカバーを用いたソリッドゴルフボールにおいて、主な改良として、適量の老化防止剤をコア用ゴム組成物に添加することにより、コア表面を軟らかくし、コア内部の硬度が一番大きくなるようにコア硬度分布を適正化することにより、HS30~40m/s程度の低ヘッドスピード領域でボールをドライバーで打撃した時の飛距離がより一層向上し、打感や耐擦過傷性が改善し得たゴルフボールを知見し、本発明をなすに至ったものである。また、このソリッドゴルフボールにおいては、アイオノマー樹脂等を材料とする通常のカバー層と比較して、カバー層が硬さの割には、曲げ剛性が低く、これにより、スピン性能及びその安定性が非常に高いものである。このソリッドゴルフボールは、耐擦過傷性、繰り返し打撃したときの割れ耐久性に優れたものである。更に、上記コアと上記カバーとの間には少なくとも1層の中間層を具備し、その中間層のいずれか1層の表面硬度及び中間層の総厚さを特定範囲に規定することにより、ボールの低スピン化と反発性を向上させ、飛距離を更に伸ばすことができるものである。このような知見により、本発明のソリッドゴルフボールは、下記のソリッドコアIとカバー層II及び中間層IIとを具備し、ゴルフボールの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0~3.8mmである。

20

30

【0012】

I. ソリッドコア

(i) シス - 1, 4 - 結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンゴムを60~100質量部含むゴム基材100質量部に対して、有機硫黄化合物0.1~5質量部、不飽和カルボン酸又はその金属塩、無機充填剤及び老化防止剤を含むゴム組成物にてソリッドコアを形成すること

(ii) ソリッドコアの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0~4.0mmであること

(iii) ソリッドコアの硬度分布が下記表を満たし、且つ表面硬度と中心硬度との差がショアD硬度で14以下であること

40

【0013】

【表 1】

| ソリッドコア硬度分布        | ショアD硬度 |
|-------------------|--------|
| 中心                | 33～43  |
| 中心から4mm離れた部分      | 37～49  |
| 中心から8mm離れた部分      | 43～55  |
| 中心から12mm離れた部分(Q)  | 46～61  |
| 表面から2～3mm内側の部分(R) | 39～54  |
| 表面(S)             | 41～56  |
| 硬度差[(Q) - (S)]    | 1～10   |
| 硬度差[(S) - (R)]    | 3～10   |

10

## 【0014】

## I I . カバー層

(i) 上記カバー層が、ポリウレタン材料を主成分とし、好ましくは、(A)熱可塑性ポリウレタン及び(B)ポリイソシアネート化合物を主成分とする単一な樹脂配合物を射出成形して形成されるものであり、上記樹脂配合物中には、少なくとも一部に、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存してなるポリイソシアネート化合物が存在すること

20

(ii) 上記カバー層の厚さが0.5～1.9mm、その表面硬度がショアD硬度50～70であり、且つ、上記カバー層の表面硬度より上記ソリッドコアの表面硬度の方が小さく、その差がショアD硬度で5～20であること

## I I I . 中間層

上記コアと上記カバーとの間には少なくとも1層の中間層を具備し、その中間層のいずれか1層の表面硬度がショアD40～60であり、上記中間層の総厚さが0.9～7.0mmであること

30

## 【0015】

従って、本発明は、下記のソリッドゴルフボールを提供する。

〔1〕ソリッドコアと、これを被覆するカバー層とを具備し、上記カバー層のうち最外層の外表面に多数のディンプルが形成されたソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、シス-1,4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンゴムを60～100質量%含むゴム基材100質量部に対して、有機硫黄化合物0.1～5質量部、不飽和カルボン酸又はその金属塩、無機充填剤及び老化防止剤を含むゴム組成物から形成されると共に、ソリッドコアの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0～4.0mmであり、かつソリッドコアが、上記表の硬度分布を有し、表面硬度と中心硬度との差がショアD硬度で14以下となり、上記カバー層がポリウレタン材料を主成分として形成され、上記カバー層の厚さが0.5～1.9mm、その表面硬度がショアD硬度50～70であり、上記カバー層の表面硬度より上記ソリッドコアの表面硬度の方が小さく、その差がショアD硬度で5～20であり、上記コアと上記カバーとの間には少なくとも1層の中間層を具備し、その中間層のいずれか1層の表面硬度がショアD硬度40～60であり、上記中間層の総厚さが0.9～7.0mmであり、ゴルフボールの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0～3.8mmであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

40

〔2〕上記中間層の少なくとも1層と上記コアの表面硬度の差がショアD硬度で5以下である〔1〕記載のソリッドゴルフボール。

50

〔 3 〕 上記ソリッドコアの表面硬度と上記ソリッドコアの中心硬度との差がショア D 硬度で  $7 \sim 14$  である〔 1 〕又は〔 2 〕記載のソリッドゴルフボール。

〔 4 〕 上記ソリッドコアの直径が  $31 \sim 40$  mm であり、上記ゴルフボールの直径が  $42.67 \sim 44.0$  mm である〔 1 〕、〔 2 〕又は〔 3 〕記載のソリッドゴルフボール。

〔 5 〕 上記ソリッドコアにおいて、ゴム基材  $100$  質量部に対して不飽和カルボン酸又はその金属塩を  $33 \sim 45$  質量部、有機過酸化物を  $0.1 \sim 1.0$  質量部、無機充填剤を  $5 \sim 80$  質量部、老化防止剤を  $0.2 \sim 1.0$  質量部配合する〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 6 〕 上記ディンプルにおいて、総数が  $250 \sim 420$  個、全ディンプルの平均深さが  $0.125 \sim 0.150$  mm、平均直径が  $3.7 \sim 5.0$  mm、種類が 4 種以上の条件でディンプルを構成した〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 7 〕 上記中間層の少なくとも 1 層以上の樹脂が、

( a ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体及び / 又はオレフィン - 不飽和カルボン酸 2 元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、

( b ) オレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体及び / 又はオレフィン - 不飽和カルボン酸 - 不飽和カルボン酸エステル 3 元ランダム共重合体の金属イオン中和物とを質量比で  $100 / 0 \sim 0 / 100$  になるように配合したベース樹脂と、

( e ) 非アイオノマー熱可塑性エラストマーとを質量比で  $100 : 0 \sim 50 : 50$  になるように配合した樹脂成分  $100$  質量部に対して、

( c ) 分子量が  $228 \sim 1500$  の脂肪酸及び / 又はその誘導体  $5 \sim 80$  質量部と、

( d ) 上記ベース樹脂及び ( c ) 成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物  $0.1 \sim 17$  質量部とを必須成分として配合してなる混合物である〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 8 〕 上記カバー層が、( A ) 熱可塑性ポリウレタン及び ( B ) ポリイソシアネート化合物を主成分とする単一な樹脂配合物を射出成形して形成されるものであり、上記樹脂配合物中には、少なくとも一部に、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存してなるポリイソシアネート化合物が存在するものである〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 9 〕 上記樹脂配合物に、更に ( C ) 熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを配合する〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 10 〕 上記樹脂配合物は、( B ) 成分のイソシアネート基の一部は ( A ) 及び / 又は ( C ) 成分中の活性水素と結合を形成し、それ以外のイソシアネート基は未反応状態で樹脂配合物中に残存する〔 9 〕記載のソリッドゴルフボール。

〔 11 〕 各成分の組成比が、質量比で ( A ) : ( B ) : ( C ) =  $100 : 2 \sim 50 : 0 \sim 50$  である〔 9 〕記載のソリッドゴルフボール。

〔 12 〕 各成分の組成比が、質量比で ( A ) : ( B ) : ( C ) =  $100 : 2 \sim 30 : 8 \sim 50$  である〔 9 〕記載のソリッドゴルフボール。

〔 13 〕 ( A ) 成分と ( B ) 成分とを合わせた合計質量がカバー層全体の質量の  $90$  質量 % 以下である〔 1 〕～〔 12 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 14 〕 樹脂配合物の  $210$  におけるメルトマスフローレート ( MFR ) 値が  $5$  g /  $10$  min 以上である〔 1 〕～〔 13 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフボール。

〔 15 〕 ( B ) 成分が、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - (又は) 2, 6 - トルエンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン 1, 5 - ジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された 1 種又は 2 種以上のからなるポリイソシアネート化合物である〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか 1 項記載のソリッドゴルフ

10

20

30

40

50

フボール。

〔16〕(B)成分が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートからなる群から選択された1種又は2種以上のポリイソシアネート化合物である〔1〕～〔14〕のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

〔17〕(C)成分が、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、アイオノマー樹脂、スチレンブロックエラストマー、水添スチレンブタジエンゴム、スチレン-エチレン・ブチレン-エチレンブロック共重合体又はその変性物、エチレン-エチレン・ブチレン-エチレンブロック共重合体又はその変性物、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体又はその変性物、ABS樹脂、ポリアセタール、ポリエチレン及びナイロン樹脂からなる群から選択された1種又は2種以上の熱可塑性エラストマーである〔1〕～〔16〕のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

〔18〕(C)成分が、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー及びポリアセタールからなる群から選択された1種又は2種以上の熱可塑性エラストマーである〔1〕～〔16〕のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

【発明の効果】

【0016】

本発明のソリッドゴルフボールによれば、ソリッドコアの硬度分布、カバー材料の選定、ソリッドコア及びカバーの硬度、ボール全体のたわみ量などを適正化することにより、より一層反発性が向上し得、特に、HS30～40m/sの低ヘッドスピードでのドライバーフルショット時におけるボールのスピンの量を低減させてボールの飛距離を増大させたものである。また、コア内部の硬度よりもコア表面硬度を軟らかくすることにより良好な打感を得ることができる。さらに、通常アイオノマーカバーに比べて、カバーが硬い割には曲げ剛性が低くなり、アプローチスピニング性能に優れ、その安定性が非常に高いものである。また更には、本発明は、耐擦過傷性、繰り返し打撃した時の割れ耐久性にも優れたものであり、総合的にみて競技上大変有利なボールである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のソリッドゴルフボールは、ソリッドコアと、これを被覆するカバー層とを具備し、更に、これらの中に中間層を具備したマルチピースソリッドゴルフボールである。各層について以下に詳述する。

【0018】

上記ソリッドコアは、ポリブタジエンを基材ゴムとするゴム組成物の加熱成形物である。

【0019】

ここで、上記のポリブタジエンは、シス1,4結合が60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上有するものであると共に、1,2ビニル結合が2%以下、好ましくは1.7%以下、最も好ましくは1.5%以下有するものであることが必要である。上記範囲を逸脱すると反発性が低下する。

【0020】

また、上記のポリブタジエンは、そのムーニー粘度( $ML_{1+4}(100)$ )が30以上、好ましくは35以上、更に好ましくは40以上、より更に好ましくは50以上、最も好ましくは52以上、上限として100以下、好ましくは80以下、更に好ましくは70以下、最も好ましくは60以下であることが推奨される。

【0021】

なお、本発明でいうムーニー粘度とは、いずれも回転可塑性計の1種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標(JIS-K6300)であり、単位記号として $ML_{1+4}(100)$ を用いる。また、Mはムーニー粘度、Lは大口ロータ(L型)、1+4は予備加熱時間1分間、ロータの回転時間4分間を示し、100の条件下にて測定した

10

20

30

40

50



ことを示す。

【0022】

更に、上記ポリブタジエンの分子量分布  $M_w / M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) としては、好ましくは 2.0 以上、より好ましくは 2.2 以上、更に好ましくは 2.4 以上、特に好ましくは 2.6 以上、上限として好ましくは 6.0 以下、より好ましくは 5.0 以下、更に好ましくは 4.0 以下、特に好ましくは 3.4 以下である。 $M_w / M_n$  が小さすぎると作業性が低下し、大きすぎると反発性が低下する場合がある。

【0023】

上記ポリブタジエンは、希土類元素系触媒で合成されたものであることが好ましく、希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。

10

【0024】

例えば、ランタン系希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、更に、必要に応じルイス塩基の組合せよりなる触媒を挙げることができる。

【0025】

上記ランタン系希土類元素化合物としては、原子番号 57 ~ 71 の金属ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミド等を挙げることができる。

【0026】

上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、 $AlR^1R^2R^3$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素残基を表す) で示されるものを用いることができる。

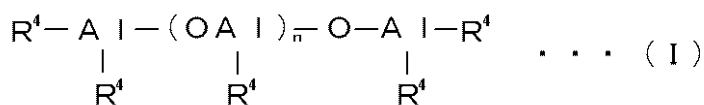
20

【0027】

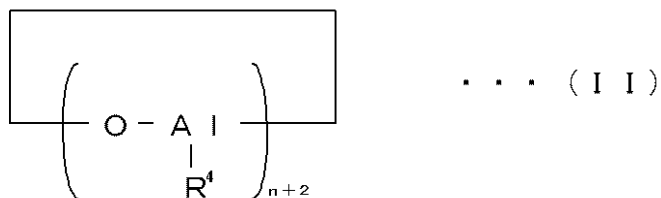
上記アルモキサンは、下記式 (I) 又は下記式 (II) で示される構造を有する化合物を好適に挙げることができる。この場合、ファインケミカル、23、(9)、5 (1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995) で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0028】

【化1】



30



(式中、 $R^4$  は、炭素数 1 ~ 20 の炭素原子を含む炭化水素基、 $n$  は 2 以上の整数である。)

40

【0029】

ハロゲン含有化合物としては、 $AlX_nR_{3-n}$  (ここで、 $X$  はハロゲンを示し、 $R$  は、炭素数が 1 ~ 20 の炭化水素残基であり、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基であり、 $n$  は、1、1.5、2 又は 3 を示す) で示されるアルミニウムハライド、 $Me_3SrCl$ 、 $Me_2SrCl_2$ 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$  などのストロンチウムハライド、その他、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライド等が用いられる。

【0030】

ルイス塩基は、ランタン系希土類元素化合物を錯化するのに用いることができ、例え

50

ば、アセチルアセトン、ケトンアルコールなどを挙げる事ができる。

【0031】

本発明においては、特に、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましく、これらの希土類元素系触媒の具体例は、特開平11-35633号公報に記載されているものを好適に挙げる事ができる。

【0032】

希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよく、重合温度は通常-30 ~ 150、好ましくは10 ~ 100 とすることができる。

10

【0033】

上記のポリブタジエンは、上記の希土類元素系触媒による重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られるものであってもよい。

【0034】

ここで、末端変性剤は、公知のものを使用でき、例えば下記(i)~(vii)に記載した化合物を挙げる事ができる。

(i) ポリマーの活性末端にアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させることにより得られる。アルコキシシリル基を持つ化合物としては、エポキシ基又はイソシアナート基を分子内に少なくとも1個有するアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン；3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル)メチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物などのイソシアナート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

20

30

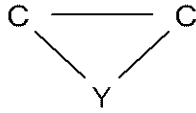
また、上記アルコキシシリル基を持つ化合物を活性末端に反応させる際、反応を促進させるためにルイス酸を添加することもできる。ルイス酸が触媒としてカップリング反応を促進させ、変性ポリマーのコールドフローが改良され貯蔵安定性がよくなる。ルイス酸の具体例としては、ジアルキルスズジアルキルマレート、ジアルキルスズジカルボキシレート、アルミニウムトリアルコキシドなどが挙げられる。

(ii)  $R^5_n M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R^5_n M' (-R^6 - COOR^7)_{4-n}$  又は  $R^5_n M' (-R^6 - COR^7)_{4-n}$  (式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は、同一でも異なっていてもよく、炭素数1~20の炭素原子を含む炭化水素基、 $R^7$ は炭素数1~20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基又はエステル基を含んでいてもよく、 $M'$ はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子又はリン原子、 $X$ はハロゲン原子、 $n$ は0~3の整数を示す)に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物又は有機金属化合物、  
(iii) 分子中に、 $Y = C = Z$ 結合(式中、 $Y$ は炭素原子、酸素原子、チウソン原子又はイオウ原子、 $Z$ は酸素原子、チウソン原子又はイオウ原子を示す)を含有するヘテロクムレン化合物、

40

(iv) 分子中に下記結合を含有するヘテロ3員環化合物

## 【化 2】



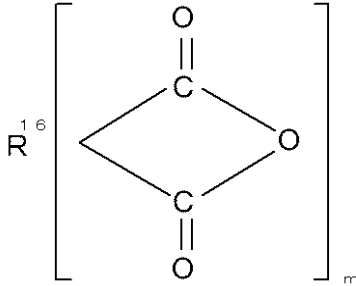
(式中、Yは、酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子を示す。)、

(v) ハロゲン化イソシアノ化合物、

(vi)  $R^8 - (COOH)_m$ 、 $R^9 (COX)_m$ 、 $R^{10} - (COO - R^{11})$ 、 $R^{12} - OCOO - R^{13}$ 、 $R^{14} - (COOCO - R^{15})_m$ 、又は下記式で示されるカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物又は酸無水物

10

## 【化 3】

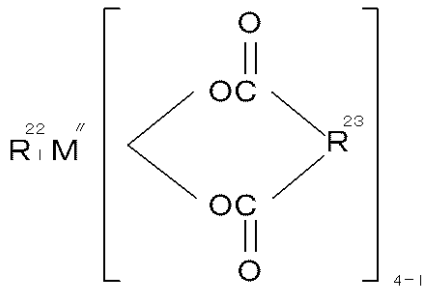


(式中、 $R^8 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 50 の炭素原子を含む炭化水素基、X はハロゲン原子、m は 1 ~ 5 の整数を示す。)、

20

(vii)  $R^{17} M^{\prime\prime} (OCOR^{18})_{4-l}$ 、 $R^{19} M^{\prime\prime} (OCO - R^{20} - COOR^{21})_{4-l}$ 、又は下記式で示されるカルボン酸の金属塩

## 【化 4】



30

(式中、 $R^{17} \sim R^{23}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 の炭素原子を含む炭化水素基、 $M^{\prime\prime}$  はスズ原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子、l は 0 ~ 3 の整数を示す。)

等を挙げることができる。

## 【0035】

以上の(i) ~ (vii)に示される末端変性剤の具体例及び反応させる方法は、例えば、特開平 11 - 35633号公報、特開平 7 - 268132号公報、特開 2002 - 293996号公報等に記載されているもの及び方法を挙げることができる。

40

## 【0036】

上記ポリブタジエンは、ゴム基材中に、60質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上、上限として100質量%以下、好ましくは98質量%以下、更に好ましくは95質量%以下配合されたものであることが必要である。配合量が足りないと、良好な反発性が付与されたゴルフボールを得ることが困難になる。

## 【0037】

また、上記ポリブタジエン以外のゴムを本発明の目的を損なわない範囲で併用・配合することもできる。具体例として、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM

50

)などを挙げるができる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0038】

上記ソリッドコアである加熱成形物は、上記ゴム基材100質量部に対し、不飽和カルボン酸又はその金属塩、有機硫黄化合物、無機充填剤及び老化防止剤を必須成分として所定量配合したゴム組成物にて形成される。

【0039】

ここで、不飽和カルボン酸として、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

10

【0040】

また、不飽和カルボン酸の金属塩としては、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、マグネシウム塩等を配合し得るが、特にアクリル酸亜鉛を好適に使用し得る。

【0041】

上記不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは30質量部以上、より好ましくは31質量部以上、更に好ましくは32質量部以上、最も好ましくは33質量部以上、上限として好ましくは45質量部以下、より好ましくは43質量部以下、更に好ましくは41質量部以下、最も好ましくは40質量部以下配合する。配合量が多すぎると硬くなりすぎてしまい、耐え難い打感となり、少なすぎると、反発性が低下してしまう。

20

【0042】

有機硫黄化合物は、優れた反発性を付与するための必須成分で、具体的には、チオフェノール類、チオナフトール類、ハロゲン化チオフェノール類又はそれらの金属塩を配合することが推奨され、より具体的には、ペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、ペンタブロモチオフェノール、パラクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール等の亜鉛塩、硫黄数が2~4のジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジベンゾイルポリスルフィド、ジベンゾチアゾイルポリスルフィド、ジチオベンゾイルポリスルフィド等が挙げられるが、特に、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、ジフェニルジスルフィドを好適に用いることができる。

30

【0043】

有機硫黄化合物は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上、更に一層好ましくは0.4質量部以上、最も好ましくは0.7質量部以上、上限として好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、更に一層好ましくは2質量部以下、最も好ましくは1.5質量部以下配合する。配合量が多すぎると硬さが軟らかくなりすぎてしまい、少なすぎると、反発性の向上が見込めない。

【0044】

無機充填剤としては、例えば、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、その配合量は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは5質量部以上、より好ましくは6質量部以上、更に好ましくは7質量部以上、最も好ましくは8質量部以上、上限として好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは40質量部以下、最も好ましくは20質量部以下とする。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると適正な質量、及び好適な反発性を得ることができない。

40

【0045】

有機過酸化物としては、市販品を挙げることができ、例えば、商品名「パークミルD」（日本油脂社製）、「パーヘキサ3M」（日本油脂社製）、「パーヘキサC」（日本油脂社製）、「Luperco 231XL」（アトケム社製）等が挙げられ、好ましくは、上記の「パーヘキサ3M」、「パーヘキサC」を用いることができる。

【0046】

50

この有機過酸化物については、1種もしくは2種以上の異なるものを混合することができる。反発性をより一層向上させる点から、2種以上の異なるものを混合することが好適である。

**【0047】**

有機過酸化物は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上、最も好ましくは0.4質量部以上、上限として好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.8質量部以下、更に好ましくは0.6質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以下、最も好ましくは0.45質量部以下配合することができる。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると好適な硬度分布すなわち打感、耐久性及び反発性を得ることができない。

10

**【0048】**

本発明では、老化防止剤を配合することが必要とされる。この老化防止剤を適量配合することにより、コア内部における中間部付近の硬度を一番高くして特異なコア硬度分布を有するコアを作成することができる。この老化防止剤としては、例えば、市販品として「ノクラックNS-6」、「同NS-30」（大内新興化学工業社製）、「ヨシノックス425」（吉富製薬社製）等が挙げられる。

**【0049】**

老化防止剤の配合量については、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは0.2質量部以上、より好ましくは0.23質量部以上、更に好ましくは0.25質量部以上、更に一層好ましくは0.27質量部以上、最も好ましくは0.3質量部である。上限としては、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.8質量部以下、より一層好ましくは0.7質量部以下、最も好ましくは0.6質量部以下とすることが好適な反発性、耐久性を得ることができる点から推奨される。

20

**【0050】**

上記ソリッドコア（加熱成形物）については、上述したゴム組成物を、公知のゴルフボール用ゴム組成物と同様の方法で加硫・硬化させることによって得ることができる。加硫条件については、例えば、加硫温度100～200、加硫時間10～40分にて実施することができる。この場合、本発明の所望のコア用ゴム架橋体を得る観点から、加硫温度は、150以上であることが好ましく、特に155以上が好ましく、上限としては、200以下、より好ましくは190以下、更に好ましくは180以下、最も好ましくは170以下である。

30

**【0051】**

また、上記ソリッドコアの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量は2.0mm以上、好ましくは2.2mm以上、より好ましくは2.4mm以上、最も好ましくは2.6mm以上である。上限としては、4.0mm以下、好ましくは3.4mm以下、より好ましくは3.3mm以下、更に好ましくは3.2mm以下、最も好ましくは3.0mm以下である。このソリッドコアの変形量が少なすぎると、打感が悪くなると共に、特にドライバーなどを用いることによる、ボールに大変形が生じるロングショット時にスピンの増えすぎて飛ばなくなり、軟らかすぎると、打感が鈍くなると共に、反発が十分でなくなり飛ばなくなる上、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなる場合がある。

40

**【0052】**

また、本発明では、ソリッドコアが下記表の硬度分布を有することである。

**【0053】**

【表 2】

| ソリッドコア硬度分布        | ショアD硬度                |
|-------------------|-----------------------|
| 中心                | <u>33</u> ～ <u>43</u> |
| 中心から4mm離れた部分      | <u>37</u> ～ <u>49</u> |
| 中心から8mm離れた部分      | <u>43</u> ～ <u>55</u> |
| 中心から12mm離れた部分(Q)  | <u>46</u> ～61         |
| 表面から2～3mm内側の部分(R) | <u>39</u> ～54         |
| 表面(S)             | 41～ <u>56</u>         |
| 硬度差[(Q) - (S)]    | 1～10                  |
| 硬度差[(S) - (R)]    | 3～10                  |

10

## 【0054】

ソリッドコアの中心硬度は、ショアD硬度で33以上、好ましくは35以上、最も好ましくは37以上であり、上限として、43以下、好ましくは41以下とするものである。

## 【0055】

20

ソリッドコアの中心から4mm離れた部分の硬度については、ショアD硬度で37以上、更に好ましくは39以上、より好ましくは41以上であり、上限として、49以下、好ましくは47以下、より好ましくは45以下とするものである。

## 【0056】

ソリッドコアの中心から8mmの部分の硬度については、ショアD硬度で43以上、好ましくは45以上、より好ましくは47以上であり、上限として、55以下、好ましくは53以下、より好ましくは51以下とするものである。

## 【0057】

また、ソリッドコアの中心から12mmの部分の硬度については、ショアD硬度で46以上、好ましくは48以上、より好ましくは50以上であり、上限として、61以下、好ましくは58以下、更に好ましくは56以下、最も好ましくは54以下とするものである。

30

## 【0058】

更に、ソリッドコアの表面から2～3mm内側の部分の硬度については、ショアD硬度で39以上、好ましくは41以上、より好ましくは43以上、上限としては、54以下、好ましくは51以下、更に好ましくは49以下、最も好ましくは47以下とするものである。

## 【0059】

ソリッドコアの表面における硬度は、ショアD硬度で41以上、好ましくは44以上、更に好ましくは46以上、最も好ましくは48以上であり、上限として、56以下、好ましくは54以下、より好ましくは52以下とするものである。上記のショアD硬度が低すぎると、反発性が低下し、逆に高すぎると、打感が硬すぎてしまい、ドライバーのスピン量も増加し、飛距離が低下してしまうおそれがある。

40

## 【0060】

また、上述したコア断面のショアD硬度及びコア表面のショアD硬度が低すぎると、反発性が低下し、逆に高すぎると、打感が硬すぎてしまい、ドライバーのスピン量も増加し、飛距離が低下してしまうおそれがある。

## 【0061】

そして、ソリッドコアにおける表面と中心との硬度差は、ショアD硬度で好ましくは7以上、より好ましくは8以上、最も好ましくは9以上であり、上限としては、14以下で

50

あり、好ましくは1.2以下とするものである。上記の硬度差が上記よりも小さいと、ドライバーのスピン量が増加してしまい、飛距離が低下するおそれがある。逆に、硬度差が上記よりも大きいと反発性、耐久性が低下するおそれがある。

【0062】

また、上述したソリッドコアの中心から1.2mmの部分の硬度(Q)とコアの表面における硬度(S)との硬度差について、低ヘッドスピードでのドライバーショット時の適正なボール変形による反発性の向上、打感の改善及び耐擦過傷性の改善の点から、その硬度差[(Q)-(S)]がショアド硬度で1以上、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.5以上、最も好ましくは1.7以上であり、上限としては、1.0以下、好ましくは8

10

【0063】

また、上述したソリッドコアの表面硬度(S)とコア表面から2~3mm内側の硬度との硬度差について、低ヘッドスピードでのドライバーショット時の適正なボール変形による反発性の向上、打感の改善及び耐擦過傷性の改善の点から、その硬度差[(S)-(R)]がショアド硬度で3以上、好ましくは3.5以上、より好ましくは4以上であり、上限としては、1.0以下、好ましくは8以下、より好ましくは7以下、最も好ましくは6以下とすることができる。

【0064】

上記ソリッドコアの直径は、好ましくは3.1mm以上、より好ましくは3.2mm以上、更に好ましくは3.3mm以上、最も好ましくは3.4mm以上であり、上限として、好ましくは4.0mm以下、より好ましくは3.9mm以下、更に好ましくは3.8mm以下、より一層好ましくは3.7mm以下、最も好ましくは3.6mm以下とすることが推奨される。

20

【0065】

上記ソリッドコアの比重は、好ましくは0.9以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.1以上、上限として好ましくは1.4以下、より好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.2以下であることが推奨される。

【0066】

次に、本発明で使用される中間層について詳述する。本発明で使用される中間層は、単層又は二層以上に形成されるものであり、上記コアと後述するカバー層との間に介在してなる。

30

【0067】

本発明における中間層の主材料としては、特に制限はなく、各種の樹脂材料を好適使用することができる。特に、(a)オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、(b)オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物とを特定量配合したベース樹脂を必須成分とすることが好適である。即ち、本発明では、以下に説明する材料を中間層に好適な材料として用いることにより、W#1打撃時に低スピン化することができ、飛距離を飛躍的に向上させることが可能である。

40

【0068】

上記ベース樹脂中のオレフィンは、(a)成分、(b)成分のいずれであっても、炭素数が、通常2以上、上限として8以下、特に6以下のものが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等を挙げることができ、特にエチレンであることが好ましい。

【0069】

また、不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

【0070】

更に、不飽和カルボン酸エステルとしては、上述した不飽和カルボン酸の低級アルキル

50

エステルが好適で、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等を挙げることができ、特にアクリル酸ブチル（*n*-アクリル酸ブチル、*i*-アクリル酸ブチル）であることが好ましい。

【0071】

(a)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び(b)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体(以下、(a)成分及び(b)成分中の共重合体を総称してランダム共重合体という)は、それぞれ、上述した材料を調整し、公知の方法によりランダム共重合させることにより得ることができる。

10

【0072】

上記ランダム共重合体は、不飽和カルボン酸の含量(酸含量)が調整されたものであることが推奨される。ここで、(a)成分のランダム共重合体に含まれる不飽和カルボン酸の含量は、好ましくは4質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、特に好ましくは10質量%以上、上限として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは18質量%以下、特に好ましくは15質量%以下であることが推奨される。

【0073】

同様に(b)成分のランダム共重合体に含まれる不飽和カルボン酸の含量は、好ましくは4質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、上限として、好ましくは15質量%以下、より好ましくは12質量%以下、更に好ましくは10質量%以下であることが推奨される。ランダム共重合体の酸含量が少なすぎると反発性が低下する場合があります、多すぎると加工性が低下する場合があります。

20

【0074】

(a)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物及び(b)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物(以下、(a)成分及び(b)成分中の共重合体の金属イオン中和物を総称してランダム共重合体の金属イオン中和物という)は、上記ランダム共重合体中の酸基を金属イオンで部分的に中和することにより得ることができる。

【0075】

ここで、酸基を中和する金属イオンとしては、例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 等を挙げることができ、好ましくは $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 等を好適に用いることができ、更に好ましくは反発性を改良する観点から $\text{Na}^+$ を用いることが好適である。

30

【0076】

上記ランダム共重合体の金属イオン中和物を得るには、上記ランダム共重合体に対して、上記金属イオンで中和すればよく、例えば、上記金属イオンのギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物、水酸化物及びアルコキシド等の化合物を使用して中和する方法などを採用することができる。これら金属イオンのランダム共重合体に対する中和度は特に限定されるものではない。

40

【0077】

上記ランダム共重合体の金属イオン中和物としては、ナトリウムイオン中和型アイオノマー樹脂を好適に使用でき、材料のメルトフローレートを増加させ、後述する最適なメルトフローレートに調整することが容易であり、成形性を改良することができる。

【0078】

上記(a)成分と上記(b)成分のベース樹脂は、市販品を使用してもよく、例えば、(a)成分のランダム共重合体として、ニユクレル1560、同1214、同1035(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、ESCOR5200、同5100、同5000(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等を、(b)成分のランダム共重合体として、例えば、ニユクレルAN4311、同AN4318(いずれも三井

50



・デュポンポリケミカル社製)、ESCOR ATX325、同ATX320、同ATX310(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等を挙げることができる。

【0079】

また、(a)成分のランダム共重合体の金属イオン中和物として、例えば、ハイミラン1554、同1557、同1601、同1605、同1706、同AM7311(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン7930(米国デュポン社製)、アイオテック3110、同4200(EXXONMOBIL CHEMICAL社製)等を、(b)成分のランダム共重合体の金属イオン中和物として、例えば、ハイミラン1855、同1856、同AM7316(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン6320、同8320、同9320、同8120(いずれも米国デュポン社製)、アイオテック7510、同7520(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等をそれぞれ挙げることができる。上記ランダム共重合体の金属イオン中和物として好適なナトリウム中和型アイオノマー樹脂としては、ハイミラン1605、同1601、同1555等を挙げることができる。

10

【0080】

上記ベース樹脂の調製に際しては、(a)成分と(b)成分との配合が質量比で通常100:0~0:100であり、好ましくは100:0~25:75、より好ましくは100:0~50:50、更に好ましくは100:0~75:25、最も好ましくは100:0にすることが必要である。(a)成分の配合量が少なすぎると、材料の成形物の反発性が低下する。

20

【0081】

また、上記ベース樹脂は、上記調製に加えて更にランダム共重合体とランダム共重合体の金属イオン中和物との配合比を調整することにより、成形性をより良好にすることができ、ランダム共重合体:ランダム共重合体の金属イオン中和物は、通常0:100~60:40、好ましくは0:100~40:60、より好ましくは0:100~20:80、更に好ましくは0:100であることが推奨される。ランダム共重合体の配合量が多すぎると、ミキシング時の成形性が低下する場合がある。

【0082】

上記ベース樹脂に下記に示す(e)成分を加えることができる。(e)成分は、非アイオノマー熱可塑性エラストマーである。この成分は、打撃時のフィーリング、反発性をより一層向上させるための成分であり、具体的には、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等を挙げることができる。反発性を更に高めることができる点から、ポリエステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、特に、結晶性ポリエチレンブロックをハードセグメントとして含む熱可塑性ブロック共重合体からなるオレフィン系エラストマーを好適に使用することができる。

30

【0083】

上記(e)成分は、市販品を使用してもよく、具体的には、ダイナロン(JSR社製)、ポリエステル系エラストマーとして、ハイトレル(東レ・デュポン社製)等を挙げることができる。

40

【0084】

上記(e)成分の配合量は、本発明のベース樹脂100質量部に対し、好ましくは0質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、特に好ましくは20質量部以上であり、上限として、好ましくは100質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下、特に好ましくは40質量部以下であることが推奨される。配合量が多すぎると、混合物の相溶性が低下し、ゴルフボールの耐久性が著しく低下する可能性がある。

【0085】

次に、上記ベース樹脂に下記に示す(c)成分を加えることができる。(c)成分は、

50

分子量 228 以上 1500 以下の脂肪酸又はその誘導体であり、上記ベース樹脂と比較して分子量が極めて小さく、混合物の熔融粘度を適度に調整し、特に流動性の向上に寄与する成分である。上記(c)成分は、比較的高含量の酸基(誘導体)を含み、反発性の過度の損失を抑制できる。

【0086】

上記(c)成分の脂肪酸又はその誘導体の分子量は、228 以上、好ましくは 256 以上、より好ましくは 280 以上、更に好ましくは 300 以上、上限としては 1500 以下、好ましくは 1000 以下、より好ましくは 600 以下、更に好ましくは 500 以下であることが必要である。分子量が少なすぎる場合は耐熱性が改良できず、多すぎる場合は流動性が改善できない。

10

【0087】

上記(c)成分の脂肪酸又はその脂肪酸誘導体としては、例えば、アルキル基中に二重結合又は三重結合を含む不飽和脂肪酸(誘導体)やアルキル基中の結合が単結合のみで構成される飽和脂肪酸(誘導体)を同様に好適に使用できるが、いずれの場合も 1 分子中の炭素数が、好ましくは 18 以上、より好ましくは 20 以上、更に好ましくは 22 以上、特に好ましくは 24 以上、上限として、好ましくは 80 以下、より好ましくは 60 以下、更に好ましくは 40 以下、特に好ましくは 30 以下であることが推奨される。炭素数が少なすぎると、耐熱性の改善が達成できない上、酸基の含有量が多すぎて、ベース樹脂に含まれる酸基との相互作用により流動性の改善の効果が少なくなってしまう場合がある。一方、炭素数が多すぎる場合には、分子量が大きくなるために、流動性改質の効果が顕著に現れない場合がある。

20

【0088】

ここで、(c)成分の脂肪酸として、具体的には、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸などが挙げられ、好ましくは、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、更に好ましくはベヘニン酸を挙げることができる。

【0089】

また、上記(c)成分の脂肪酸誘導体は、上述した脂肪酸の酸基に含まれるプロトン金属イオンにより置換した金属せっけんを例示できる。この場合、金属イオンとしては、例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 等を挙げることができ、特に $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ が好ましい。

30

【0090】

(c)成分の脂肪酸誘導体として、具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛等を挙げることができ、特にステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛等を好適に使用することができる。

40

【0091】

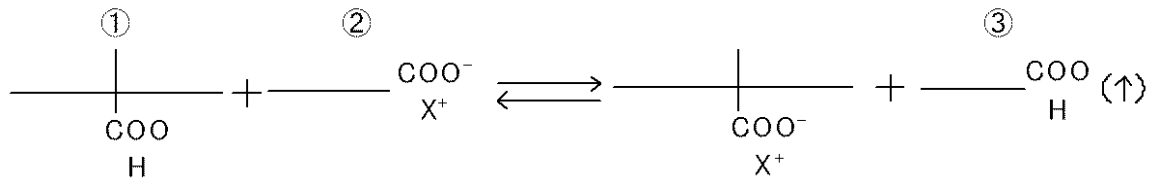
上記ベース樹脂及び(c)成分中の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物として、(d)成分を加えることができる。この(d)成分が配合されないと金属せっけん変性アイオノマー樹脂(例えば、上記特許公報に記載された金属せっけん変性アイオノマー樹脂のみ)を単独で使用した場合には、加熱混合時に金属せっけんとアイオノマー樹脂に含まれる未中和の酸基が交換反応して多量の脂肪酸を発生させ、発生した脂肪酸が熱的安定性が

50

低く成形時に容易に気化するため、成形不良の原因をもたらし、更に成形物の表面に付着して、塗膜密着性を著しく低下させたり、得られる成形体の反発性低下等の不具合が生じる場合がある。

【0092】

【化5】



10

① アイオノマー樹脂に含まれる未中和の酸基

② 金属せっけん

③ 脂肪酸

X 金属陽イオン

【0093】

このような問題を解決すべく、(d)成分として、上記ベース樹脂及び(c)成分中に含まれる酸基を中和する塩基性無機金属化合物を必須成分として配合し、成形物の反発性の改良を図るものである。

【0094】

20

即ち、(d)成分は、材料中に必須成分として配合されることにより、上記ベース樹脂と(c)成分中の酸基が適度に中和されるだけでなく、各成分の適正化による相乗効果で、混合物の熱安定性を高め、良好な成形性の付与と反発性の向上を図ることができるものである。

【0095】

ここで、(d)成分の塩基性無機金属化合物は、ベース樹脂との反応性が高く、反応副生成物に有機酸を含まないため、熱安定性を損なうことなく、混合物の中和度を上げられるものであることが推奨される。

【0096】

上記(d)成分の塩基性無機金属化合物中の金属イオンは、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 等を挙げることができる。塩基性無機金属化合物としては、これら金属イオンを含む公知の塩基性無機充填剤を使用することができ、具体的には、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等を挙げることができるが、特に水酸化物、又は一酸化物であることが推奨され、より好ましくはベース樹脂との反応性の高い水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、更に好ましくは水酸化カルシウムであることが推奨される。

30

【0097】

上述したように(a)成分及び(b)成分とを所定量配合したベース樹脂と、任意の(e)成分を配合した樹脂成分に対し、所定量の(c)成分と(d)成分とをそれぞれ配合することにより、熱安定性、流動性、成形性に優れ、反発性の飛躍的な向上を成形物に付与できる。

40

【0098】

上記(c)成分と上記(d)成分の配合量は、上記(a)、(b)、(e)成分を適宜配合した樹脂成分100質量部に対して、(c)成分の配合量が、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは18質量部以上、上限として80質量部以下、好ましくは40質量部以下、より好ましくは25質量部以下、更に好ましくは22質量部以下、(d)成分の配合量を0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上、上限と

50

しては17質量部以下、好ましくは15質量部以下、より好ましくは13質量部以下、更に好ましくは10質量部以下にする必要がある。(c)成分の配合量が少なすぎると溶解粘度が低くなり加工性が低下し、多すぎると耐久性が低下する。(d)成分の配合量が少なすぎると熱安定性、反発性の向上が見られず、多すぎると過剰の塩基性無機金属化合物によりゴルフボール用材料の耐熱性が却って低下する。

#### 【0099】

上述した樹脂成分、(c)成分、(d)成分は、それぞれ所定量配合されるものであるが、材料中の酸基の50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上が中和されていることが推奨される。このような高中和化により、上述した従来技術のベース樹脂と脂肪酸(誘導体)のみを使用した場合 10  
に問題となる交換反応をより確実に抑制し、脂肪酸の発生を防ぐことができる上、熱的安定性が著しく向上し、成形性が良好で、従来のアイオノマー樹脂と比較して反発性に非常に優れた成形物を得ることができる。

#### 【0100】

ここで、中和度とは、ベース樹脂と(c)成分の脂肪酸(誘導体)の混合物中に含まれる酸基の中和度であり、ベース樹脂中のランダム共重合体の金属イオン中和物としてアイオノマー樹脂を使用した場合におけるアイオノマー樹脂自体の中和度とは異なる。中和度が同じ本発明の混合物と同中和度のアイオノマー樹脂のみとを比較した場合、本発明の混合物は、非常に多くの金属イオンを含むため、反発性の向上に寄与するイオン架橋が高密度化し、成形物に優れた反発性を付与できる。 20

#### 【0101】

なお、高中和化と優れた流動性をより確実に両立するために、上記混合物の酸基が遷移金属イオンと、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属イオンとで中和されたものを用いることができる。遷移金属イオンによる中和は、アルカリ(土類)金属イオンと比較してイオン凝集力が弱いが、これら種類の異なるイオンを併用して、混合物中の酸基の中和を行うことにより、流動性の著しい改良を図ることができる。

#### 【0102】

上記遷移金属イオンと、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属イオンとのモル比は、通常10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、より好ましくは30:70~70:30、更に好ましくは40:60~60:40であることが推奨される 30  
。遷移金属イオンのモル比が小さすぎると流動性を改善する効果が十分に付与されない場合があり、遷移金属イオンのモル比が大きすぎると反発性が低下する場合がある。

#### 【0103】

上記金属イオンは、遷移金属イオンとしては、亜鉛イオン等を挙げることができ、また、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとしては、ナトリウムイオン、リチウムイオン及びマグネシウムイオン等から選ばれる少なくとも1種のイオンを挙げることができるが、これらは特に制限されるものではない。

#### 【0104】

遷移金属イオンとアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとで上記所望量の酸基が中和された混合物を得るには、公知の方法を採用でき、例えば、遷移金属イオン(亜鉛イオン)により中和する方法は、上記脂肪酸誘導体に亜鉛せっけんを用いる方法、ベース樹脂として(a)成分と(b)成分とを配合する際に亜鉛イオン中和物(例えば、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂)を使用する方法、(d)成分の塩基性無機金属化合物に亜鉛酸化物等の亜鉛化合物を用いる方法などを挙げることができる。 40

#### 【0105】

上記樹脂材料は、射出成形に特に適した流動性を確保し、成形性を改良するため、メルトフローレートを調整することが好ましく、この場合、JIS-K7210で試験温度190、試験荷重21.18N(2.16kgf)に従って測定したときのメルトフローレート(MFR)が、好ましくは0.6dg/min以上、より好ましくは0.7dg/min以上、更に好ましくは0.8dg/min以上、特に好ましくは2dg/min以 50

上であり、上限として、好ましくは20 dg/min以下、より好ましくは10 dg/min以下、更に好ましくは5 dg/min以下、特に好ましくは3 dg/min以下に調整されることが推奨される。メルトフローレートが、大きすぎても小さすぎても加工性が著しく低下する場合がある。

【0106】

中間層材料として具体的には、Dupont社製の商品名「HPF 1000」、「HPF 2000」、「HPF AD1027」、「HPF AD1035」、「HPF AD1040」、実験用 HPF SEP1264-3などが挙げられる。

【0107】

上記中間層の少なくとも1層の表面における硬度については、ショアD硬度で40以上、好ましくは42以上、更に好ましくは45以上、より更に好ましくは47以上であり、上限として60以下、好ましくは57以下、更に好ましくは54以下、より更に好ましくは51以下である。上記中間層の表面硬度が低すぎると、反発性が低下し、スピンの増加してしまい、飛距離が低下する場合がある。逆に、上記中間層の表面硬度が高すぎると、打感が悪くなり、割れ耐久性が低下する場合がある。なお、上記の「ショアD」とはASTM D2240に基づくタイプDデュロメータによる測定値である。

10

【0108】

また、ドライバーによるスピン特性の点から、中間層表面硬度とコア表面硬度との硬度差がショアD硬度で5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下、更に好ましくは3以下である。

20

【0109】

上記中間層の厚さについては、その総厚が、下限値が0.9 mm以上、好ましくは1.1 mm以上、更に好ましくは1.4 mm以上、より更に好ましくは1.7 mm以上、最も好ましくは2.0 mm以上とするものである。また、上記中間層の厚さの上限値については、その層厚が、7.0 mm以下であり、好ましくは6.0 mm以下、更に好ましくは5.0 mm以下、最も好ましくは4.0 mm以下とするものである。中間層の厚さが薄すぎると、W#1で打撃した時にスピンが増えて反発性が低下し、飛距離が出なくなったり、打感が硬くなってしまふことがある。

【0110】

なお、本発明における中間層の形成方法は、直接コアに射出成形する方法や、或いは、予め半球殻状の2個のハーフカップを形成し、これらカップでコアを被覆し、加圧加熱成形する方法等の公知の方法を採用することができる。

30

【0111】

また、上記中間層の表面にプライマー処理を施すことが後述するカバー層と中間層との密着性、耐久性確保の点から好ましい。具体的には、中間層とカバー層との間には、打撃時の耐久性を向上させる目的のために、接着剤層を設けることができる。この場合、接着剤としては、エポキシ樹脂系接着剤、ビニル樹脂系接着剤、ゴム系接着剤などを挙げることができ、特にウレタン樹脂系接着剤、塩素化ポリオレフィン系接着剤を用いることが好ましい。

【0112】

この場合、接着剤層の形成をディスパージョン塗装にて行なうことができるが、ディスパージョン塗装に用いるエマルジョンの種類に限定はない。エマルジョン調製用の樹脂粉末としては、熱可塑性樹脂粉末あるいは熱硬化性樹脂粉末を用いることができ、例えば酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂）、アクリル酸エステル（共）重合樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂等を使用することができる。これらの中で、特に好ましいのはエポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、アクリル酸エステル（共）重合樹脂であり、中でも熱可塑性ウレタン樹脂が好適である。

40

【0113】

なお、接着剤層の厚さは0.1~30 μm、特に0.2~25 μm、とりわけ0.3~

50

20  $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0114】

本発明において、上記カバー層はポリウレタン材料、特に熱可塑又は熱硬化のポリウレタン材料を主成分として形成される。このようなポリウレタン材料を主材としてソリッドゴルフボールを形成すると、反発性を損なうことなく、優れたフィーリング、コントロール性、耐カット性、耐擦過傷性、繰り返し打撃したときの割れ耐久性が得られるものである。上記カバー層は1層のみならず2層以上の多層構造であってもよいが、最外層カバーはここで説明する熱可塑性又は熱硬化性ポリウレタン材料を主材とする必要がある。

【0115】

上記カバー層の樹脂材料については、特に制限はないが、(A)熱可塑性ポリウレタン及び(B)ポリイソシアネート化合物を主成分とする樹脂配合物の成形物にて形成することが好ましい。このようなポリウレタン材料を主成分としてカバー層を形成すると、反発性を損なうことなく、優れたフィーリング、コントロール性、耐カット性、耐擦過傷性、繰り返し打撃したときの割れ耐久性を得ることができる。

10

【0116】

本発明の効果を十分有効に発揮させるためには、必要十分量の未反応のイソシアネート基がカバー樹脂材料中に存在すればよく、具体的には、上記の(A)成分と(B)成分とを合わせた合計質量が、カバー層全体の質量の60%以上であることが推奨されるものであり、より好ましくは、70%以上である。上記(A)成分及び(B)成分については以下に詳述する。

20

【0117】

上記(A)熱可塑性ポリウレタンについて述べると、その熱可塑性ポリウレタンの構造は、長鎖ポリオールである高分子ポリオール(ポリメリックグリコール)からなるソフトセグメントと、鎖延長剤及びポリイソシアネート化合物からなるハードセグメントとを含む。ここで、原料となる長鎖ポリオールとしては、従来から熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものはいずれも使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、共役ジエン重合体系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン系ポリオール、ビニル重合体系ポリオールなどを挙げることができる。これらの長鎖ポリオールは1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、反発弾性率が高く低温特性に優れた熱可塑性ポリウレタンを合成できる点で、ポリエーテルポリオールが好ましい。

30

【0118】

上記のポリエーテルポリオールとしては、例えば、環状エーテルを開環重合して得られるポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(テトラメチレングリコール)、ポリ(メチルテトラメチレングリコール)などを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、ポリ(テトラメチレングリコール)及び/又はポリ(メチルテトラメチレングリコール)が好ましい。

【0119】

これらの長鎖ポリオールの数平均分子量としては、1,500~5,000の範囲内であることが好ましい。かかる数平均分子量を有する長鎖ポリオールを使用することにより、上記した反発性や生産性などの種々の特性に優れた熱可塑性ポリウレタン組成物からなるゴルフボールを確実に得ることができる。長鎖ポリオールの数平均分子量は、1,700~4,000の範囲内であることがより好ましく、1,900~3,000の範囲内であることが更に好ましい。

40

【0120】

なお、上記の長鎖ポリオールの数平均分子量とは、JIS K-1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0121】

50

鎖延長剤としては、従来の熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものを好適に用いることができ、例えば、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量400以下の低分子化合物であることが好ましい。鎖延長剤としては、1,4-ブチレングリコール、1,2-エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。鎖延長剤としては、これらのうちでも、炭素数2~12の脂肪族ジオールが好ましく、1,4-ブチレングリコールがより好ましい。

#### 【0122】

ポリイソシアネート化合物としては、従来の熱可塑性ポリウレタンに関する技術において使用されるものを好適に用いることができ、特に制限はない。具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-(又は)2,6-トルエンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された1種又は2種以上を用いることができる。ただし、イソシアネート種によっては射出成形中の架橋反応をコントロールすることが困難なものがある。本発明においては生産時の安定性と発現される物性とのバランスとの観点から、芳香族ジイソシアネートである4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。

#### 【0123】

上記(A)成分の熱可塑性ポリウレタンとして最も好ましいものは、長鎖ポリオールとしてポリエーテルポリオール、鎖延長剤として脂肪族ジオール、ポリイソシアネート化合物として芳香族ジイソシアネートを用いて合成される熱可塑性ポリウレタンであって、上記ポリエーテルポリオールが数平均分子量1,900以上のポリテトラメチレングリコール、上記鎖延長剤が1,4-ブチレングリコール、上記芳香族ジイソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのものであるが、特にこれらに限られるものではない。

#### 【0124】

また、上記ポリウレタン形成反応における活性水素原子：イソシアネート基の配合比は、上記した反発性、スピン性能、耐擦過傷性及び生産性などの種々の特性がより優れた熱可塑性ポリウレタン組成物からなるゴルフボールを得ることができるよう、好ましい範囲にて調整することができる。具体的には、上記の長鎖ポリオール、ポリイソシアネート化合物及び鎖延長剤とを反応させて熱可塑性ポリウレタンを製造するに当たり、長鎖ポリオールと鎖延長剤とが有する活性水素原子1モルに対して、ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が0.95~1.05モルとなる割合で各成分を使用することが好ましい。

#### 【0125】

上記(A)成分の熱可塑性ポリウレタンの製造方法は特に限定されず、長鎖ポリオール、鎖延長剤及びポリイソシアネート化合物を使用して、公知のウレタン化反応を利用して、プレポリマー法、ワンショット法のいずれで製造してもよい。そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に熔融重合することが好ましく、特に多軸スクリュウ型押出機を用いて連続熔融重合により製造することが好ましい。

#### 【0126】

具体的な(A)成分の熱可塑性ポリウレタンとしては市販品を用いることができ、例えば、パンデックスT8295,同T8290,同T8260,同T8295,同T8290(いずれもディーアイシーバイエルポリマー社製)などが挙げられる。

#### 【0127】

次に、上記(B)成分として用いられるポリイソシアネート化合物については、単一な

10

20

30

40

50

樹脂配合物中において少なくとも一部が、一分子中の全てのイソシアネート基が未反応状態で残存していることが必要である。即ち、単一の樹脂配合物中に一分子中のすべてのイソシアネート基が完全にフリーな状態であるポリイソシアネート化合物が存在すればよく、このようなポリイソシアネート化合物と、一分子中の一部がフリーな状態のポリイソシアネート化合物とが併存していてもよい。

**【0128】**

このポリイソシアネート化合物としては、特に制限はないが、各種のイソシアネートを採用することができ、具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-(又は)2,6-トルエンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートからなる群から選択された1種又は2種以上を用いることができる。上記のイソシアネートの群のうち、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートを採用することが、(A)成分の熱可塑性ポリウレタンとの反応に伴う粘度上昇等による成形性への影響と、得られるゴルフボールカバー材料の物性ととのバランスとの観点から好適である。

**【0129】**

本発明において、必須成分ではないが、上記(A)及び(B)成分に、(C)成分として、上記熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを配合することができる。この(C)成分を上記樹脂配合物に配合することにより、樹脂配合物の更なる流動性の向上や反発性、耐擦過傷性等、ゴルフボールカバー材として要求される諸物性を高めることができる。

**【0130】**

上記(C)成分として、上記熱可塑性ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーとして、具体的には、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、アイオノマー樹脂、スチレンブロックエラストマー、水添スチレンブタジエンゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-エチレンブロック共重合体又はその変性物、エチレン-エチレン-ブチレン-エチレンブロック共重合体又はその変性物、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体又はその変性物、ABS樹脂、ポリアセタール、ポリエチレン及びナイロン樹脂から選ばれ、その1種又は2種以上を用いることができる。特に、生産性を良好に維持しつつ、イソシアネート基との反応により、反発性や耐擦過傷性が向上することなどの理由から、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー及びポリアセタールを採用することが好適である。

**【0131】**

上記(A)、(B)及び(C)成分の組成比については、特に制限はないが、本発明の効果を十分に有効に発揮させるためには、質量比で(A):(B):(C)=100:2~50:0~50であることが好ましく、更に好ましくは、(A):(B):(C)=100:2~30:8~50(質量比)とすることである。

**【0132】**

本発明では、(A)成分と(B)成分、更に加えて(C)成分を混合して樹脂配合物を作成するが、その際、ポリイソシアネート化合物のうち、少なくとも一部に、全てのイソシアネート基が未反応状態で残存するポリイソシアネート化合物が存在するような条件を選択する必要がある。例えば、窒素ガス等の不活性ガスや真空状態で混合すること等の処置を講ずる必要がある。この樹脂配合物は、その後金型に配置されたコア周囲に射出成形されることになるが、その取り扱いを円滑かつ容易に行う理由から、長さ1~10mm、直径0.5~5mmのペレット状に形成することが好ましい。この樹脂ペレット中には、未反応状態のイソシアネート基が残存しており、コアに射出成形している間やその後の



アニーリング等の後処理により、未反応イソシアネート基は(A)成分や(C)成分と反応して架橋物を形成する。

【0133】

更に、上記の樹脂配合物には、必要に応じて、上記の熱可塑性ポリウレタンを構成する成分以外の種々の添加剤を配合することができ、例えば顔料、分散剤、酸化防止剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、離型剤等を適宜配合することができる。

【0134】

上記樹脂配合物の210におけるメルトマスフローレート(MFR)値は、特に制限はないが、流動性及び生産性を高める点から、5g/10min以上が好ましく、より好ましくは、6g/10min以上である。樹脂配合物のメルトマスフローレートが少ないと流動性が低下してしまい、射出成形時に偏芯の原因となるだけでなく、成形可能なカバー厚みの自由度が低くなるおそれがある。なお、上記のメルトマスフローレートの測定値は、JIS-K7210(1999年版)に準拠した測定値である。

【0135】

上記カバー層を成形する方法としては、例えば、射出成形機に上述の樹脂配合物を供給し、コアの周囲に熔融した樹脂配合物を射出することによりカバー層を成形することができる。この場合、成形温度としては熱可塑性ポリウレタン等の種類によって異なるが、通常150~250の範囲である。

【0136】

なお、射出成形を行なう場合、樹脂供給部から金型内に至る樹脂経路の一部又は全ての個所において、窒素等の不活性ガス又は低露点ドライエア等の低温度ガスによるパージ又は真空処理等により低湿度環境下で成形を行なうことが望ましいが、これに限定されるものではない。また、樹脂搬送時の圧送媒体としても、低露点ドライエア又は窒素ガス等の低湿度ガスが望ましいが、これらに限定されるものではない。上記の低湿度環境下で成形を行なうことにより、樹脂が金型内部に充填される前のイソシアネート基の反応の進行を抑制し、ある程度イソシアネート基が未反応状態の形態のポリイソシアネートを樹脂成形物に含めることにより、不要な粘度上昇等の変動要因を減少させ、また、実質的な架橋効率を向上させることができる。

【0137】

なお、コア周囲に射出成形する前の樹脂配合物中における未反応状態のポリイソシアネート化合物の存在を確認する手法としては、該ポリイソシアネート化合物のみを選択的に溶解させる適当な溶媒により抽出し、確認する手法等考えられるが、簡便な方法としては不活性雰囲気下での示差熱重量同時測定(TG-DTA測定)により確認する手法が挙げられる。例えば、本発明で用いられる樹脂配合物(カバー材料)を窒素雰囲気下、昇温速度10/minにて加熱していくと、約150程度から緩やかなジフェニルメタンジイソシアネートの重量減少を確認することができる。一方、熱可塑性ポリウレタン材料とイソシアネート混合物との反応を完全に行った樹脂サンプルでは約150からの重量減少は確認されず、230~240程度からの重量減少を確認することができる。

【0138】

上記のように樹脂配合物を成形した後、アニーリングを行って架橋反応を更に進行させ、ゴルフボールカバーとしての特性を更に改良することも可能である。アニーリングとは、一定環境下で一定期間熟成させることをいう。

【0139】

上記カバー層の表面における硬度については、ショアD硬度で50以上、好ましくは53以上、更に好ましくは56以上、より更に好ましくは58以上、最も好ましいのは60以上であり、上限として70以下、好ましくは68以下、更に好ましくは66以下、最も好ましいのは65以下である。カバー硬度が軟らかすぎると、スピンの掛かりすぎたり反発が不足して飛距離が落ちてしまったり、耐擦過傷性が悪くなることがある。逆に、硬すぎると繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなったり、ショートゲーム、パターの打感が悪くなったりすることがある。なお、カバーのショアDはASTM D2240に基づく

10

20

30

40

50

タイプDデュロメータによる測定値である。

【0140】

また、上記カバー層の反発弾性率としては好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上、更に好ましくは45%以上、特に好ましくは47%以上である。熱可塑性ポリウレタンはもともとそれ程反発性に優れたものではないため、上記反発弾性率は厳密に選択することが好ましい。カバー層の反発弾性率が低すぎるとゴルフボールの飛距離が大幅に低下する場合がある。また、カバー層の反発弾性率が高すぎると100ヤード以内のコントロールを必要とするショットやパッティングで初速度が高くなりすぎ、ゴルファーのフィーリングに合わないことがある。なお、本発明において反発弾性率とは、JIS K 7311に準拠した反発弾性率をいう。なお、上記カバー材料の曲げ剛性については、特に

10

【0141】

また、ドライバーによるスピン特性の点から、カバー表面硬度よりコア表面硬度の方を小さくするものであり、具体的には、両者の表面硬度差をショアD硬度で5以上であり、好ましくは7以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、上限としては20以下、好ましくは19以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは17以下の

20

【0142】

上記カバー層の厚さについては、下限値が0.5mm以上、好ましくは0.7mm以上、更に好ましくは0.8mm以上、より更に好ましくは0.9mm以上、最も好ましくは1.0mm以上とするものである。また、上記カバー厚さの上限値については、1.9mm以下であり、好ましくは1.6mm以下、更に好ましくは1.4mm以下、最も好ましくは1.2mm以下とするものである。カバーの厚さが薄すぎると、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなったり、射出成型により頂点部分に樹脂が回りにくくなり真球度が悪くなることもある。逆に、カバーが厚過ぎると、W#1で打撃した時にスピンが増えて反発性が低下し、飛距離が出なくなったり、打感が硬くなってしまふことがある。

30

【0143】

本発明のゴルフボールの表面(カバー層の表面)には、多数のディンプルが形成されるが、この場合、ディンプル数は好ましくは250個以上、より好ましくは270個以上、更に好ましくは290個以上、最も好ましくは310個以上であり、上限として、好ましくは420個以下、より好ましくは415個以下、更に好ましくは410個以下、最も好ましくは405個以下とすることである。本発明ではこの範囲が揚力を受けやすく、特にドライバーでの飛距離を増大させることができる。ディンプルは、適正な弾道を得る点から、平面円形状に形成することが好ましく、その平均直径は好ましくは3.7mm以上、より好ましくは3.75mm以上、上限として、好ましくは5.0mm以下、より好ましくは4.7mm以下、更に好ましくは4.4mm以下、最も好ましくは4.2mm以下

40

【0144】

なお、平均深さとは、全ディンプルの深さの平均値である。ディンプルの直径の測定は、ディンプル部分が陸部(ディンプル非形成部分)と接する位置、即ち、ディンプル部分

50

最高点間の直径（差渡し）である。多くの場合、ゴルフボールは、塗装が施されているが、このようなボールにおいては塗料被覆状態でのディンプル直径である。また、ディンプル深さの測定は、上記ディンプルの陸部接合位置を結んで仮想平面を描いた時、その中心位置とディンプルの底（最も深い位置）までの垂直距離である。

【0145】

本発明のソリッドゴルフボールの表面には必要に応じてマーキング、塗装、表面処理を施すことができる。

【0146】

本発明のソリッドゴルフボールの初期荷重10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量は2.0mm以上であり、好ましくは2.2mm以上、より好ましくは2.4mm以上、更に好ましくは2.5mm以上であり、上限として、3.8mm以下、好ましくは3.6mm以下、より好ましくは3.4mm以下、最も好ましくは3.1mm以下である。

10

【0147】

本発明のソリッドゴルフボールは、競技用としてゴルフ規則に従うものとすることができ、直径42.67mm以上、重さ45.93g以下に形成することができる。直径の上限としては通常44.0mm以下、好ましくは43.8mm以下、より好ましくは43.5mm以下、最も好ましいのは43.0mm以下である。また、重さの下限としては通常44.5g以上、好ましくは45.0g以上、より好ましくは45.1g以上、更に好ましくは45.2g以上である。

20

【0148】

本発明のソリッドゴルフボールの製造方法については、公知の射出成形法等の常法により行なうことができる。例えば、ゴム基材を主体とした加硫成形物をソリッドコアとして所定の射出成形用金型内に配備し、単層のカバー層材料を射出成形することによりゴルフボールを得ることができる。また、予め半球状に成形した2枚のハーフカップでソリッドコア包み加熱加圧成形することができる。

【実施例】

【0149】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

30

【0150】

【実施例1～7、比較例1～10】

表3に示すNo.1～No.11のいずれかの配合によりコア組成物を調製した後、表3中の加硫条件により加硫成形することによりソリッドコアを作成した。次に、表4に示された各種の樹脂成分を配合した1層又は2層の中間層、及びカバーの被覆層を射出成形法により成形した。そして、多種類のディンプル種を組み合わせでディンプル種I(330個)、II(432個)、III(500個)をボール表面に有するソリッドゴルフボールを作成した。

【0151】

d及びeタイプのカバー配合を用いた実施例及び比較例では、表4に示した各原料(単位:質量部)を二軸スクルー型押出機により窒素ガス雰囲気下で混練し、カバー樹脂配合物を得た。この樹脂配合物は、長さ3mm、直径1～2mmのペレット状であった。

40

【0152】

そして、射出成形用金型内に前記ソリッドコアを配し、コアに中間層を被覆した球体の周囲に前記カバー材を射出成形することにより、マルチピースソリッドゴルフボールを得た。カバー物性については、射出成形により得られた所定厚さのシートに100×8時間、アニール処理を施し、更に1週間室温に放置した後にカバー物性を測定した。

【0153】

一方、fタイプを用いた比較例7については、射出成形用金型内に、コアに中間層を被覆した球体を配し、この球体の周囲に、熱可塑性ポリウレタンのペレットとイソシアネー

50

ト混合物のペレットとを各々ドライブレンドしたものを射出成形することによりマルチピースソリッドゴルフボールを得た。その後の処理は、上記と同様に行われた。gタイプを用いた比較例8については、熱可塑性ポリウレタンのみからなるペレットを単独で射出成形し、アニール処理を施さなかった。

【0154】

【表3】

|      |                      | 配合 No. |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|----------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      |                      | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |      |
| コア配合 | BR11                 |        |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |
|      | BR730                | 100    | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |      |      |
|      | パーヘキサC-40            | 0.3    | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.8  | 0.6  |
|      | (実質添加量)              | 0.12   | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.32 | 0.24 |
|      | パークミルD               | 0.3    | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.8  | 0.6  |
|      | 酸化亜鉛                 | 27     | 24.8 | 21.8 | 23.6 | 22.8 | 23.7 | 21.9 | 26   | 24.8 | 24.5 | 23.6 |      |
|      | 老化防止剤                | 0.3    | 0.6  | 0.4  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.1  | 0.3  | 0.3  |
|      | ステアリン酸亜鉛             | 5      | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
|      | アクリル酸亜鉛              | 32     | 38   | 37.5 | 33.5 | 35.5 | 34   | 39.5 | 27.5 | 30.5 | 31   | 33.5 |      |
|      | ペンタクロロ<br>チオフェノール亜鉛塩 | 1.5    | 1.5  | 1.5  | 1    | 1    | 0.5  | 0    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 加硫方法 | 温度(°C)               | 160    | 160  | 160  | 160  | 145  | 160  | 160  | 160  | 160  | 160  | 160  |      |
|      | 時間(min)              | 15     | 18   | 16   | 15   | 18   | 15   | 15   | 13   | 13   | 13   | 13   |      |

\* 表中のコア配合の数字は「質量部」を示す。

【0155】

なお、表中に記載した主な材料の商品名は以下の通りである。

BR11：ポリブタジエンゴム：Ni系触媒、シス-1,4結合含有量96%、1,2ビニル含有量2.0%、ムーニー粘度43、Mw/Mn=4.1；JSR社製

BR730：ポリブタジエンゴム：Nd系触媒、シス-1,4結合含有量96%、1,2ビニル含有量1.3%、ムーニー粘度55、Mw/Mn=3；JSR社製

パーヘキサC-40：1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン40%希釈；日本油脂(株)製

なお、「パーヘキサC-40」は40%希釈品のため、実質添加量を上記表中に表示した。

パークミルD：ジクミルパーオキサイド：日本油脂(株)製

酸化亜鉛：堺化学社製

老化防止剤：2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)「ノクラックNS-6」,大内新興化学(株)製

アクリル酸亜鉛：日本蒸留工業(株)製

10

20

30

40

50

ステアリン酸亜鉛：日本油脂（株）製

【 0 1 5 6 】

【表 4】

|             | a   | b   | c     | d   | e   | f   | g   |
|-------------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|
| HPF1000     | 100 |     |       |     |     |     |     |
| ハイミラン1605   |     | 50  | 68.75 |     |     |     |     |
| ハイミラン1557   |     | 15  |       |     |     |     |     |
| ハイミラン1706   |     | 35  |       |     |     |     |     |
| ダイナロン6100P  |     |     | 31.25 |     |     |     |     |
| パンデックスT8260 |     |     |       | 50  |     | 50  | 50  |
| パンデックスT8295 |     |     |       | 50  | 100 | 50  | 50  |
| パンデックスT8290 |     |     |       |     |     |     |     |
| イソシアネート化合物  |     |     |       | 9   | 9   |     |     |
| イソシアネート混合物  |     |     |       |     |     | 20  |     |
| 熱可塑性エラストマー  |     |     |       | 15  | 15  |     |     |
| 酸化チタン       |     |     |       | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| 群青          |     |     |       | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| ポリエチレンワックス  |     |     |       | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| モンタンワックス    |     |     |       | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| べヘニン酸       |     |     | 18    |     |     |     |     |
| 水酸化カルシウム    |     |     | 2.3   |     |     |     |     |
| ステアリン酸カルシウム |     |     | 0.15  |     |     |     |     |
| ステアリン酸亜鉛    |     |     | 0.15  |     |     |     |     |
| トリメチロールプロパン |     | 1.1 |       |     |     |     |     |
| ポリテールH      |     |     | 2     |     |     |     |     |
| MFR／210℃    | -   | -   | -     | 7.5 | 7.5 | 2.2 | 1.8 |

\* 表中の数字は「質量部」を示す。

【 0 1 5 7 】

なお、表中に記載した主な材料の商品名は以下の通りである。

【 0 1 5 8 】

HPF1000（商標名）：デュポン（DuPont）社製 約75～76質量%のエチレン、約8.5質量%のアクリル酸、及び約15.5～16.5質量%のn-ブチルアクリレートからなるターポリマーであり、全て（100%）の酸基がマグネシウムイオンにより中和されている。

ハイミラン：三井・デュポンポリケミカル社製 アイオノマー樹脂

ダイナロン6100P：JSR社製 水添ポリマー

べヘニン酸：日本油脂社製 NAA222-Sビーズ指定

10

20

30

40

50

水酸化カルシウム：白石工業社製 CLS - B 指定

ポリテールH：三菱化学社製 低分子量ポリオレフィン系ポリオール

【0159】

「パンデックスT8260」

MDI - PTMGタイプ熱可塑性ポリウレタン材料、デュロメータD型樹脂硬度「56」、反発弾性率45%

「パンデックスT8295」

MDI - PTMGタイプ熱可塑性ポリウレタン材料、樹脂硬度JIS - A「97」、反発弾性率44%

【0160】

イソシアネート化合物

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0161】

イソシアネート混合物

クロスネットEM-30（大日精化工業社製イソシアネートマスターバッチ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート30%含有。マスターバッチベース樹脂はポリエステルエラストマー）

【0162】

熱可塑性エラストマー

熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー（東レ・デュポン社製の「ハイトレル4001」）を使用。

【0163】

ポリエチレンワックス

「サンワックス161P」（三洋化成社製）

モンタンワックス

「リコワックスE」（クラリアント・ジャパン社製）

【0164】

メルトマスフローレート（MFR）

JIS - K7210（試験温度210、試験荷重21N（2.16kgf））に従い測定した材料のメルトフローレート（又はメルトインデックス）。

【0165】

また、得られた本実施例1～7及び比較例1～10の各ゴルフボールにつき、ボールのたわみ量及びボール物性、飛び性能、アプローチスピン、耐擦過傷性及び打感を評価した。結果を表5～7に示す。

【0166】

ソリッドコアの硬度分布（ショアD硬度）

23 に温調後、ショアD硬度（ASTM - 2240規格 デュロメータ タイプD）により各部位の硬度を測定した。

- ・表面硬度は、5個のコア表面の任意の各2点をランダムに測定した値の平均値を示す。
- ・中心硬度は、コアをファインカッターにより半分カットして、5個のコアの各々の2個の半球体の断面の中心部分の硬度の平均値を示す。
- ・断面硬度については、コアを半分カットして、その断面の中心から4mm, 8mm, 12mm離れた部分及び表面から2～3mm内側に離れた部分を測定した。

5個のコアの各々の2個の半球体の断面の該当部分の硬度の平均値を示す。

【0167】

中間層及びカバー層の表面硬度

23 に温調後、製品5個の表面においてディンプルの無い土手の部分をランダムに各表面につき2点測定した。ASTM - 2240規格のデュロメータ「タイプD」により測定した。

【0168】

10

20

30

40

50

ソリッドコア及び製品のたわみ量

ソリッドコア及び製品をインストロン・コーポレーション製、4204型を用いて、各々10mm/minの速度で圧縮し、10kgでの変形量と130kgでの変形量との差を測定した。

【0169】

初速

初速は、R & Aの承認する装置であるUSGAのドラム回転式の初速計と同方式の初速測定器を用いて測定した。ボールは $23 \pm 1$ の温度で3時間以上温調し、室温 $23 \pm 2$ の部屋でテストされた。250ポンド(113.4kg)のヘッド(ストライキングマス)を使って打撃速度 $143.8 \text{ ft/s}$ ( $43.83 \text{ m/s}$ )にてボールを打撃した。1ダースのボールを各々4回打撃して $6.28 \text{ ft}$ ( $1.91 \text{ m}$ )の間を通過する時間を計測し、初速を計算した。約15分間でこのサイクルを行った。

10

【0170】

飛距離

ドライバー(ブリヂストンスポーツ社製、Tour Stage X-DRIVE TYPE350 PROSPEC,ロフト角 $10.5^\circ$ )をスウィングロボット(ミヤマエ社製)に装着し、ヘッドスピード(HS) $40 \text{ m/s}$ で打撃した時のトータル飛距離を測定した。スピン量は打撃直後のボールを高速カメラにより測定した値である。

【0171】

アプローチスピン

20

サンドウェッジ(SW)(ブリヂストンスポーツ社製、Tour Stage X-wedge,ロフト角 $58^\circ$ )を用い、HS $20 \text{ m/s}$ にて打撃したときのスピン量を測定した。なお、スピン量は上記の飛距離測定と同じ方法により測定した。

【0172】

打感

10人のアマチュアゴルファーがティーアップしてドライバーでHS $40 \text{ m/s}$ にて打撃し、また、パターで打撃し、その際の打感について「軟らかい」と答えた人数によって下記のように評価した。なお、ドライバーは、ブリヂストンスポーツ社製、X-DRIVE TYPE350 PROSPEC,ロフト角 $10^\circ$ を使用し、パターは、同社製、Tour Stage ViQ Model-IIIを使用した。

30

- ・1~3人が軟らかいと判断した場合を「悪い」(×)と評価した。
- ・4~6人が軟らかいと判断した場合を「普通」( )と評価した。
- ・7~10人が軟らかいと判断した場合を「良好」( )と評価した。

【0173】

耐擦過傷性(耐ささくれ性)

スウィングロボットマシンを用い、クラブはピッチングウェッジ(角溝仕様)を使用し、各ボールを23に温調後、ヘッドスピード $33 \text{ m/s}$ で打撃し、ボールの状態を以下の基準で3人で目視にて評価し、その平均値を数値化した。

- 10点 全く傷がない。
- 8点 ほとんど気にならない。
- 5点 気になるが使用できる。
- 3点 なんとか使用できる。
- 1点 全く使用できない。

40

【0174】

【表5】

|                   |                        | 実 施 例 |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   |                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| コア                | 種類                     | No.1  | No.2  | No.3  | No.4  | No.4  | No.5  | No.6  |
|                   | 外径 (mm)                | 34.7  | 34.7  | 35.7  | 35.7  | 35.7  | 35.7  | 35.7  |
|                   | たわみ量 (mm)              | 3.6   | 2.8   | 2.8   | 3.2   | 3.2   | 2.8   | 2.8   |
|                   | i 中心硬度                 | 37    | 39    | 40    | 39    | 39    | 42    | 41    |
|                   | ii 中心から4mmの部分の硬度       | 41    | 43    | 44    | 43    | 43    | 45    | 45    |
|                   | iii 中心から8mmの部分の硬度      | 45    | 51    | 51    | 49    | 49    | 51    | 51    |
|                   | iv 中心から12mmの部分の硬度      | 48    | 54    | 54    | 52    | 52    | 55    | 54    |
|                   | v 表面から2-3mm内側の硬度       | 42    | 44    | 45    | 45    | 45    | 46    | 47    |
|                   | vi 表面硬度                | 46    | 50    | 51    | 50    | 50    | 51    | 52    |
|                   | iv-vi 中心から12mmの硬度-表面硬度 | 2     | 4     | 3     | 2     | 2     | 4     | 2     |
| vi-i コア中心と表面との硬度差 | 9                      | 11    | 11    | 11    | 11    | 9     | 11    |       |
| 中間層1              | 種類                     | a     | a     | a     | a     | a     | a     | a     |
|                   | 厚さ(mm)                 | 1.8   | 1.8   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   |
|                   | 表面硬度(ショアD)             | 49    | 49    | 49    | 49    | 49    | 49    | 49    |
|                   | 中間層表面とコア表面の硬度差         | 3     | -1    | -2    | -1    | -1    | -2    | -3    |
| 中間層2              | 種類                     | b     | c     |       |       |       |       |       |
|                   | 厚さ(mm)                 | 1.2   | 1.2   |       |       |       |       |       |
|                   | 表面硬度(ショアD)             | 62    | 56    |       |       |       |       |       |
| カバー               | 種類                     | d     | d     | d     | d     | d     | e     | d     |
|                   | 表面硬度(ショアD)             | 64    | 64    | 64    | 64    | 64    | 59    | 64    |
|                   | 反発弾性(%)                | 55    | 55    | 55    | 55    | 55    | 56    | 55    |
|                   | カバー表面とコア表面の硬度差         | 18    | 14    | 13    | 14    | 14    | 8     | 12    |
| 製品                | たわみ量(mm)               | 2.6   | 2.4   | 2.4   | 2.7   | 2.7   | 2.4   | 2.3   |
|                   | 外径(mm)                 | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  |
|                   | 重さ(g)                  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  |
|                   | 比重                     | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  |
|                   | 厚さ(mm)                 | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
| デンプル              | デンプル数                  | 330   | 330   | 330   | 432   | 330   | 432   | 432   |
|                   | デンプル平均深さ(mm)           | 0.146 | 0.146 | 0.146 | 0.142 | 0.146 | 0.142 | 0.142 |
|                   | デンプル平均直径(mm)           | 4.2   | 4.2   | 4.2   | 3.6   | 4.2   | 3.6   | 3.6   |
|                   | デンプル種類                 | 6     | 6     | 6     | 5     | 6     | 5     | 5     |
| 飛距離               | HS40 トライバー スピン(rpm)    | 2850  | 2980  | 2950  | 2820  | 2820  | 2910  | 2880  |
|                   | トータル(m)                | 209.0 | 210.0 | 211.0 | 209.0 | 210.5 | 208.5 | 210.0 |
| アプローチ             | HS20 スピン(rpm)          | 6130  | 6420  | 6350  | 6220  | 6220  | 6590  | 6280  |
| 初速                | (m/s)                  | 77.5  | 77.5  | 77.6  | 77.5  | 77.5  | 77.5  | 77.6  |
| 耐擦過傷性             |                        | 7.5   | 8.0   | 8.5   | 8.0   | 8.0   | 7.5   | 7.5   |
| 打感                | HS40トライバー              | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                   | パター                    | ○     | △     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     |

コアの硬度分布の数値はショアD硬度で示される。

【 0 1 7 5 】

10

20

30

40



【表6】

|                   |                        | 比較例   |       |       |       |       |
|-------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   |                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| コア                | 種類                     | No.7  | No.8  | No.9  | No.4  | No.10 |
|                   | 外径 (mm)                | 35.7  | 35.7  | 35.7  | 33.7  | 35.7  |
|                   | たわみ量 (mm)              | 1.9   | 4.2   | 3.4   | 3.2   | 3.2   |
|                   | i 中心硬度                 | 45    | 34    | 39    | 39    | 37    |
|                   | ii 中心から4mmの部分の硬度       | 50    | 38    | 44    | 43    | 42    |
|                   | iii 中心から8mmの部分の硬度      | 58    | 41    | 46    | 50    | 48    |
|                   | iv 中心から12mmの部分の硬度      | 63    | 44    | 52    | 50    | 52    |
|                   | v 表面から2-3mm内側の硬度       | 56    | 38    | 51    | 45    | 50    |
|                   | vi 表面硬度                | 60    | 40    | 55    | 50    | 55    |
|                   | iv-vi 中心から12mmの硬度-表面硬度 | 3     | 4     | -3    | 0     | -3    |
| vi-i コア中心と表面との硬度差 | 15                     | 6     | 16    | 11    | 18    |       |
| 中間層1              | 種類                     | a     | a     | a     | a     | a     |
|                   | 厚さ(mm)                 | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   |
|                   | 表面硬度(シヨアD)             | 49    | 49    | 49    | 49    | 49    |
|                   | 中間層表面とコア表面の硬度差         | -11   | 9     | -6    | -1    | -6    |
| 中間層2              | 種類                     |       |       |       |       |       |
|                   | 厚さ(mm)                 |       |       |       |       |       |
|                   | 表面硬度(シヨアD)             |       |       |       |       |       |
| カハ-               | 種類                     | d     | d     | d     | d     | d     |
|                   | 表面硬度(シヨアD)             | 64    | 64    | 64    | 64    | 64    |
|                   | 反発弾性(%)                | 55    | 55    | 55    | 55    | 55    |
|                   | カハ-表面とコア表面の硬度差         | 4     | 24    | 9     | 14    | 9     |
| 製品                | たわみ量(mm)               | 1.7   | 3.6   | 2.8   | 2.4   | 2.6   |
|                   | 外径(mm)                 | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  |
|                   | 重さ(g)                  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  |
|                   | 比重                     | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  |
|                   | 厚さ(mm)                 | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 2.0   | 1.0   |
| デ-ンプル             | デ-ンプル数                 | 330   | 330   | 500   | 330   | 330   |
|                   | デ-ンプル平均深さ(mm)          | 0.146 | 0.146 | 0.153 | 0.146 | 0.146 |
|                   | デ-ンプル平均直径(mm)          | 4.2   | 4.2   | 3.1   | 4.2   | 4.2   |
|                   | デ-ンプル種類                | 6     | 6     | 3     | 6     | 6     |
| 飛距離               | HS40 トライバ- スピン(rpm)    | 3440  | 2580  | 2750  | 2890  | 2780  |
|                   | トータル(m)                | 206.0 | 203.0 | 202.5 | 202.5 | 203.5 |
| アプローチ             | HS20 スピン(rpm)          | 6800  | 5850  | 6150  | 6360  | 6170  |
| 初速                | (m/s)                  | 77.8  | 77    | 77.6  | 76.9  | 77.1  |
| 耐擦過傷性             |                        | 4.5   | 9.0   | 7.5   | 6.5   | 7.0   |
| 打感                | HS40トライバ-              | ×     | ○     | ×     | ×     | ×     |
|                   | パター                    | ×     | ○     | △     | ○     | △     |

【0176】

【表 7】

|                   |                        | 比較例   |       |       |       |       |
|-------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   |                        | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| コア                | 種類                     | No.11 | No.4  | No.4  | No.4  | No.4  |
|                   | 外径 (mm)                | 35.7  | 35.7  | 35.7  | 38.9  | 35.7  |
|                   | たわみ量 (mm)              | 3.2   | 3.2   | 3.2   | 3.2   | 3.2   |
|                   | i 中心硬度                 | 39    | 39    | 39    | 39    | 39    |
|                   | ii 中心から4mmの部分の硬度       | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    |
|                   | iii 中心から8mmの部分の硬度      | 49    | 49    | 49    | 49    | 49    |
|                   | iv 中心から12mmの部分の硬度      | 52    | 52    | 52    | 52    | 52    |
|                   | v 表面から2-3mm内側の硬度       | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    |
|                   | vi 表面硬度                | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|                   | iv-vi 中心から12mmの硬度-表面硬度 | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| vi-i コア中心と表面との硬度差 | 11                     | 11    | 11    | 11    | 11    |       |
| 中間層 1             | 種類                     | a     | a     | a     |       | b     |
|                   | 厚さ(mm)                 | 2.5   | 2.5   | 2.5   |       | 2.5   |
|                   | 表面硬度(ショアD)             | 49    | 49    | 49    |       | 62    |
|                   | 中間層表面とコア表面の硬度差         | -1    | -1    | -1    |       | 12    |
| 中間層 2             | 種類                     |       |       |       |       |       |
|                   | 厚さ(mm)                 |       |       |       |       |       |
|                   | 表面硬度(ショアD)             |       |       |       |       |       |
| カハ-               | 種類                     | d     | f     | g     | d     | d     |
|                   | 表面硬度(ショアD)             | 64    | 65    | 63    | 64    | 64    |
|                   | 反発弾性(%)                | 55    | 55    | 55    | 55    | 55    |
|                   | カハ-表面とコア表面の硬度差         | 14    | 15    | 13    | 14    | 14    |
| 製品                | たわみ量(mm)               | 2.7   | 2.7   | 2.7   | 2.8   | 2.4   |
|                   | 外径(mm)                 | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  | 42.7  |
|                   | 重さ(g)                  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  | 45.5  |
|                   | 比重                     | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  | 1.16  |
|                   | 厚さ(mm)                 | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.9   | 1.0   |
| デンプル              | デンプル数                  | 330   | 330   | 330   | 330   | 330   |
|                   | デンプル平均深さ(mm)           | 0.146 | 0.146 | 0.146 | 0.146 | 0.146 |
|                   | デンプル平均直径(mm)           | 4.2   | 4.2   | 4.2   | 4.2   | 4.2   |
|                   | デンプル種類                 | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
| 飛距離               | HS40 トライバ- スピン(rpm)    | 2820  | 2830  | 2860  | 2940  | 2820  |
|                   | トータル(m)                | 203.0 | 210.0 | 208.5 | 206.0 | 209.0 |
| アプローチ             | HS20 スピン(rpm)          | 6250  | 6230  | 6270  | 6240  | 6200  |
| 初速                | (m/s)                  | 76.9  | 77.5  | 77.4  | 77.2  | 77.5  |
| 耐擦過傷性             |                        | 8.0   | 6.0   | 3.5   | 8.0   | 6.5   |
| 打感                | HS40トライバ-              | ○     | ○     | ○     | ○     | △     |
|                   | パター                    | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     |

## 【0177】

## ボールの生産性

比較例 7、8 については、量産において成型条件が不安定であり、樹脂焼け等の発生頻度が高かった。その他の実施例及び比較例については、量産において成型条件が安定であり、樹脂焼け等の発生が少なかった。

## 【0178】

表 5 ~ 7 の結果から、比較例 1 は、ボール製品硬度が硬すぎてしまい、打感が硬く、ス

10

20

30

40

50

ピンが多過ぎてしまい、飛距離が低下した。比較例 2 は、コア硬度が軟らかすぎ、反発性が低くなり、飛距離が低下すると共に、アプローチ性能が低かった。比較例 3 は、コア中心から 12 mm 離れた硬度より、コア表面硬度の方が高いため、ヘッドスピード (HS) 40 m/s での飛距離が低下し、打感も硬くなってしまう。比較例 4 は、カバーが厚くなり過ぎてしまい、反発性が得られず、飛距離が低下した。比較例 5 は、コア中心から 12 mm 離れた硬度より、コア表面硬度の方が高いため、ヘッドスピード (HS) 40 m/s での飛距離が低下し、打感も硬くなってしまう。比較例 6 は、ニッケル触媒系ポリブタジエンゴムをコア材に用いたため反発性が低くなり、飛距離が悪化した。比較例 7 は、カバー材が、熱可塑性ポリウレタンのペレットとイソシアネート混合物のペレットとを各々ドライブレンドしたものを射出成型して得られた材料であり、耐擦過傷性が悪かった。比較例 8 は、カバー材として、熱可塑性ポリウレタンのみからなるペレットを単独で使用したものであり、耐擦過傷性が非常に悪かった。比較例 9 は、ツーピースソリッドゴルフボールであり、反発性が低く、飛距離が低下した。比較例 10 は、中間層の表面硬度が高すぎ、打感が硬く、耐擦過傷性が悪かった。

フロントページの続き

(72)発明者 永沢 裕之

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

審査官 古屋野 浩志

(56)参考文献 特開2006-312044(JP,A)

特開2006-204908(JP,A)

特開2001-104518(JP,A)

特開2006-289074(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A63B 37/00