



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103170109 A

(43) 申请公布日 2013.06.26

(21) 申请号 201210409866.9

(22) 申请日 2012.10.18

(30) 优先权数据

2011-282762 2011.12.26 JP

(71) 申请人 普利司通运动株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田岛佳奈映 大平隆志

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

A63B 37/12 (2006.01)

A63B 37/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

高尔夫球的制造方法和高尔夫球

(57) 摘要

本发明公开了制造高尔夫球的方法,所述高尔夫球具有橡胶组合物形成的实心球核和包围所述球核的一层或多层的外层。所述方法包括下述步骤:形成实心球核,用含有卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液处理球核的表面,洗涤所述表面处理过的球核的表面,以及用外层材料覆盖所述洗涤过的球核的表面。所述制造方法降低了对环境的负担,并且由此得到的高尔夫球具有高的耐冲击性。

1. 一种制造高尔夫球的方法,所述高尔夫球具有橡胶组合物形成的实心球核和包围所述球核的一层或多层的外层,所述方法包括以下步骤:

形成实心球核;

使用处理溶液处理所述球核的表面,所述处理溶液是含有卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液;

用洗涤液洗涤表面处理过的球核的表面;

通过用外层材料覆盖洗涤过的球核表面形成外层。

2. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其还包括,在表面处理步骤之前,打磨所述球核的表面的步骤。

3. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中在所述表面处理步骤中,使用每100重量份水中含有0.5至10重量份卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液作为处理溶液。

4. 如权利要求1或3的高尔夫球的制造方法,其中在所述表面处理步骤中,使用含有二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理溶液。

5. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中所述表面处理步骤通过浸渍法完成。

6. 如权利要求5的高尔夫球的制造方法,其中在所述表面处理步骤中将所述球核浸渍在所述处理溶液中,浸渍时间为0.3秒至5分钟。

7. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中在所述洗涤步骤中,使用水或含有浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液的卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液作为洗涤液。

8. 如权利要求7的高尔夫球的制造方法,其中在所述洗涤步骤中使用的洗涤液是如下的水溶液,其浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液并含有每100重量份水中少于3重量份卤代异氰脲酸和/或其金属盐。

9. 如权利要求7或8的高尔夫球的制造方法,其中在所述洗涤步骤中使用含二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

10. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中所述洗涤步骤通过浸渍法进行。

11. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中所述球核由主要以二烯橡胶组成的橡胶组合物形成。

12. 如权利要求1的高尔夫球的制造方法,其中所述外层具有邻接所述球核的层,所述层由如下的材料形成,所述材料主要由选自热塑性聚氨酯弹性体、热固性聚氨酯树脂和聚酰胺弹性体中的一种或多种的物质组成。

13. 如权利要求1或2的高尔夫球的制造方法,其中含有二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液被用作表面处理步骤中的处理溶液;并且其中在所述洗涤步骤中使用水或含有比在所述表面处理步骤中使用的处理溶液的浓度低的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

14. 如权利要求1或2的高尔夫球的制造方法,其中使用每100重量份的水中含有1到10重量份的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理液,并且其中使用含有浓度低于在表面处理步骤中使用的处理溶液中的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液,所述用作洗涤液的水溶液具有每100重量份的水中低于2重量份的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠含量。

15. 如权利要求 1 或 2 的高尔夫球的制造方法,其中所述表面处理步骤通过浸渍法进行,将所述球核浸渍在所述处理溶液中,浸渍时间为 0.3 秒至 5 分钟,并且使用含有二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理溶液;并且其中所述洗涤步骤通过浸渍法进行,并且使用水或含有浓度低于在表面处理步骤中使用的处理溶液中的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

16. 如权利要求 1 的高尔夫球的制造方法,其中所述球核由橡胶组合物形成,所述橡胶组合物主要由二烯橡胶组成;其中所述外层具有邻接所述球核的层,所述层由如下的材料形成,所述材料主要由选自热塑性聚氨酯弹性体、热固性聚氨酯树脂和聚酰胺弹性体中的一种或多种的物质组成;其中在所述表面处理步骤之前进行球核表面的打磨步骤;其中所述表面处理步骤通过浸渍法完成,将所述球核浸渍在处理溶液中,浸没时间为 0.3 秒至 5 分钟,并且使用每 100 重量份的水中含有 1 到 10 重量份的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠含量的水溶液作为处理液;并且其中所述洗涤步骤通过浸渍法进行,使用每 100 重量份的水中的二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的含量小于 2 重量份的水溶液作为洗涤液。

17. 一种具有由橡胶组合物形成的实心球核和包围所述球核的一层或多层的外层的高尔夫球,所述球由权利要求 1 至 16 中的任一项的制造方法所制造。

## 高尔夫球的制造方法和高尔夫球

### [0001] 发明背景

#### 发明领域

[0002] 本发明涉及制造具有良好的耐冲击性能、柔软感觉并具有优异的耐擦伤外层的高尔夫球的方法。本发明还涉及由该制造方法得到的高尔夫球。

[0003] 传统的高尔夫球通常具有主要由二烯橡胶组成的球核和通过在所述球核上注塑成型主要由离聚物树脂组成的材料得到的外层结构。近年来,为了提高球的冲击感觉和近距离击球时的耐擦伤性,人们一直致力于尝试用树脂材料代替离聚物树脂作为外层材料。

[0004] 例如,JP-A11-104273 公开了具有多层结构的实心高尔夫球,所述多层结构由实心球核(solid core)和包围所述球核的内/外两层的外层组成。外部的外层主要由热塑性聚氨酯弹性体组成。JP-A10-219053 公开了使用聚酰胺弹性体作为高尔夫球外层材料的一种组份。

[0005] 这样的高尔夫球具有良好的感觉和高的耐擦伤性。然而,与离聚物树脂相比,这种外层材料与作为球核的主要组份的二烯橡胶具有差的相容性。结果是,当重复击球时,球核表面与邻接的外层的层之间倾向于出现层状分离。

[0006] 在高尔夫球行业中,有时运用等离子处理或电晕放电处理作为提高例如涂料层附着的方法。然而,当这种类型的处理用于提高球核表面与邻接的外层的层之间的附着时,因为这种处理引入的官能团是相对较小的基团如羟基或羧基,并且由于这些官能团被引入到软的橡胶表面上,当熔融的、高温外层树脂在注塑成型过程中覆盖球核表面时,这样引入的大多数官能团终止了从球核表面向球核内部的迁移,使其不可能达到预期的附着提高的效果。除此之外,JP-A5-317459 公开了使用含有活性氯(例如,氯、浓盐酸、次氯酸金属盐)的水溶液对球核表面的处理,但是这种溶液难以处理且对环境有害,另外,它们不如前面提到的等离子处理有效。

[0007] 另一种方法涉及如 JP-A 11-253581 描述的底涂处理,其中将含有热熔性树脂作为关键成分的溶液涂在外层材料将结合的表面上。然而,在注塑成型期间在球核表面上流动的高温熔融树脂溶解并带走了作为底涂成分的热熔型树脂,引起了不良效应如树脂渗出到分模线,其可能不利地影响球的耐久性和外观品质。

[0008] 而且,当外层由热压成型或使用热固性聚氨酯树脂铸塑成型工艺形成时,作为成分包含于外层中的异氰酸酯与活性的含氢官能团反应,所述活性官能团来源于少量存在于球核表面的不饱和羧酸和/或其金属盐。虽然这确实在某种程度上提高了与球核表面的附着,但是反应需要长的时间。所以,这种方法与注塑成型相比,具有低得多的生产率。

[0009] 申请人之前在 JP-A 2009-131631 中公开了通过使用含有卤代异氰脲酸的溶液表面处理由橡胶组合物构成的球核,以提高在高尔夫球球核和 golf 球外层之间的附着力的技术。然而,由于该技术在处理溶液中使用有机溶剂例如丙酮作为溶剂,必须注意对环境的影响。

[0010] 所以,即使满足了对高尔夫球赋予良好的感觉和良好的抗擦性的期望,但仍在获

得高的耐冲击性能上具有提升的空间。同时,还必须考虑对环境的负担。

[0011] 发明既述

[0012] 因此本发明的目的是提供高尔夫球的制造方法,所述制造方法在减少环境负担的同时,制造出具有高耐冲击性能的高尔夫球。本发明的进一步目的是提供由这种方法得到的高尔夫球。

[0013] 本发明人已经公开了,在制造具有由橡胶组合物形成的实心球核和具有一层或多层包围球核的外层的多层高尔夫球的方法中,通过用含有卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液处理所述球核表面,并随后用外层材料覆盖处理过的球核的表面,在球核表面和外层之间的附着力大大提高,使得其可能得到非常高的耐冲击性能。而且,通过在处理溶液中使用水作为溶剂,减少了对环境的负担。发明人还发现,在该情况下,通过使用主要由聚氨酯树脂或聚酰胺树脂组成的外层材料形成外层,与传统的高尔夫球相比,可以得到具有优良的冲击感觉和优良的耐擦伤性的优异的实心高尔夫球。

[0014] 相应地,本发明提供了下述高尔夫球制造方法和高尔夫球。

[0015] [1] 制造具有由橡胶组合物形成的实心球核和一层或多层包围球核的外层的高尔夫球的方法,所述方法包括下列步骤:

[0016] 形成实心球核;

[0017] 使用处理溶液处理球核的表面,所述处理溶液是含有卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液;

[0018] 用洗涤液洗涤表面处理过的球核的表面;和

[0019] 通过用外层材料覆盖洗涤过的球核表面形成外层。

[0020] [2] [1] 中高尔夫球的制造方法,还包括在表面处理步骤之前,对球核表面进行打磨的步骤。

[0021] [3] [1] 中高尔夫球的制造方法,其中在表面处理步骤中使用含有每 100 重量份的水中 0.5-10 重量份的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液作为处理溶液。

[0022] [4] [1] 或 [3] 中高尔夫球的制造方法,其中在表面处理步骤中使用含有双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理溶液。

[0023] [5] [1] 中高尔夫球的制造方法,其中所述表面处理步骤通过浸渍法完成。

[0024] [6] [5] 中高尔夫球的制造方法,其中在所述表面处理步骤中,球核浸渍在处理溶液中,浸渍时间从 0.3 秒到 5 分钟。

[0025] [7] [1] 中高尔夫球的制造方法,其中在洗涤步骤中,使用水或含有比在表面处理步骤中使用的处理溶液低的浓度的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液作为洗涤液。

[0026] [8] [7] 中所述高尔夫球的制造方法,其中在洗涤步骤中使用的洗涤液是浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液并含有每 100 重量份水中少于 3 重量份的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液。

[0027] [9] [7] 或 [8] 中所述高尔夫球的制造方法,其中在洗涤步骤中使用了含有双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

[0028] [10] [1] 中所述高尔夫球的制造方法,其中所述洗涤步骤通过浸渍法完成。

[0029] [11] [1] 中所述高尔夫球的制造方法,其中球核由主要由二烯橡胶组成的橡胶组合物形成。

[0030] [12][1] 中所述高尔夫球的制造方法,其中外层具有邻接球核的层,所述层由如下的材料形成,所述材料主要由一种或多种选自热塑性聚氨酯弹性体、热固性聚氨酯树脂和聚酰胺弹性体的物质组成。

[0031] [13][1] 或 [2] 中所述高尔夫球的制造方法,其中在表面处理步骤中使用含有双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理溶液;且其中在洗涤步骤中,使用水或含有浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

[0032] [14][1] 或 [2] 中所述高尔夫球的制造方法,其中使用含量为每 100 重量份水中 1 到 10 重量份的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为处理溶液;且其中使用含有浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液,用作洗涤液的水溶液具有低于每 100 重量份水 2 重量份的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的含量。

[0033] [15][1] 或 [2] 中所述高尔夫球的制造方法,其中表面处理步骤通过浸渍法进行,将所述球核浸渍在处理溶液中,浸渍时间为 0.3 秒到 5 分钟,且含有双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液被用作处理溶液;其中所述洗涤步骤通过浸渍法进行,并使用水或含有浓度低于表面处理步骤中使用的处理溶液的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

[0034] [16][1] 中所述高尔夫球的制造方法,其中所述球核由主要由二烯橡胶组成的橡胶组合物形成;其中所述外层具有邻接球核的层,所述层由如下的材料形成,所述材料主要由一种或多种选自热塑性聚氨酯弹性体、热固性聚氨酯树脂和聚酰胺弹性体的物质组成;其中在表面处理步骤之前进行球核表面打磨步骤;其中表面处理步骤通过浸渍法进行;球核浸渍在处理溶液中,浸渍时间为 0.3 秒到 5 分钟,且具有含量为每 100 重量份水 1 到 10 重量份的双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的水溶液被用作处理溶液;且其中洗涤步骤使用浸渍法完成,双氯异氰脲酸或双氯异氰脲酸钠的含量低于每 100 重量份水 2 重量份的水溶液用作洗涤液。

[0035] [17] 具有由橡胶组合物形成的实心球核和一层或多层包围球核的外层的高尔夫球,所述球由 [1] 到 [16] 中任一项的制造方法制造。

#### [0036] 发明的有利影响

[0037] 本发明高尔夫球的制造方法,通过用含有卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液处理由橡胶组合物形成的球核的表面,能够明显提高球核表面和外层的附着力,使其可能获得具有非常高的耐冲击性能的高尔夫球。而且,通过在处理溶液中使用水作为溶剂,最小化了对环境的负担。并且,在这样的情形下,通过使用主要由聚氨酯树脂或聚酰胺树脂组成的外层材料来形成外层,可以得到与传统高尔夫球相比,具有显著的对冲击的感觉和耐擦伤性的实心高尔夫球

#### [0038] 发明详述

[0039] 通过以下的详细描述,本发明的目标、特性和优点将会变得更加明显。

[0040] 本发明的制造高尔夫球的方法可有利地用于制造具有橡胶组合物形成的实心球核和一层或多层包围球核的外层的高尔夫球,并包括下列步骤:形成实心球核、用含有卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液处理球核的表面、洗涤表面处理过的球核的表面、和

用外层材料覆盖洗涤过的球核的表面。

[0041] 首先,在实心球核形成步骤中,实心球核由橡胶组合物形成是必要的。橡胶组合物可以根据所要求的球的性能来适当配制且不受任何特殊的限制,虽然优选使用含有下列每个组分的橡胶组合物:

[0042] (A) 基质橡胶,其含有 60-100wt% 的聚丁二烯,所述聚丁二烯具有至少 60% 含量的顺式 -1,4 键,

[0043] (B) 有机过氧化物,

[0044] (C) 不饱和羧酸和 / 或其金属盐,和

[0045] (E) 无机填料。

[0046] 此外, (D) 有机硫化合物也可以任选包含于所述橡胶组合物中。

[0047] 在上述组份 A 中,其是含有 60-100wt% 聚丁二烯的基质橡胶,所述聚丁二烯具有至少 60% 含量的顺式 -1,4 键,对包含在聚丁二烯中顺式 -1,4 键的含量没有设置特别的上限,虽然所述含量典型地是至少 60%, 优选为至少 80%, 更优选为至少 90%, 最优选为至少 95%。当聚丁二烯中顺式 -1,4 键含量低于 60% 时,不可能得到良好的球反弹性。所述聚丁二烯的分子量分布  $M_w/M_n$  (其中“ $M_w$ ”代表重均分子量,和“ $M_n$ ”代表数均分子量),虽然没有任何特定的下限,其可以设置为典型地至少 2.0, 优选为至少 2.2, 更优选为至少 2.4, 和甚至更优选为至少 2.6。分子量分布  $M_w/M_n$  也没有任何特定上限,虽然通常将该值设定为不超过 8.0, 优选不超过 7.5, 更优选不超过 4.0, 最优选不超过 3.4 是有利的。如果聚丁二烯的  $M_w/M_n$  太小,橡胶组合物的可加工性会降低。另一方面,如果  $M_w/M_n$  太大,球的反弹性可能降低。

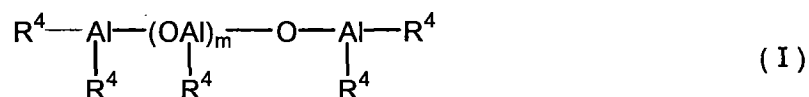
[0048] 上述聚丁二烯不受任何特殊限制,虽然优选使用由稀土催化剂合成的聚丁二烯以得到高的球反弹性。已知的稀土催化剂可以用于这个目的。代表性的稀土催化剂包括下列的组合: 镧系稀土化合物、有机铝化合物、铝氧烷、含卤化合物和任选的路易斯碱。

[0049] 合适的镧系稀土化合物的例子包括原子序数为 57 到 71 的金属的卤化物,羧酸盐,醇化物,硫醇化物和酰胺。

[0050] 可以使用的有机铝化合物包括分子式为  $AlR^1R^2R^3$  的化合物 (其中  $R^1, R^2$  和  $R^3$  每个独立地为氢或 1 到 8 个碳的烃残基)。

[0051] 优选的铝氧烷包括具有下述式 (I) 和 (II) 所显示的结构化合物。Fine Chemical 23, No. 9, 5(1994), J. Am. Chem. Soc. 115, 4971(1993), 和 J. Am. Chem. Soc. 117, 6465(1995) 中描述的铝氧烷缔合配合物也适用于此应用。

[0052]



[0053] 在式 I 和 II 中,  $R^4$  是碳原子为 1 到 20 的烃残基,且字母 m 为 2 或更大的整数。

[0054] 可以使用的含卤化合物的例子包括分子式为  $AlX_nR_{3-n}$  (其中 X 是卤素原子; R 是 1 到 20 个碳的烃残基, 例如烷基, 芳基或芳烷基; 并且字母 n 是 1, 1.5, 2 或 3) 的铝卤化物; 镧卤化物例如  $Me_3SrCl$ ,  $Me_2SrCl_2$ ,  $MeSrHCl_2$  和  $MeSrCl_3$  (其中“Me”代表甲基); 以及其他金属卤化物例如四氯化硅, 四氯化锡和四氯化钛。

[0055] 路易斯碱可以用来和镧系稀土化合物形成配合物。示例性例子包括乙酰丙酮和酮醇。

[0056] 在本发明的实践中, 使用钽催化剂, 其中钽化合物作为镧系稀土化合物是非常有利的, 因为可以在优良的聚合活性下, 得到具有高的顺式-1,4 键含量和低的 1,2- 乙烯基键含量的聚丁二烯橡胶。这种稀土催化剂优选实例包括在 JP-A11-35633 中所提到的那些。

[0057] 当丁二烯在其中使用镧系稀土化合物的稀土催化剂存在下聚合时, 为了得到顺势键含量和使分子量分布  $M_w/M_n$  落入上述的范围内, 理想地是把丁二烯对镧系稀土化合物 (丁二烯/镧系稀土化合物) 的摩尔比优选设为从 1,000 到 2,000,000, 和更优选为从 5,000 到 1,000,000, 并且把  $AlR^1R^2R^3$  对镧系稀土化合物 ( $AlR^1R^2R^3$ /镧系稀土化合物) 的摩尔比优选设为从 1 到 1,000, 和更优选为从 3 到 500。除此之外, 理想地是把卤化物对镧系稀土化合物 (卤化物/镧系稀土化合物) 的摩尔比优选设为从 0.1 到 30, 和更优选为从 0.2 到 15。还理想地是把路易斯碱对镧系稀土化合物 (路易斯碱/镧系稀土化合物) 的摩尔比优选设为从 0 到 30, 和更优选为从 1 到 10。聚合可以通过本体聚合或气相聚合完成, 使用溶剂或者不使用溶剂, 聚合温度范围通常是从  $-30$  到  $150^\circ\text{C}$ , 并优选为从 10 到  $100^\circ\text{C}$ 。

[0058] 本发明中使用的聚丁二烯的门尼粘度 ( $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ ), 虽然不受任何特定下限, 其可以优选设为至少 20, 更优选为至少 30, 和更加优选为至少 35。所述聚丁二烯的门尼粘度也没有特定上限, 但是优选为不大于 140, 更优选为不大于 120, 甚至更优选为不大于 100, 和最优选为不大于 80。当门尼粘度超出上述范围时, 可加工性能变差并且可能降低球的反弹性。

[0059] 这里使用的术语“门尼粘度”指用旋转塑性计类型的门尼粘度计测量的粘度的工业指标 (JIS K6300)。使用的单位符号是  $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ , 其中“M”代表门尼粘度, “L”代表大的转子 (L-型), “1+4”代表预加热时间为 1 分钟和转子旋转时间为 4 分钟, 并且“ $100^\circ\text{C}$ ”代表测量是在温度为  $100^\circ\text{C}$  时进行的。

[0060] 聚丁二烯可以通过使用上面描述的稀土催化剂聚合, 随后进行聚合物上的活性端基与封端改性剂 (terminal modifier) 之间的反应。

[0061] 已知的封端改性剂可以用于该目的。合适的封端改性剂通过以下 (1) 到 (7) 类型的化合物举例说明。

[0062] (1) 一种合适类型的封端改性剂为含有烷氧基甲硅烷基的化合物。优选使用的含烷氧基甲硅烷基的化合物为分子中具有至少一个环氧基或异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物。示范性的例子包括含有环氧基的烷氧基硅烷, 例如 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷, (3- 缩水甘油氧基丙基) 甲基二甲氧基硅烷, (3- 缩水甘油氧基丙基) 甲基二乙氧基硅烷,  $\beta$ -(3,4- 环氧基环己基) 三甲氧基硅烷,  $\beta$ -(3,4- 环氧基环己基) 三乙氧基硅烷,  $\beta$ -(3,4- 环氧基环己基) 甲基二甲氧基硅烷,  $\beta$ -(3,4- 环氧基环己基) 乙基二甲氧基硅烷, 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合产物, 和 (3- 缩水甘油氧基丙基) 甲基二甲氧基硅烷的缩合产物; 和含异氰酸酯基团的烷氧基硅烷



化合物,例如 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷,3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷,(3-异氰酸酯基丙基)甲基二甲氧基硅烷,(3-异氰酸酯基丙基)甲基二乙氧基硅烷,3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷的缩合产物和(3-异氰酸酯基丙基)甲基二甲氧基硅烷的缩合产物。

[0063] 当聚合物上的活性端基与上述含烷氧基甲硅烷基的化合物进行反应时,可以加入路易斯酸以加速所述反应。路易斯酸作为催化剂加速偶联反应,从而通过改性聚合物提高了低温流动性并提供了更好的贮藏性。合适的路易斯酸的例子包括二烷基锡苹果酸二烷基酯,二烷基锡二羧酸酯和三烷氧基铝。

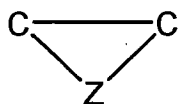
[0064] 可用的其他类型的封端改性剂包括:

[0065] (2) 卤代有机金属化合物,卤代金属化合物和含有酯基或羰基的一般分子式为  $R^5_p M' X_{4-p}$ ,  $M' X_4$ ,  $M' X_3$ ,  $R^5_p M' (-R^6-COOR^7)_{4-p}$  或  $R^5_p M' (-R^6-COR^7)_{4-p}$  的有机金属化合物(其中  $R^5$  和  $R^6$  每个独立的为 1 到 20 个碳的烃基, $R^7$  为含有 1-20 个碳并可能含有羰基或酯基侧基的烃基; $M'$  为锡,硅,锆或磷原子; $X$  为卤素原子;和字母  $p$  为从 0 到 3 的整数);

[0066] (3) 分子上含有  $Y=C=Z$  键的杂累积多烯(heterocumulene)化合物(其中  $Y$  为碳,氧,氮或硫原子;和  $Z$  为氧,氮或硫原子);

[0067] (4) 分子中含有下式的键的三元杂环化合物

[0068]



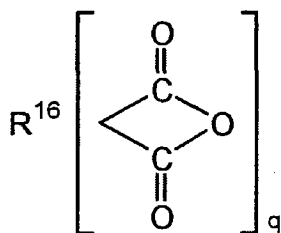
( III )

[0069] (其中  $Z$  为氧,氮或硫原子);

[0070] (5) 卤代异氰基化合物;

[0071] (6) 式  $R^8-(COOH)_q$ ,  $R^9(COX)_q$ ,  $R^{10}-(COO-R^{11})_q$ ,  $R^{12}-OCOO-R^{13}$ ,  $R^{14}-(COOCO-R^{15})_q$  或下式的羧酸、酰基卤、酯化合物、碳酸酯化合物和酸酐

[0072]

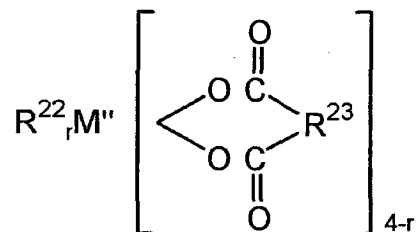


( IV )

[0073] (其中  $R^8$  到  $R^{16}$  每个独立地为 1-50 个碳的烃基, $X$  是卤素原子,和字母  $q$  是 1-5 的整数);和

[0074] (7) 式  $R^{17}_r M'' (OCOR^{18})_{4-r}$ ,  $R^{19}_r M'' (OCO-R^{20}-COOR^{21})_{4-r}$  或下式的羧酸金属盐,

[0075]



( V )

[0076] (其中  $R^{17}$  到  $R^{23}$  每个独立地为 1-20 个碳的烃基, $M''$  为锡,硅或锆原子,字母  $r$  是 0-3 的整数)。

[0077] 上述封端改性剂的具体例子和用于它们的反应的方法描述在,例如 JP-A11-35633, JP-A7-268132 和 JP-A2002-293996 中。

[0078] 上面提到的催化剂中,稀土催化剂和尤其是钨催化剂是优选的。

[0079] 上述组份 A 是基质橡胶,主要由例如上面描述的聚丁二烯组成。用作基质橡胶中主要成分的聚丁二烯的含量一般为至少 60wt%,优选为至少 70wt%,和更优选为至少 80wt%。上面描述的聚丁二烯可能占基质橡胶的 100wt%,虽然该含量可设为 95wt%或更少,或者甚至是 90wt%或更少。当聚丁二烯含量低于 60wt%时,球反弹性会变得更差。

[0080] 除了聚丁二烯外,可能包含于上述组份 A 中的橡胶组份的例子为苯乙烯-丁二烯橡胶,天然橡胶,异戊二烯橡胶和乙烯-丙烯-二烯橡胶。

[0081] 基质橡胶中除了上面描述的聚丁二烯外的橡胶组分组成了除聚丁二烯含量外的基质橡胶的余量,并包含优选为 40wt%或更少,更优选为 30wt%或更少,和甚至更优选为 20wt%或更少的量。

[0082] 接下来,作为组份 B 的有机过氧化物的例子为二枯基过氧化物,1,1-双(叔-丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷和  $\alpha, \alpha'$ -双(叔-丁基过氧基)二异丙苯。有机过氧化物可以是商业化产品,其示例性的例子包括 Percumy1D(可从 NOF 公司得到),Perhexa3M(NOF 公司),和 Luperco 231XL(Atochem Co.)。这些可以单独或作为两种或更多种的混合物使用。

[0083] 虽然没有特别限制,但每 100 重量份的组份 A 中包含的有机过氧化物的量可以设定为优选至少 0.1 重量份,更优选至少 0.2 重量份,和甚至更优选至少 0.3 重量份。对每 100 重量份的组份 A 中有机过氧化物的量没有特殊的上限规定,虽然该量优选为不多于 10 重量份,更优选不多于 5 重量份,和甚至更优选不多于 2 重量份。如果包含太少的组份 B,交联所需要的时间增加,其可能导致生产率的大大降低并还可能显著降低球的耐压性。如果包含的太多,球的反弹性能和耐久性将下降。

[0084] 作为组分 C 的不饱和羧酸和/或其金属盐的示例为不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和富马酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是特别优选的。不饱和羧酸的金属盐的例子是锌盐和镁盐。其中,优选可以使用丙烯酸锌。

[0085] 每 100 重量份的组分 A 中所包含的组分 C 的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 10 重量份,更优选至少重量 15 份,和甚至更优选至少 20 重量份。对于每重量 100 份的组分 A 中组分 C 的量,没有特定的上限,虽然该量优选不超过 60 重量份,更优选不超过 50 重量份,甚至更优选不超过 45 重量份,和最优选不超过 40 重量份。组分 C 的量在上述范围之外时,球的反弹性能可能下降并且冲击的感觉可能会变差。

[0086] 用作组分 D 的有机硫化合物是用于增加球的反弹性能的可选组分,并且可示例为苯硫酚、萘硫酚、卤代苯硫酚,及其金属盐。说明性的例子包括五氯苯硫酚、五氟苯硫酚、五溴苯硫酚、对-氯苯硫酚及其锌盐;还包括二苯基聚硫化物、二苄基聚硫化物、二苯甲酰基聚硫化物、二苯并噻唑基聚硫化物和具有 2 至 4 个硫的二硫代苯甲酰基聚硫化物、烷基苯基二硫化物、具有呋喃环的硫化合物、和具有噻吩环的硫化合物。使用二苯基二硫化物或五氯苯硫酚的锌盐是特别优选的。

[0087] 每 100 重量份的组分 A 中所包含组分 D 的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 0.1 重量份,更优选至少为 0.2 重量份,甚至更优选为至少 0.4 重量份,最优选为至

少 0.5 重量份。每 100 重量份的组分 A 中组分 D 的量没有特定的上限,虽然该量优选不超过 10 重量份,更优选不超过 5 重量份,和甚至更优选不超过 3 重量份。如果所含的组分 D 太少,反弹改进效果可能会消失。另一方面,过多的组分 D 可能会过度降低硬度,其结果是可能无法获得足够的反弹性。

[0088] 作为组分 E 的无机填料的例子有氧化锌、硫酸钡和碳酸钙。每 100 重量份的组分 A 中包含的组分的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 3 重量份,更优选为至少 5 重量份,和甚至更优选为至少 8 重量份。对于每 100 重量份的组分 A 中包含的无机填料的量没有特定的上限,虽然该量优选不超过 80 重量份,更优选不超过 65 重量份,甚至更优选不超过 50 重量份。E 成分的过多或过少可能使得无法获得合适的重量和良好的反弹性。

[0089] 含有上述成分 A 至 E 的橡胶组合物也可任选地包含抗氧化剂。每 100 重量份的组分 A 中包含的抗氧化剂的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 0.05 重量份,更优选为至少 0.1 重量份,和甚至更优选为至少 0.2 重量份。对于所包含的抗氧化剂的量没有特定的上限,尽管该量优选设定为不超过 5 重量份,更优选不超过 3 重量份,甚至更优选不超过 1 重量份。抗氧化剂可以是市售的产品,其示例性实例包括 Nocrac NS-6 和 Nocrac NS-30(均购自 Ouchi Shinko Chemical Industry Co.,Ltd.),和 Yoshinox 425(Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.)。

[0090] 当使用上述橡胶组合物形成实心球核时,形成可以通过已知的高尔夫球橡胶组合物所用的类似方法,通过硫化和固化来完成。硫化可以在例如下述的硫化条件下进行:硫化温度为 100 至 200°C,以及硫化时间为 10 到 40 分钟。

[0091] 如上所述形成的实心球核的局部硬度可以适当地调整并且不受任何特别的限制。例如,可给予实心球核局部硬度分布,其中从中心到表面的成型材料的硬度通常是相同的,或其中从中心到表面的成型材料具有一定的硬度差。

[0092] 在球核形成步骤中得到的实心球核,其直径可以设置为优选至少 35 毫米,更优选为至少 37 毫米。所述直径,虽然没有任何特定的上限,优选为不大于 42 毫米,更优选不超过 41 毫米,甚至更优选为不超过 40 毫米。如果实心球核的直径过小,球的感觉和反弹性能可能会变得更差,而如果直径过大,开裂耐久性可能会变得更差。

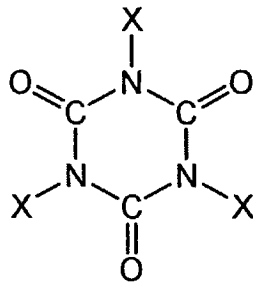
[0093] 实心球核具有一定的偏差,偏差不受任何特别的限制,虽然当以 98N(10 千克力)的初始载荷状态到 1275N(130 公斤力)的最终载荷下压缩时,实心球核的偏差可以被设置为至少 2.0 毫米,并且优选至少为 3.0 毫米。所述偏差没有特定的上限,虽然所述偏差通常不超过 5.5 毫米,并且优选不超过 5.0 毫米。小于 2.0 毫米的偏差可能使球的冲击感觉变差,特别是使用球杆打长球时,所述球承受大的变形,可能使球遭受过度的旋转上升,缩短了球的移动距离。另一方面,超过 5.5 毫米的偏差可能削弱打球时球的感觉和降低球的反弹性,导致较短的距离,并进一步导致球在反复击打时差的开裂耐久性。

[0094] 实心球核具有一定的比重,虽然不受任何特别的限制,其可被设置为优选至少 0.9,更优选至少 1.0,并且甚至更优选至少 1.1。虽然球核的比重没有特定的上限,但推荐所述比重为不超过 1.4,优选不超过 1.3,并且甚至更优选不超过 1.2。

[0095] 接着,在球核形成步骤中形成的实心球核使用处理溶液进行表面处理,所述处理溶液是含有卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液。下面详细描述了使用卤代异氰脲酸和/或其金属盐的水溶液的表面处理步骤。

[0096] 首先,可在表面处理步骤中使用的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐是下式 (VI) 的化合物。

[0097]



(VI)

[0098] 在式中, X 是氢原子、卤素原子或碱金属原子。至少一个出现的 X 是卤素原子。优选的卤素原子包括氟、氯和溴, 氯是特别优选的。优选的碱金属原子包括锂、钠和钾。

[0099] 卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的说明性实例包括氯代异氰脲酸、氯代异氰脲酸钠、氯代异氰脲酸钾、二氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸钠、二氯异氰脲酸钠二水合物、二氯异氰脲酸钾、三氯异氰脲酸、三溴异氰脲酸、二溴异氰脲酸、溴代异氰脲酸、二溴异氰脲酸钠和其它盐以及它们的水合物, 和二氟异氰脲酸。其中, 氯代异氰脲酸、氯代异氰脲酸钠、氯代异氰脲酸钾、二氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸钠、二氯异氰脲酸钾和三氯异氰脲酸是优选的, 因为它们易于被水水解形成酸和氯, 从而作为二烯橡胶分子上双键加成反应的引发剂。在本发明中, 特别优选使用二氯异氰脲酸和二氯异氰脲酸钠, 因为这些在水中具有高的溶解度并容易与球核表面发生反应。

[0100] 在表面处理步骤中, 上述卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液被用作处理溶液。与常规使用的有机溶剂如丙酮比较, 在本发明中使用水作为处理溶液的溶剂, 使得它能够降低对环境的负担。此外, 因为水价廉易得, 因此不仅在环境方面而且从生产的角度来看, 这都是理想的。此外, 许多有机溶剂如丙酮已被指明为有害物质, 而水不是并因此容易处理。

[0101] 在处理溶液中, 每 100 重量份水中所述卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的含量不受任何特别的限制, 但是可以被设置为优选至少 0.5 重量份, 更优选至少 1 重量份, 并且甚至更优选至少为 3 重量份。如果所述卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的含量太低, 可能无法达到预期的球核表面处理之后的附着力提高效果, 可能导致差的耐冲击性能。所述含量的上限是饱和溶液的浓度。然而, 从成本效益的观点来看, 优选限制在每 100 重量份的水中含量不大于约 10 重量份。

[0102] 可以使用上述处理溶液处理球核表面的方法通过如下方法来说明, 所述方法包括通过对溶液的刷涂或喷涂将所述水溶液涂布在球核表面的方法, 和将球核浸渍在处理溶液中的方法。从生产率的观点和为了溶液对球核表面的高渗透性, 使用浸渍法是特别优选的。采用浸渍法时, 虽然没有特别的限定, 球核在处理溶液中的浸渍时间, 可以设定为优选至少 0.3 秒, 更优选至少 3 秒, 和甚至更优选至少为 10 秒, 但优选不超过 5 分钟, 更优选不超过 4 分钟。如果浸渍时间过短, 可能会得不到所期望的处理效果, 而长的浸渍时间可能会导致生产率的损失。

[0103] 在完成上述实心球核的表面处理之前, 可以通过进行涉及打磨球核表面的打磨步骤进一步增强球核表面和邻接的外层材料之间的附着力。

[0104] 实施这样的打磨步骤除去了硫化球核表面上的表皮层,从而使其可能增强处理溶液渗透到球核表面的能力,还增加了与邻接外层材料接触的面积。打磨的示例性方法包括抛光、滚筒研磨和无心(centerless)研磨。

[0105] 然后洗涤如上述表面处理过的实心球核以除去粘附在表面上的多余处理溶液。下面详细描述了洗涤步骤。

[0106] 在洗涤步骤中,水或含有比所述表面处理步骤中使用的处理溶液浓度低的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液可被用作洗涤液。在本发明的实践中,为提高球的耐冲击性,同时保持良好的外观,优选使用含有比所述表面处理步骤中使用的处理溶液浓度更低的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液。更加优选使用含有二氯异氰脲酸或二氯异氰脲酸钠的水溶液作为洗涤液。

[0107] 洗涤液中卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的含量没有特别的限制,只要它低于上述表面处理步骤中使用的处理溶液的浓度。具体地,假设洗涤液具有比上述处理液较低的浓度,洗涤液浓度可被设定为每 100 重量份水中优选小于 3 重量,和更优选为 2 重量份或更少。如果卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的含量过高,球的外观可能更差。

[0108] 在洗涤步骤中,球核表面的洗涤可以通过各种方式进行,如使用流动水,通过喷涂,或通过浸泡在洗涤槽。但是,因为这里的目的不仅是洗涤,而且还要引发和促进所期望的处理反应,因此过于剧烈的洗涤方法是不适当的。因此,在本发明中,优选使用可通过浸泡在洗涤槽内的洗涤。在这样的情况下,理想的是将表面处理过的球核放置在装有水或指定浓度的洗涤液的洗涤槽中约一至五次。当含有低浓度的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐的水溶液被用作洗涤液时,该溶液的浓度可随着每个洗涤阶段任选改变。例如,该溶液的浓度可以随着每个连续洗涤步骤中逐渐降低。如果在表面处理步骤后没有进行这样的洗涤处理,残留于球核表面的多余的卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐可能导致在外层形成后球表面的部分黄变。

[0109] 在本发明的实践中,使用卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐处理球核表面大大提高了与外层的附着力。究其原因,虽不完全清楚,但被认为是如下原因。

[0110] 首先,卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐,与溶剂一起,渗透到组成球核的二烯橡胶的内部并到达主链上双键的附近。然后水进入球核表面,在那里卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐通过水发生水解,释放出卤素。卤素攻击附近的位于二烯橡胶主链上的双键,结果是,加成反应得以进行。在该加成反应的过程中,释放的异氰脲酸连同卤素一起被加成到二烯橡胶的主链,同时保留其环状结构。被加成的异氰脲酸分子上具有三个  $-NHC(O)-$  结构。

[0111] 因为  $-NHC(O)-$  结构在此被赋予到已经用卤代异氰脲酸和 / 或其金属盐处理过的球核表面上,所述球核表面与外层材料的附着力进一步提高。很可能因为这个原因,造成了高尔夫球的耐冲击性能提高。此外,通过使用聚合物分子上具有相同  $-NHC(O)-$  结构的聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体的外层材料,亲和性进一步增加,可能提高其耐冲击性。

[0112] 此外,对表面处理过的实心球核的表面部分材料进行差示扫描量热(DSC)分析,从室温至  $300^{\circ}\text{C}$ ,确认没有放热或吸热峰。这意味着已被引入的官能团在此温度范围内保持稳定的状态。换言之,在外层形成期间,已被引入的官能团不会由于加热情况下发生降解等,并保持它们的活性。此外,由于没有出现热熔树脂方式的熔化,不会发生对耐久性和外观质量如树脂渗出到分模线的有害影响。此外,上述表面处理后的实心球核的表面部分的

材料是稳定的事实可作为具有高于 300°C 熔点的异氰脲酸已被加成到其分子结构上并仍完整的证据。

[0113] 接着,用外层材料覆盖在上述洗涤步骤中已被洗涤的实心球核,从而形成外层。该外层形成步骤在下面详细描述。

[0114] 在外层形成步骤中,一种或多种选自热塑性聚氨酯弹性体、热固性聚氨酯树脂和聚酰胺弹性体的树脂可以用作外层材料的主要成分。这些树脂的树脂骨架中具有和异氰脲酸相同的 -NHCO- 分子结构,并从而通过强的分子间力的方式牢固地附着在如上所述处理过的实心球核的表面。

[0115] 聚氨酯弹性体没有特别的限制,只要它们是由聚氨酯组成的热塑性树脂或热固性树脂。优选形态为包含由高分子量多元醇化合物组成的软链段和二异氰酸酯组成的硬链段以及单分子扩链剂。

[0116] 首先描述热塑性聚氨酯弹性体。示例性的聚合多元醇化合物包括,但不特别限于聚酯多元醇及聚醚多元醇。从反弹性或低温性能的观点出发,使用聚醚多元醇是优选的。

[0117] 示例性的聚醚多元醇包括聚丁二醇和聚丙二醇。聚丁二醇的使用是特别优选的。这些聚醚多元醇的数均分子量,虽然没有特别的限制,其可被设置为优选至少 1,000,更优选至少为 1500,但优选不超过 5000,更优选不超过 3000。

[0118] 示例性的二异氰酸酯包括,但不特别限于芳族二异氰酸酯如 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯;和脂族二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯。在本发明的实践中,为了随后描述的与其混合的异氰酸酯混合物的良好的反应稳定性,使用 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯是优选的。

[0119] 没有特别的限制施加于单分子扩链剂,虽然可以使用普通的多元醇或多胺。具体的例子包括 1,4-丁二醇、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、双环己基甲基甲烷二胺(氢化MDA)和异佛尔酮二胺(IPDA)。这些扩链剂的平均分子量优选为从 20 到 15,000。

[0120] 热塑性聚氨酯类弹性体可以使用商业产品。说明性的例子包括 Pandex T7298、Pandex TR3080、Pandex T8190 和 Pandex T8195(所有产品可从 DIC Bayer Polymer, Ltd. 得到),和 Resamine 2593 和 Resamine 2597(可从 Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. 得到)。这些可以单独使用,或两种或更多种组合使用。

[0121] 其它成分如颜料、分散剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂和增塑剂,以及无机填料(例如,氧化锌、硫酸钡、二氧化钛)可以任选地与这些热塑性聚氨酯弹性体混合。

[0122] 每 100 重量份的热塑性聚氨酯弹性体中包含的这样的添加剂的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 0.1 重量份,更优选至少为 0.5 重量份,并且甚至更优选为至少 1 重量份。最大量,虽然没有特别的限制,优选不超过 50 重量份,更优选不超过 30 重量份,甚至更优选不超过 6 重量份。如果所含的添加剂的量太大,耐久性可能会降低,而如果包含的量太小,所期望的添加剂的效果可能就无法达到。

[0123] 外层材料具有的材料硬度(肖氏 D),虽然没有特别的限制,其可被设置为优选至少 40。材料硬度没有特定的上限,但优选不超过 70,并且更优选不超过 60。如果材料的硬度太低,球可能具有差的反弹性能。另一方面,如果材料的硬度太高,可能不会观察到对冲击的感觉和可控性的改善。在本发明中,该材料的硬度是指通常根据 ASTM D2240 使用 D 型

硬度计对在压力下已成型为厚度约 2 毫米的外层材料片材测定的硬度。

[0124] 在外层由热固性聚氨酯树脂制成的情况下,通过使用含有主要成分为上述热塑性聚氨酯弹性体的混合物在反应之前覆盖球核的表面,然后施加热等以影响反应并在球核表面上固化得到所述外层。这与热塑性聚氨酯弹性体的不同之处在于,所述反应使得聚合物的尺寸增大至所述聚合物不具有熔点的分子量。

[0125] 其它成分,如颜料、分散剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、增塑剂、无机填料(例如,氧化锌、硫酸钡、二氧化钛)和固化加速剂可以任选与这些热固性聚氨酯树脂混合。

[0126] 每 100 重量份的热固性聚氨酯树脂中包含的上述添加剂的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 0.1 重量份,更优选至少为 0.5 重量份,并且甚至更优选为至少 1 份。最大量,虽然没有特别的限制,优选不超过 50 重量份,更优选不超过 30 重量份,甚至更优选不超过 6 重量份。如果所含的添加剂的量太大时,耐久性可能会降低,而如果包含的量太小,所期望的添加剂的效果可能就无法达到。

[0127] 聚酰胺弹性体不受任何特别的限制,只要它们是分子上具有聚酰胺组分的热塑性树脂。这样的聚酰胺弹性体,其特征在于它们的硬度较低时,具有较高的反弹性,并因此非常适合用于获得高尔夫球的较软的外层材料和用于设计高反弹性尔夫球。

[0128] 聚酰胺弹性体可以是嵌段共聚物,该共聚物包括作为硬链段的聚酰胺组分如尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12 或芳族聚酰胺,且其中包括作为软链段的聚氧亚烷基二醇,如聚氧四亚甲基二醇或聚氧亚丙基二醇,或脂肪族聚酯。

[0129] 上述外层材料具有的材料硬度(肖氏 D),虽然没有特别的限制,可被设置为优选至少为 20,并且更优选为至少 40。硬度没有特定的上限,但优选不大于 70,并且更优选不大于 60。如果材料的硬度太低,作为硬链段的聚酰胺组份的含量少,导致与改性过的球核表面的相容性差,这会降低层间的附着力强度。另一方面,如果材料的硬度太高,可能不会观察到良好的冲击感觉和改进的可控性。

[0130] 可以使用市售产品作为聚酰胺弹性体。说明性的例子包括 Pebax 2533、Pebax 3533 和 Pebax 4033(购自 Arkema)、Daiamid-PAEE40 和 Daiamid-PAE E47(Daicel-Huels, Ltd.)、Grilon 和 Grilamid(EMS-Chemie(Japan)Ltd.)、Grilux A(DIC Corporation)、Novamid EL(Mitsubishi Chemical Corporation),和 Ube-PAE(Ube Industries, Ltd.)。

[0131] 其它成分如颜料、分散剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、增塑剂、和无机填料(例如,氧化锌、硫酸钡、二氧化钛),可以任选地与这些聚酰胺弹性体混合。

[0132] 每 100 重量份的聚酰胺弹性体中包含的这些添加剂的量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 0.1 重量份,更优选至少为 0.5 重量份,并且甚至更优选至少 1 重量份。最大量,虽然没有特别的限制,优选不超过 50 重量份,更优选不超过 30 重量份,甚至更优选不超过 6 重量份。如果包含的添加剂的量太大,耐久性可能会降低,而如果包含的量太小,可能无法达到所期望的添加剂效果。

[0133] 上述外层材料表现出非常好的耐擦伤性,并达到良好的冲击感觉。

[0134] 通过本发明的制造方法得到的高尔夫球是其中邻接上述球核的外层由上述外层材料形成的高尔夫球。此外,本发明的高尔夫球可以是实心的双层(two-piece)高尔夫球,其由上述处理液表面处理过的实心球核和在该球核的表面上形成的上述外层材料的单层

外层组成。可选地,本发明的高尔夫球可以是在球核表面上具有两层或更多层的外层的多层实心高尔夫球,所述球通过使用上述外层材料在球核表面上形成外层的内部层,然后使用另一种外层材料在外层的内部层外面形成一层或多层外层的外部层而获得。

[0135] 另外的外层材料不受任何特别的限制,并可以是任何可用于高尔夫球外层材料的已知材料。说明性的例子包括离聚物树脂、聚酯弹性体、和与外层的内部层中使用的聚氨酯弹性体和聚酰胺弹性体具有不同物理性质的聚氨酯弹性体和聚酰胺弹性体、聚烯烃弹性体、及其混合物。

[0136] 用于形成外层的方法可以是已知的方法,并且不受任何特别的限制。例如,可以使用的方法是其中把预制的球核放置在模具中并在加热下融化外层材料或是在加热下合并熔融,然后在球核上注塑成型。

[0137] 可选地,可以使用的方法是其中由外层材料模制而成一对半球状的半杯,然后半杯放在球核周围并且在 120 至 170℃ 下施加 1~5 分钟的压力成型。当使用热固性树脂时,可以采用如 RIM 成型或 LIM 成型工艺。

[0138] 在外层由注塑成型工艺形成的情况下,为确保上述的外层材料具有适用于注塑成型的流动性,从而改进成型性,需要调整材料的熔体流动速率。在本发明的实践中,推荐熔体流动速率(按照 JIS-KS760,在试验温度为 190℃ 和测试载荷为 21.18N(2.16kgf) 下测得),虽然不受任何特别的限制,调整为一般至少为 0.5 分克/分钟,优选至少为 1 分克/分钟,更优选至少为 1.5 分克/分钟,并且甚至更优选至少为 2 分克/分钟。虽然熔体流动速率没有特定上限,但建议熔体流动速率调整为一般不超过 20 分克/分钟,优选不超过 10 分克/分钟,更优选不超过 5 分克/分钟,并且甚至更优选不超过 3 分克/分钟。如果熔体流动速率过高或过低,该材料的成型性可能显著降低。

[0139] 由上述外层材料形成的外层的厚度,虽然不受任何特别的限制,其优选至少 0.5 毫米,更优选至少 1.0 毫米,但优选不超过 4.0 毫米,并且更优选不超过 2.5。如果外层的厚度过大,可能会降低反弹性。另一方面,如果外层的厚度过小,耐久性可能会下降。

[0140] 通过本发明的制造方法获得的高尔夫球,理想的是在外层表面上形成许多凹坑(dimple),并且让外层经受各种处理,如表面处理、冲压和喷漆。关于凹坑的排列,理想地是凹坑以这样的方式排列:该球的表面上甚至没有不与任何凹坑相交的单个大圆。不与任何凹坑相交的大圆的存在可能会引起球飞行距离的变化。

[0141] 优选根据凹坑类型的数量和凹坑的总数量对上述凹坑进行优化。通过对凹坑类型的数量和凹坑的总数量进行优化获得的协同效果进一步稳定了球的运动轨迹,使其可能获得具有优异距离性能的高尔夫球。

[0142] “凹坑类型的数量”在本文中是指具有相互不同的直径和/或深度的凹坑类型的数量。推荐的凹坑类型的数量优选为至少两个、更优选至少三个、但优选不超过 8 个,并且更优选不超过 6 个。

[0143] 凹坑的总数量,虽然没有特别的限定,可以设定为优选至少 250,更优选至少 300,但优选不超过 500,更优选为不超过 455。如果凹坑的总数太低或太高,可能无法获得最佳升力,这可能缩短球的飞行距离。

[0144] 在本发明的实践中,当如上文所述对高尔夫球喷漆时,优选使用在 JP-A10-234884 中公开的类型涂料组合物,即高尔夫球涂料组合物含有由多元醇组份与多元酸组份反应



得到的含羟基的聚酯并且还含有非黄变聚异氰酸酯,其中至少一些部分的多元醇组份在分子内具有脂环结构;或在 JP-A2003-253201 中所公开的涂料组合物类型,即含有聚酯和/或含有聚醚的丙烯酸类多元醇的高尔夫球涂料组合物,该丙烯酸类多元醇具有的羟值为 30 至 180 毫克 KOH/克(固体),并与聚异氰酸酯组合,其中丙烯酸类多元醇组分具有丙烯酸类聚合物构成的主链和聚酯和/或聚醚组成的侧链,并且其中异氰酸酯基团对羟基基团的摩尔比  $[NCO]/[OH]$  是从 0.5 到 1.5。这种涂料组合物具有良好的内聚破坏强度,赋予它们抵抗高尔夫球杆反复冲击的耐冲击性、承受沙坑击球的耐磨性、优异的耐草染色性、和优异的耐候性和耐水性。这样的涂料组合物已被发现能够较好地附着在本发明的高尔夫球外层的层上。

[0145] 可以通过本发明的制造方法得到的实心多层高尔夫球符合竞技比赛的高尔夫球的规则。也就是说,它们可以生产的球的直径不小于 42.67 毫米。高尔夫球的重量,虽然没有特别的限定,可以设定为一般至少 45.0 克,并优选至少 45.2 克。球的重量不受任何特定的上限限制,虽然不超过 45.93 克的重量是优选的。

[0146] 本发明的实心多层高尔夫球具有上述球核和上述外层,和优选在外层的表面上有许多凹坑。总体上球的偏差,通过测量球在初始负载为 98N(10 千克力)状态下压缩至最终载荷为 1,275N(130 千克力)时的变形,虽然不受任何特别的限制,优选至少为 2.0 毫米,更优选至少为 3.0 毫米,但优选不超过 5.0 毫米,并且更优选不超过 4.5 毫米。如果偏差太小,球可能具有差的感觉,特别是例如使用球杆打长球时球会发生大的变形,可能使球遭受过度的旋转上升,缩短球的飞行距离。另一方面,过大的偏转可能减弱打球时的感觉,并使球的反弹性不足,导致较短的距离,并且也可能使球产生对反复冲击的差的开裂耐久性。

## 实施例

[0147] 提供下面的实施例和比较例以说明本发明,但不旨在限制其范围。

[0148] 实施例 1 到 10, 比较列 1 到 3

[0149] 通过制备表 1 所示的橡胶组合物,然后在 155°C 成型和硫化组合物 17 分钟来制造具有 39.3 毫米直径的实心球核。然后通过无心研磨打磨实心球核的表面。

[0150] 表 1

[0151]

	配方(重量份)
BR01	20
BR51	80
氧化锌	4
硫酸钡	5.4
Nocrac NS-6	0.2
五氯硫酚锌盐	0.6

丙烯酸锌	33
Percumyl D	0.3
Perhexa 3M-40	0.3

[0152] 下面提供了表 1 中的成分详细说明。

[0153] BR01:由镍催化剂合成的聚丁二烯橡胶,可从 JSR 公司购买;顺式-1,4 键的含量,95%;门尼粘度 ( $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ ),45;分子量分布  $M_w/M_n$ ,4.1。

[0154] BR51:由钨催化剂合成的聚丁二烯橡胶,可从 JSR 公司购买;顺式-1,4 键的含量,95%;门尼粘度 ( $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ ),38;分子量分布  $M_w/M_n$ ,2.8。

[0155] 氧化锌:商品名“3 级氧化锌”,可从 Sakai Chemical 公司购买。

[0156] 硫酸钡:商品名“沉淀硫酸钡 #100”,可从 Sakai Chemical 公司购买。

[0157] Nocrac NS-6:2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔-丁基苯酚),可从 OuchiShinko Chemical Industry 公司购买。

[0158] 丙烯酸锌:可从 Nihon Jyoryu Kogyo 有限公司购买。

[0159] 五氯硫酚锌盐:可从 Tokyo Chemical Industry 公司购买。

[0160] Percumyl D:二枯基氧化物,可从 NOF 公司购买。

[0161] Perhexa 3M-40:购自 NOF 公司。Perhexa 3M-40 是 40%的稀溶液。标明的添加量是实际添加的 1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷的量。

[0162] 在表 5 和表 6 中所示的条件下,把如上所述获得的实心球核浸渍到装有如表 2 中所示的处理溶液的表面处理槽中。

[0163] 表 2

	配方 (重量份)		
	A	B	C
Neo-Chlor 60G	1	3	6
水	100	100	100

[0165] 下面提供了表 2 中的成分详细说明。

[0166] Neo-Chlor 60G:二氯异氰尿酸钠,可从 Shikoku Chemicals 公司购买。

[0167] 然后,在表 5 和表 6 中所示的条件下,将表面处理过的实心球核浸渍在装有表 3 所示的洗涤液的洗涤槽中。在浸渍规定的时间周期之后,将实心球核从槽中取出并在室温下空气干燥。

[0168] 表 3

[0169]

	配方 (重量份)		
	I	II	III
Neo-Chlor 60G	0	0.5	1
水	100	100	100

[0170] 下面提供了表 3 中的成分详细说明。

[0171] Neo-Chlor 60G :二氯异氰脲酸钠,可从 Shikoku Chemicals 公司购买。

[0172] 接着,表 4 所示的成分在 200°C 下用捏合型双螺杆挤出机混合,从而给出了粒料形式的外层材料。将所得的外层材料注入到其中放置有上述实心球核的模具中,并形成了具有 1.7mm 厚度的外层,由此产生了实心双层高尔夫球。

[0173] 表 4

[0174]

	配方 (重量份)
Pandex T8195	100
二氧化钛	3
蓝色颜料	0.5

[0175] 下面给出了表 4 中的成分详细说明。

[0176] Pandex T8195 :热塑性聚氨酯弹性体,可从 DIC Bayer Polymer 公司购买。

[0177] 二氧化钛 :可从 Ishihara Sangyo Kaisha 公司购买。

[0178] 所制造的高尔夫球的性能显示于表 5 和表 6 中。

[0179] 表 5

[0180]

		示例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
球核	直径 (mm)	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	
	表面处理	处理溶液	A	A	B	B	B	C	C	C	C	
		浸没时间 (s)	120	120	120	120	240	120	120	120	60	90
	清洗	清洗液	I	II	I	II	I	I	II	III	I	I
		浸没时间 (s)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
外层	厚度 (mm)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
	材料硬度 (Shore D)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
球	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	
	耐擦伤性	好	好	好	好	好	好	好	好	好	好	
	外观 (黄球数目)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	抗冲击测试 (shots)	1,024	1,033	980	1,181	1,000	943	1,000	1,140	1,000	1,000	

[0181] 表 6

[0182]

		示例			
		1	2	3	
球核	直径 (mm)	39.3	39.3	39.3	
	表面处理	处理溶液	-	B	C
		浸没时间 (s)	-	120	120
	清洗	清洗液	-	-	-
		浸没时间 (s)	-	-	-
外层	厚度 (mm)	1.7	1.7	1.7	
	材料硬度 (Shore D)	45	45	45	
球	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	
	耐擦伤性	NG	NG	NG	
	外观 (黄球数目)	0	4	7	
	抗冲击测试 (shots)	484	911	1,000	

[0183] 球性能的评价

[0184] 球核直径 (mm)

[0185] 在表面上取 5 个点进行测量,并确定测量值的平均值。

[0186] 外层厚度 (mm)

[0187] 球核厚度按照 (球直径 - 球核直径) / 2 计算。

[0188] 外层材料材料硬度

[0189] 该材料的硬度一般根据 ASTM D2240, 使用 D 型硬度计测定在压力下已成型为厚度约 2 毫米的外层材料片材的硬度。

[0190] 球直径 (mm)

[0191] 在表面非凹坑的区域取五个点测量,并确定测量值的平均值。

[0192] 耐擦伤性 (剥离测试)

[0193] 使用包括夹具、驱动装置、测力计以及记录器的拉伸试验机作为测试装置。

[0194] 高尔夫球被安装在可转动的夹具上并在球的表面上切出宽度为  $4 \pm 0.3$  毫米的带状切片。在测量区域包括通过半球形的模具注塑获得的外层的层的情况下,注意以包括至少一个注入口和至少一个极点 (pole) 的这样的方式制作切片。这里,术语“极点”意味着相对于赤道的北极或南极,该赤道由在一个或多个注入口处包围球的大圆表示。

[0195] 接着,所述带在极点处切开并且剥离下 20 毫米以使所述带被固定在测试仪的夹具中。

[0196] 制作好切片的高尔夫球被放置在配备有轴承的夹具上,带状试样通过夹具的顶部开口并固定在夹子上,并在  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  的环境下,以 50 毫米 / 分钟的测试速度进行拉伸试验测定。继续进行测试直到试样的接合部分分离,把产生的负载差至少为 0.2 千克力的点视为端点。确定五个样品 ( $N = 5$ ) 的平均值。

[0197] 根据获得的结果按如下对其耐擦伤性进行评级。

[0198] 好:即使当样品的平均负荷值大于 0.3 千克力时,也未观察到任何球的负荷的减小。

[0199] 一般 (fair):当样品的平均负荷值低于 0.3 千克力时,在五个中观察到一个或两个球的负荷减小。

[0200] NG:当样品的平均负载值低于 0.3 千克力时,在五个球中的大多数或全部都观察到负荷减小。

[0201] 外观

[0202] 在外层形成后 (喷涂前) 立即用肉眼检查球的表面的颜色变化。样本数被设置为 10, (从产生的 10 个样本中) 用表现出黄变的球的数量表示其结果。

[0203] 耐冲击性

[0204] 使用 Automated Design Corporation (美国) 生产的 ADC Ball COR Durability Tester 对高尔夫球的耐久性进行评价。该测试仪的功能是气动触发高尔夫球并使其重复击打两个平行排列的金属板。把对金属板的入射速度设置为 43 米 / 秒。对于每种类型的球,球的耐久性以当球在初始速度下降到最初的 10 次击打的平均初始速度的 97% 时获得的击打的总数量表示。表 5 和表 6 所示的每个结果都是五个高尔夫球 ( $N = 5$ ) 的平均值。