

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-2233

(P2020-2233A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)		CO8L 21/00	4J002
A63B 37/00 (2006.01)		A63B 37/00 512	
A63B 37/02 (2006.01)		A63B 37/00 736	
CO8K 5/09 (2006.01)		A63B 37/00 538	
CO8K 5/14 (2006.01)		A63B 37/00 738	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2018-121983 (P2018-121983)	(71) 出願人	592014104 ブリヂストンスポーツ株式会社 東京都港区浜松町二丁目4番1号
(22) 出願日	平成30年6月27日 (2018.6.27)	(74) 代理人	110002240 特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	進藤 潤 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
		(72) 発明者	新井 大助 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
		Fターム(参考)	4J002 AC051 EC038 EC048 EC058 EF046 EF076 EG016 EG056 EK027 EK037 EV349 FD039 FD146 FD147 FD208 GC01

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 所望のコア硬度を維持しながらコア内部硬度分布における硬度差を大きく設定してゴルフボール打撃時の低スピン特性を発揮させて飛び性能を改善し得るとともに耐久性を良好に維持できるゴルフボール用ゴム組成物及びこれを用いたゴルフボールを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、下記(a)~(e)の各成分、

(a) 基材ゴム、

(b) 共架橋剤として、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ - 不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩、

(c) 有機過酸化物、

(d) 水またはアルコール、及び

(e) 老化防止剤として、特定式で表されるベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩を含有するゴルフボール用ゴム組成物、および、コアが1層または複数層により構成され、この構成される層の一部または全部が、上記ゴム組成物の加熱成形物により構成されることを特徴とするゴルフボールを提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) ~ (e) の各成分、

(a) 基材ゴム、

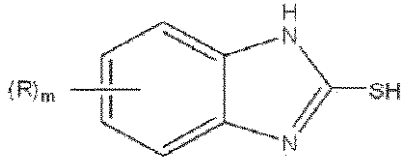
(b) 共架橋剤として、 $\text{C}_m\text{H}_m\text{S}_2$ - 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩、

(c) 有機過酸化物、

(d) 水またはアルコール、及び

(e) 老化防止剤として、以下の一般式で表されるベンゾイミダゾール及び / 又はその金属塩

【化 1】



(1)

(但し、式中 R は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、m は 1 ~ 4 の整数であり、m が 2 以上の場合、これらは同一でも互いに異なってもよい。)

を含有することを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 2】

上記 (d) 成分がアルコールである請求項 1 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 3】

上記 (d) 成分のアルコールが、1 価、2 価又は 3 価のアルコールである請求項 2 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 4】

上記 (d) 成分のアルコールが、ブタノール、グリセリン、エチレングリコール又はプロピレングリコールである請求項 3 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 5】

上記 (d) 成分が水である請求項 1 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 6】

上記 (d) 成分の配合量が、上記 (a) 成分 100 質量部に対して 0.5 ~ 5 質量部である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 7】

上記 (e) 成分が、2 -メルカプトベンゾイミダゾール、2 -メルカプトメチルベンゾイミダゾール及びこれらの金属塩の群から選ばれる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 8】

更に、(f) 成分として、上記 (e) 成分とは異なる老化防止剤を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 9】

上記 (f) 成分がヒンダードフェノール系老化防止剤である請求項 8 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 10】

更に、(g) 成分として有機硫黄化合物を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 11】

上記ゴム組成物の加硫成形物がゴルフボール用の構成部材である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 12】

上記ゴム組成物の加硫成形物の表面と中心との硬度差が J I S - C 硬度で 25 以上である請求項 11 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

コアが1層または複数層により構成され、この構成される層の一部または全部が、請求項1～12のいずれか1項に記載のゴム組成物の加熱成形物により構成されることを特徴とするゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴルフボール用ゴム組成物及びこれを用いたゴルフボールに関し、特に、1層以上コア及び1層以上のカバーからなるゴルフボールのコア材料として好適に用いられるゴルフボール用ゴム組成物及びこれを用いたゴルフボールに関する。

10

【背景技術】

【0002】

最近では、ゴルフボールはツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールが主流となっている。これらのゴルフボールは、通常、ゴム組成物のコアに各種の樹脂材料からなる単層又は複数層のカバーを被覆した構造である。コアは、ゴルフボールの体積の大部分を占め、反発性や打感、耐久性等のボール諸物性に大きな影響を及ぼす。最近では、コアの断面硬度を適宜調整することで特異なコア硬度傾斜を実現し、ドライバーやアイアンのフルショット時のスピン特性適正化による飛距離向上を達成する技術が種々提案されている。コアの表面と中心の硬度差をより拡大することがドライバーのフルショット時のスピンを低減させる効果が分かっており、また、従来知見からフルショット時のスピン低減は、飛距離向上の実現につながる事が分かっている。従って、ゴルフボールの飛距離改善のために、コア内部の硬度差をより拡大させる技術が求められている。この技術を実現させる方法の一つには、コアを2層のゴム層で作る構造の提案がある。しかし、コアを生産するうえでの工数が単層ゴムコアと比較して多くなるため、単層コア内の硬度差を拡大する技術が依然として期待されている。

20

【0003】

また、コアの断面硬度を調整する方法については、コアのゴム組成物の配合成分や、加硫温度及び時間を適宜調整することなどが挙げられる。また、コアのゴム組成物の配合成分に関しては、共架橋剤や有機過酸化物の種類の選定や配合量を調整することなどが挙げられる。また、共架橋剤については、ゴルフボール分野では、メタクリル酸、アクリル酸及びこれら金属塩を使用することが知られている。しかし、上記の共架橋剤の配合の調整については、主にコアの硬度調整によるボールの打感調整を主眼としておりスピン特性を満足できるものにはなっていない。

30

【0004】

特開平11-169485号公報には、コア用ゴム組成物に特定量のポリエチレングリコールを配合する技術が提案されている。しかし、この技術は、内部離型剤としてポリエチレングリコールを配合してゴム成形物(コア)の金型離型性を良好なものにすることを目的としており、コア用ゴム組成物を配合成分の種類の選定等によりゴム成形物の内部硬度やボールの低スピン化をより一層実現するための技術の提案ではない。

【0005】

また、特開2013-108079号公報及び特開2013-108080号公報には、ゴルフボール用ゴム組成物中に配合する種々の添加剤について検討した結果、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の特定のベンゾイミダゾールを配合することにより、ゴム加硫成形物の反発性を高め、適度な硬度を有する技術が提案されている。しかし、上記のゴム組成物は、ゴム成形物の内部硬度やボールの低スピン化をより一層実現するための技術の提案ではない

40

【0006】

更に、特開2015-47502号公報には、コア用ゴム組成物において、基材ゴムに水及び/又はモノカルボン酸金属塩を配合することにより、ゴルフボールの反発性を良好に維持し、低スピン化によって飛距離を伸ばすことができ、更には耐久性に優れる技術が

50

提案されている。しかし、この技術においてもゴルフボールの低スピン化効果は十分ではなく、まだ低スピン化の改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-169485号公報

【特許文献2】特開2013-108079号公報

【特許文献3】特開2013-108080号公報

【特許文献4】特開2015-47502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、所望のコア硬度を維持しながらコア内部硬度分布における硬度差を大きく設定してゴルフボール打撃時の低スピン特性を発揮させて飛び性能を改善し得るとともに耐久性を良好に維持できるゴルフボール用ゴム組成物及びこれを用いたゴルフボールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ゴルフボール用コアのゴム組成物の配合成分を、(a)基材ゴム、(b)共架橋剤として、 α -不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩、(c)有機過酸化物、(d)水またはアルコール、及び(e)老化防止剤として、特定式で表されるベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩の上記(a)~(e)成分を必須成分とすることにより、所望のコア硬度を維持しながらコア内部硬度分布における硬度差を大きく設定してゴルフボール打撃時の低スピン特性を十分に発揮できるとともに耐久性を良好に維持できることを知見し、本発明をなすに至ったものである。その理由は定かではないが、以下のように推察される。

【0010】

即ち、コア材料に、水またはアルコールと共に、老化防止剤として特定のベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩を配合することにより、コア配合中の有機過酸化物の分解促進に関してコア表面近傍とコア中心近傍との間に大きな差異が生じ、その結果としてブタジエンゴムの架橋構造に差異を生じさせることができる。コア用ゴム組成物中の有機過酸化物は、温度によって分解効率が変化することが知られており、ある温度よりも高温になるほど分解効率が上がる。温度が高すぎると、分解したラジカル量が多くなりすぎてしまい、ラジカル同士で再結合や不活性化してしまうことになる。その結果、架橋に有効に働くラジカルが減ることになる。ここで、コア加硫の際に有機過酸化物が分解することで分解熱が発生するとき、コア表面付近は加硫モールドの温度とほぼ同程度を維持しているが、コア中心付近は外側から分解していった有機過酸化物の分解熱が蓄積されるため、モールド温度よりもかなり高温になる。コアに水またはアルコールを配合した場合、水又はアルコールが有する水酸基が有機過酸化物の分解を助長させ、上述したようなラジカル反応をコア中心とコア表面において変化させることができることが推察される。即ち、コア中心付近では有機過酸化物の分解が更に助長され、ラジカルの不活性化がより促されることで有効ラジカル量が更に減少するため、コア中心近傍の架橋密度が小さいコアを得ることができることと推察される。一方、老化防止剤として特定のベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩を配合することにより、コア表面近傍では効率的な架橋反応が促進されることで架橋密度が大きく、硬度の硬い層が形成されることにより、コア全体としてコア表面とコア中心との硬度差が大きく、かつ打撃耐久性能に優れたコアを得ることができるものと推察される。

【0011】

従って、本発明は、下記のゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールを提供する。

1. 下記(a)~(e)の各成分、

10

20

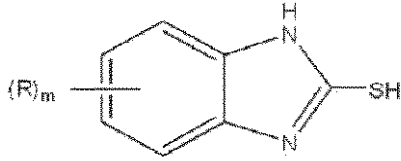
30

40

50

- (a) 基材ゴム、
- (b) 共架橋剤として、 C_6H_4 - 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩、
- (c) 有機過酸化物、
- (d) 水またはアルコール、及び
- (e) 老化防止剤として、以下の一般式で表されるベンゾイミダゾール及び / 又はその金属塩

【化 1】



(1)

(但し、式中 R は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、m は 1 ~ 4 の整数であり、m が 2 以上の場合、これらは同一でも互いに異なっていてもよい。)

を含有することを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物。

2 . 上記 (d) 成分がアルコールである上記 1 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

3 . 上記 (d) 成分のアルコールが、1 価、2 価又は 3 価のアルコールである上記 2 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

4 . 上記 (d) 成分のアルコールが、ブタノール、グリセリン、エチレングリコール又はプロピレングリコールである上記 3 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

5 . 上記 (d) 成分が水である上記 1 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

6 . 上記 (d) 成分の配合量が、上記 (a) 成分 100 質量部に対して 0 . 5 ~ 5 質量部である上記 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴルフボール用ゴム組成物。

7 . 上記 (e) 成分が、2 -メルカプトベンゾイミダゾール、2 -メルカプトメチルベンゾイミダゾール及びこれらの金属塩の群から選ばれる上記 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴルフボール用ゴム組成物。

8 . 更に、(f) 成分として、上記 (e) 成分とは異なる老化防止剤を含む上記 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴルフボール用ゴム組成物。

9 . 上記 (f) 成分がヒンダードフェノール系老化防止剤である上記 8 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

10 . 更に、(g) 成分として有機硫黄化合物を含む上記 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴルフボール用ゴム組成物。

11 . 上記ゴム組成物の加硫成形物がゴルフボール用の構成部材である上記 1 ~ 10 のいずれかに記載のゴルフボール用ゴム組成物。

12 . 上記ゴム組成物の加硫成形物の表面と中心との硬度差が J I S - C 硬度で 25 以上である上記 11 記載のゴルフボール用ゴム組成物。

13 . コアが 1 層または複数層により構成され、この構成される層の一部または全部が、上記 1 ~ 12 のいずれかに記載のゴム組成物の加熱成形物により構成されることを特徴とするゴルフボール。

【発明の効果】

【0012】

本発明のゴルフボール用ゴム組成物よれば、該ゴム組成物をゴルフボールの各構成部材、特にコアとして適用した場合に、ゴルフボール打撃時の低スピン特性を発揮させて飛び性能を改善することができ、耐久性を良好に維持できる。

【0013】

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明のゴルフボール用ゴム組成物は、下記 (a) ~ (e) の各成分を含有することを特徴とする。

(a) 基材ゴム、

(b) 共架橋剤として、 C_6H_4 - 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩、

10

20

30

40

50

- (c) 有機過酸化物、
 (d) 水またはアルコール、及び
 (e) 老化防止剤として、特定式で表されるベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩
 【0014】

上記(a)成分の基材ゴムについては、特に制限されるものではないが、特にポリブタジエンを用いることが好適である。

【0015】

上記のポリブタジエンは、そのポリマー鎖中に、シス-1,4-結合を60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上有することが好適である。ポリブタジエン分子中の結合に占めるシス-1,4-結合が少なすぎると、反発性が低下する場合がある。

10

【0016】

また、上記ポリブタジエンに含まれる1,2-ビニル結合の含有量としては、そのポリマー鎖中に、通常2%以下、好ましくは1.7%以下、更に好ましくは1.5%以下である。1,2-ビニル結合の含有量が多すぎると、反発性が低下する場合がある。

【0017】

上記ポリブタジエンは、(ML₁₊₄(100))が、好ましくは20以上、より好ましくは30以上であり、上限としては、好ましくは120以下、より好ましくは100以下、更に好ましくは80以下である。

【0018】

20

なお、本発明でいうムーニー粘度とは、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 K 6300)であり、単位記号としてML₁₊₄(100)を用いる。また、Mはムーニー粘度、Lは大ロータ(L型)、1+4は予備加熱時間1分間、ロータの回転時間は4分間を示し、100の条件下にて測定したことを示す。

【0019】

上記ポリブタジエンは、希土類元素系触媒やVII族金属化合物触媒を用いて合成したものを使用することができる。

【0020】

なお、基材ゴム中には、上記ランタン系希土類元素化合物とは異なる触媒にて合成されたポリブタジエンゴムを配合してもよい。また、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)等を配合してもよく、これら1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

30

【0021】

ゴム全体に占める上記ポリブタジエンの割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、最も好ましくは90質量%以上である。また、基材ゴムの100質量%、即ち基材ゴムの全てが上記ポリブタジエンであってもよい。

【0022】

次に、(b)成分は共架橋剤であり、-不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩である。この不飽和カルボン酸の炭素数は、3~8個であることが好適であり、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸が挙げられる。上記の不飽和カルボン酸の金属として具体的には、亜鉛、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等が挙げられ、特に亜鉛が好ましい。従って、共架橋剤としては、アクリル酸亜鉛が最も好ましい。

40

【0023】

(b)成分の配合量は、上記(a)成分の基材ゴム100質量部に対し、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上であり、上限としては、好ましくは65質量部以下、より好ましくは60質量部以下、さらに好ましくは55質量部以下である。上記配合量が上記範囲より少ないと、軟らかくなり過ぎて反発性が悪いものとなり、上記範囲より多いと、硬くなり過ぎて打球感が悪くなると

50

もに、脆く耐久性に劣るものとなる。

【0024】

(b)成分の共架橋剤は、平均粒度3～30 μm を有することが好ましく、より好ましくは5～25 μm 、更に好ましくは8～15 μm である。上記共架橋剤の平均粒度が3 μm 未満では、ゴム組成物中で凝集しやすく、アクリル酸同士の反応性が向上してしまい、基材ゴム同士の反応性が減少してしまうため、ゴルフボールの反発性能を十分に得られないことがある。上記共架橋剤の平均粒度が30 μm を超えると、共架橋剤粒子が大きくなり過ぎてしまい、得られるゴルフボールの特性のバラツキが大きくなる。

【0025】

(c)成分は有機過酸化物であり、この有機過酸化物としては、特に、1分間半減期温度が110～185である有機過酸化物を用いることが好適である。このような有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキサイド(日油社製「パークミルD」)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(日油社製「パーヘキサ25B」)、ジ(2-t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(日油社製「パーブチルP」)等が挙げられ、ジクミルパーオキサイドを好適に用いることができる。そのほかの市販品としては、「パーヘキサC-40」、「ナイパーBW」、「パーロイルL」等(いずれも日油社製)、または、Luperco 231XL(アトケム社製)などを例示することができる。これらは1種を単独であるいは2種以上を併用してもよい。

10

【0026】

(c)成分の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上であり、上限値としては、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下である。

20

【0027】

(d)成分は、水またはアルコールである。この(d)成分の水については、特に制限はなく、蒸留水であっても水道水であってもよいが、特に、不純物を含まない蒸留水を使用することが好適に採用される。

【0028】

(d)成分として、アルコールを採用する場合、アルコールについては特に制限はなく、公知のアルコール類を採用することができる。ここで言うアルコールとは、アルコール性ヒドロキシ基を1個以上もつ物質のことであり、ヒドロキシ基を2個以上もつ多価アルコールを縮重合したのもアルコールに含まれる。アルコールをゴム組成物に含有させることにより、ゴム組成物の加硫(硬化)時に、所望のコア硬度分布を有するゴム硬化物(コア)を得ることができ、打撃時のボールの低スピン化を十分に実現させ、飛び性能を優れたものとすることができる。

30

【0029】

上記のアルコールとしては、1価、2価又は3価のアルコール(アルコール性ヒドロキシ基を1個、2個または3個有するアルコール)であることが特に好適であり、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの分子量としては特に限定しないが、200未満が好適であり、好ましくは150未満、より好ましくは100未満である。

40

【0030】

(d)成分は、上述した水とアルコールとを併用することができる。

【0031】

(d)成分の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上であり、上限値としては、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下である。(d)成分の配合量が多すぎると、硬度が軟化し所望の打感や耐久性や反発性が得られず、配合量が少なすぎると、所望のコア硬度分布が得られず、打撃時のボールの低スピン化を十分に実現で

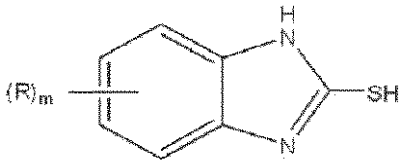
50

きなくなるおそれがある。

【0032】

(e)成分は、以下の一般式で表されるベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩であり、老化防止剤として用いられる。

【化2】



(1)

10

【0033】

上記式(1)中のRは、水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基であり、mは1~4の整数であり、mが2以上の場合、これらは同一でも互いに異なってもよい。上記式(1)を有するベンゾイミダゾールとして、具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール及びこれらの金属塩が例示され、金属塩としては、亜鉛塩であることが好適である。

【0034】

(e)成分の上記特定式で表されるベンゾイミダゾール及び/又はその金属塩の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上であり、上限値としては、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。(e)成分の配合量が少なすぎると、コア表面近傍の架橋反応が効率的に促進されずに架橋密度が十分大きくなり、硬度の硬い層が十分形成されず、コア全体としてコア表面とコア中心の硬度差が十分大きくなり、十分な打撃耐久性能も得られないおそれがある。一方、(e)成分の配合量をむやみに多くしても得られる効果は、上記の好適な添加量以上には変わらない。

20

【0035】

上述した(a)~(e)の各成分の他には本発明の効果を妨げない限り、例えば、充填材や有機硫黄化合物、加工助剤などの各種添加物を配合することができる。

【0036】

充填材としては、例えば、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等を好適に用いることができる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。充填剤の配合量は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上とすることができる。また、この配合の上限は、上記基材ゴム100質量部に対し、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40質量部以下とすることができる。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると適正な質量、及び好適な反発性を得ることができない場合がある。

30

【0037】

有機硫黄化合物としては、特に制限はないが、例えばチオフェノール類、チオナフトール類、ジフェニルポリスルフィド類、ハロゲン化チオフェノール類、又はそれらの金属塩等を挙げることができる。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、ペンタプロモチオフェノール、パラ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、2-チオナフトール等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。中でも、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、及び/又はジフェニルジスルフィドを好適に用いることができる。

40

【0038】

有機硫黄化合物の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.2質量部以上であり、上

50

限として、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下、更に好ましくは1質量部以下であることが推奨される。有機硫黄化合物の配合量が多すぎると、ゴム組成物の加熱成形物の硬さが軟らかくなりすぎてしまう場合があり、一方、少なすぎると反発性の向上が見込めない場合がある。

【0039】

加工助剤としては高級脂肪酸やその金属塩等を好適に用いることができる。高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ミリスチン酸等が挙げられ、特にステアリン酸が好ましい。高級脂肪酸の金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、銅塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、スズ塩、コバルト塩、ニッケル塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等が挙げられ、特にステアリン酸亜鉛が好適に用いられる。加工助剤の配合量は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上とすることができる。また、この配合量の上限は、上記基材ゴム100質量部に対し、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下とすることができる。この配合量が多すぎると、十分な硬度や反発が得られず、少なすぎると添加薬品が十分に分散せず、期待する物性を得ることができない場合がある。加工助剤の添加方法については、他の薬品と同時にミキサーに投入する方法、予め上記(b)成分等の他の薬品と事前混合して添加する方法、上記(b)成分等の他の薬品の表面にコーティングして添加する方法、上記(a)成分と共に事前にマスターバッチを作成して添加する方法等があるが、特に限定されるものではない。

10

20

【0040】

本発明では、上記(e)成分として特定の老化防止剤が用いられるが、(e)成分とは異なる老化防止剤を(f)成分として含有することができる。この(f)成分として具体的には、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸などのヒンダードフェノール系老化防止剤が挙げられ、市販品としては、ノクラック200、同M-17(大内新興化学工業社製)、IRGANOX 1010(BASF社製)、アデカスタブAO-20(ADEKA社製)等を採用することができる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2

30

【0041】

本発明のゴルフボール用ゴム組成物を加硫硬化させることにより加硫成形物を製造することができる。この加硫成形物は、特に、単層又は複数層のコアの全部又は一部に用いることができる。例えば、バンバリーミキサーやロール等の混練機を用いて混練し、コア用金型を用いて圧縮成形または射出成型し、有機過酸化物や共架橋剤が作用するのに十分な温度として、約100~200、10~40分の条件にて成形体を適宜加熱することにより、該成形体を硬化させて、加硫成形物であるコアを製造することができる。

40

【0042】

ここで、上述した配合により、加硫硬化後のゴルフボール用ゴム成型物は、表面と中心との硬度差が大きな硬度傾斜を有することができる。上記のゴルフボール用ゴム成型物をゴルフボール用コアとして採用することにより、ゴルフボールの良好なスピン特性を維持しつつ、耐久性を高めることができる。

【0043】

コアの中心硬度については、特に制限はないが、JIS-C規格で、好ましくは40以

50

上、より好ましくは45以上、さらに好ましくは50以上であり、上限値としては、好ましくは75以下、より好ましくは70以下、さらに好ましくは65以下である。コアの中心硬度が上記範囲を逸脱すると、打感が悪くなり、または耐久性が低下してしまうことがあり、低スピン効果を得ることができない場合がある。

【0044】

コアの表面硬度については、特に制限はないが、JIS-C規格で、好ましくは65以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは72以上であり、上限値としては、好ましくは95以下、より好ましくは90以下、さらに好ましくは88以下である。コアの表面硬度が上記範囲よりも低すぎると、反発性が低くなり飛距離が十分に得られなくなることがある。また、コアの表面硬度が上記範囲よりも高すぎると、打感が硬くなり過ぎ、また、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなることがある。

10

【0045】

上記コアの硬度分布については、表面と中心との硬度差が十分に大きくなり、具体的には、コアの表面(A)と中心(B)との硬度差(A)-(B)がJIS-C硬度で20以上であることが好ましく、より好ましくは25以上、さらに好ましくは30以上であり、上限としては、好ましくは50以下、より好ましくは45以下、さらに好ましくは40以下である。上記硬度差の値が小さすぎると、W#1打撃時の低スピン効果が足りずに飛距離が出なくなることがある。一方、上記硬度差の値が大きすぎると、ゴルフボールを実打したときのボール初速が低くなり飛距離が出なくなり、または、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなることがある。ここで、上記の中心硬度とは、コアを半分に(中心を通るように)切断して得た断面の中心において測定される硬度を意味し、表面硬度は上記コアの表面(球面)において測定される硬度を意味する。また、JIS-C硬度とは、JISK6301-1975に規定するスプリング式硬度計(JIS-C形)で測定された硬度を意味する。

20

【0046】

また、本発明で用いるコアの硬度傾斜は、該コアの中心から表面に向かって、硬度が同等又は増加するものであって減少するものではないことが好適である。

【0047】

また、上記コア(加熱成形物)における初期荷重98N(10kgf)を負荷した状態から終荷重1275N(130kgf)を負荷した時の圧縮硬度(変形量)については、特に制限はないが、好ましくは2.0mm以上、より好ましくは2.3mm以上、更に好ましくは2.5mm以上であり、上限としては、好ましくは6.0mm以下、より好ましくは5.5mm以下、更に好ましくは5.0mm以下であることが推奨される。上記の値よりも大きすぎると、コアが軟らかくなりすぎるため、十分な低スピン効果を得られず反発性も低下することがある。また、上記の値よりも小さすぎると、低スピン効果を得られず、打感が硬くなってしまふことがある。

30

【0048】

コアの直径としては、特に制限はなく製造するゴルフボールの層構造にも依るが、好ましくは30mm以上、より好ましくは35mm以上であり、上限として、好ましくは41mm以下、より好ましくは40mm以下である。コアの直径がこの範囲を逸脱すると、ボールの初速が低くなり、あるいは適切なスピン特性を得られない場合がある。

40

【0049】

上記ゴム組成物は、上述したようにゴルフボール用コアとして使用することが好適である。また、本発明のゴルフボールは、コアと、1層または複数層のカバーとを具備する構造を有することが好適である。

【0050】

次に、コアを被覆する1層または複数層のカバーについて説明する。

カバー材料については、特に制限はないが、ゴルフボールに用いられている各種のアイオノマー樹脂、熱可塑性ポリウレタンエラストマー等の公知の材料を使用することができる。

50

【0051】

また、ボールの低スピン化をより一層実現するために、コアに隣接する層には高度に中和されたアイオノマー材料を用いることが特に好ましい。具体的には、下記(i)～(iv)成分を配合した材料を用いることが好ましい。

(i-1) 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、

(ii-2) 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(i)ベース樹脂と、(ii)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、

(iii) 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、

(ix) 上記(i)成分及び(iii)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

とを配合する混合材料。特に、上記(i)～(ix)成分の混合材料を用いる場合には、酸基が70%以上中和されているものを採用することが好ましい。

【0052】

また、カバーのうち最外層の材料としては、ウレタン材料、特に熱可塑性ポリウレタンエラストマーを主材とすることが好適である。

【0053】

更に、上記コアに隣接する層と最外層カバーとの間には、1層または2層以上のカバー(中間層)を成形してもよい。この場合、中間層材料としては、アイオノマー等の熱可塑性樹脂を用いることが好適である。

【0054】

本発明におけるカバーを得るには、例えば、ボールの種類に応じて予め作製した単層又は2層以上の多層コアを金型内に配備し、上記混合物を加熱混合溶融し、射出成形することにより、コアの周囲に所望のカバーを被覆する方法等を採用できる。この場合、カバーの製造は、優れた熱安定性、流動性、成形性が確保された状態で作業でき、これにより、最終的に得られたゴルフボールは、反発性が高く、その上、打感が良く、耐擦過傷性に優れている。また、カバーの形成方法は、上記のほかに、例えば、本発明のカバー材により予め一对の半球状のハーフカップを成形し、このハーフカップでコアを包んで120~170、1~5分間、加圧成形する方法などを採用することもできる。

【0055】

上記カバーが1層の場合、その厚さは0.3~3mmとすることができる。上記カバーが2層の場合、その最外層の厚さは0.3~2.0mm、その内層カバー(中間層)の厚さは0.3~2.0mmの範囲とすることができる。また、上記カバーを構成する各層(カバー層)のショアD硬度は、特に制限はないが、40以上とすることが好ましく、より好ましくは45以上であり、上限としては、好ましくは70以下、より好ましくは65以下である。

【0056】

なお、上記カバーの最外層の表面には、多数のディンプルが形成されるものであり、更にカバー上には下地処理、スタンプ、塗装等種々の処理を行うことができる。特に本発明のカバー材で形成されたカバーにこのような表面処理を施す場合、カバー表面の成形性が良好であるため作業性を良好にして行うことができる。

【0057】

本発明は、上記ゴム組成物を少なくとも1層のコア材料として使用されるゴルフボールであり、ゴルフボールの種類としては、要するに、コアと少なくとも1層以上のカバー層を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ソリッドコアをカバーで被覆したツーピースやスリーピースソリッドゴルフボール、3層構造以上のマルチピースゴ

10

20

30

40

50

ゴルフボール等のソリッドゴルフボール、更には、糸巻きコアに単層又は2層以上の多層構造のカバーを被覆した糸巻きゴルフボールのコアに使用することもできる。

【実施例】

【0058】

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。

【0059】

〔実施例1～8，比較例1～4〕

下記表1に示すポリブタジエンを主成分とするコア材料を用いて、実施例1～8，比較例1～4のゴム配合によりコア組成物を調整した後、155 で20分間加硫を行い、コア表面の研磨工程を経て、直径38.6mmのコアを作製した。

【0060】

【表1】

ゴム配合 (質量部)		実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
(a)成分	ポリブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(b)成分	アクリル酸亜鉛	26	36	26	26	26	26	26	26	40	36	25	21
(c)成分	有機過酸化物	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(d)成分	プロピレングリコール	1				1		1	1				
	水		1				1			1	1		
	ジエチレングリコール			1									
	1-ブタノール				1								
(e)成分	老化防止剤(I)	0.3	0.3	0.3	0.3				0.5				0.3
	老化防止剤(II)					0.3	0.3						
	老化防止剤(III)							0.3					
(f)成分	老化防止剤(1)								0.2				
	老化防止剤(2)									0.2		0.2	
(g)成分	ペンタクロロチオフェノール亜鉛塩								0.2				
その他成分	酸化亜鉛	21.1	17.0	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	15.4	17.0	21.4	23.0

【0061】

上記の配合についての詳細は下記のとおりである。

- ・ポリブタジエンゴム：商品名「BR01」（JSR社製）
- ・アクリル酸亜鉛：商品名「ZN-DAS」（85%アクリル酸亜鉛 / 15%ステアリン酸亜鉛）、日本触媒社製
- ・有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）：商品名「パークミルD」（日油社製）
- ・プロピレングリコール（2価アルコール）：分子量76.1（林純薬工業社製）
- ・水：蒸留水
- ・ジエチレングリコール（2価アルコール）：分子量106.1（林純薬工業社製）
- ・1-ブタノール（1価アルコール）：分子量74.1（東京化成工業社製）
- ・老化防止剤（I）：商品名「ノクラックMB」（大内新興化学工業社製）
- ・老化防止剤（II）：商品名「ノクラックMMB」（大内新興化学工業社製）
- ・老化防止剤（III）：商品名「ノクラックMBZ」（大内新興化学工業社製）
- ・老化防止剤（1）：商品名「ノクラック200」（大内新興化学工業社製）
- ・老化防止剤（2）：商品名「ノクラックNS-6」（大内新興化学工業社製）
- ・ペンタクロロチオフェノール亜鉛塩：和光純薬工業社製

・酸化亜鉛：商品名「三種酸化亜鉛」（堺化学社製）

【0062】

コアの断面硬度

上記の各実施例及び各比較例の直径38.6mmのコアについて、下記の方法により、表面及び中心を含む各位置の断面硬度を測定した。

(1) コアの表面硬度

23±1の温度で、球状のコアの表面部分に硬度計の針を垂直になるようにセットし、JIS-C硬度により、コアの表面の4点をランダムに測定し、その平均値を1個のボールの測定値とし、測定個数3個のコアの平均値を求めた。その測定値を表3に記載する。

10

(2) コアの断面硬度

断面がコアの中心を通るようにコアを平面状にカットして、23±1の温度で、前記平断面に硬度計の針を垂直になるようにセットし、JIS-C硬度計により、半球コアの中心および、中心から表面方向に向かって2mmごとの位置の硬度を測定し、1個のボールの測定値とし、測定個数3個のコアの平均値を求めた。その測定値を表3に記載する。

【0063】

コア及びボールの圧縮硬度

コア及びボールを、23±1の温度で、10mm/sの速度で圧縮し、初期荷重98N(10kgf)を負荷した状態から終荷重1275N(130kgf)に負荷した時までのコア及びボールの圧縮硬度(変形量)(mm)を計測し、測定個数10個の平均値を求めた。

20

【0064】

カバー(中間層及び最外層)の形成

次に、射出成形用金型を用いて、上記のコア表面の周囲に、表2に示す中間層の材料(アイオノマー樹脂材料)を射出成形し、厚さ1.25mm、ショアD硬度64の中間層を形成した。次いで、別の射出成形用金型を用いて、上記の中間層被覆球体の周囲に、表2に示す最外層材料(ウレタン樹脂材料)を射出成形し、厚さ0.8mm、ショアD硬度41の最外層を形成した。

【0065】

【表2】

30

配合内容 (質量部)	中間層	最外層
ハイミラン1706	35	
ハイミラン1557	15	
ハイミラン1605	50	
TPU		100
ポリエチレンワックス		1.0
イソシアネート化合物		6.3
酸化チタン		3.3
トリメチロールプロパン	1.1	

40

【0066】

上記表中の配合成分の詳細は下記のとおりである。

- ・「ハイミラン1706」、「ハイミラン1557」及び「ハイミラン1605」：三井デュポンポリケミカル社製のアイオノマー樹脂
- ・「TPU」：ディーアイシーコベストロポリマー社製の商品名「バンデックス」、エーテルタイプの熱可塑性ポリウレタン「ショアD硬度41」
- ・「ポリエチレンワックス」：商品名「サンワックス161P」（三洋化成社製）

50

・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

【0067】

得られたゴルフボールについて、ドライバースピン量を下記方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0068】

ドライバースピン量

ゴルフ打撃ロボットにドライバー(W#1)をつけて、ヘッドスピード45m/sにて打撃した直後のボールのスピ量を初期条件計測装置により測定した。クラブは、ブリヂストンスポーツ社製の「Tour B XD-3ドライバー(2016モデル)」(ロフト角9.5°)を使用した。

【0069】

耐久性

米国Automated Design Corporation製のADC Ball COR Durability Testerにより、ボールの耐久性を評価した。この試験機は、ゴルフボールを空気圧で発射させた後、平行に設置した2枚の金属板に連続的に衝突させる機能を有する。金属板への入射速度は43m/sとした。ゴルフボールが割れるまでに要した発射回数を測定し、ゴルフボール10個の測定値の平均値を算出した。比較例1のボールが割れた平均回数を100(基準値)とした場合の指数を求め、表3に記載した。

【0070】

【表3】

		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
コア	圧縮硬度 (mm)	4.01	3.92	4.08	4.02	3.97	3.88	4.07	4.16	4.03	3.98	4.05	3.85	
	硬度 分布 JIS-C 値	中心硬度 (B)	54.2	53.9	53.2	53.5	53.8	54.3	53.3	53.4	53.1	55.6	56.6	57.4
		中心から2mmの硬度	54.9	55.1	54.3	54.6	55.0	55.3	54.4	54.1	54.3	56.7	56.9	57.7
		中心から4mmの硬度	55.8	57.1	55.2	55.5	55.9	56.8	55.8	55.0	55.9	57.7	57.1	57.9
		中心から6mmの硬度	56.3	58.2	57.0	57.4	57.0	58.6	57.1	55.5	57.4	58.8	58.0	58.8
		中心から8mmの硬度	57.8	59.9	58.4	58.8	58.2	59.9	58.5	57.0	58.7	59.5	59.2	60.0
		中心から10mmの硬度	60.0	60.5	59.4	59.8	60.2	60.7	60.2	59.2	59.7	60.1	61.5	62.3
		中心から12mmの硬度	65.7	61.6	65.1	65.4	65.8	62.0	65.2	64.9	60.8	61.2	64.2	65.0
		中心から14mmの硬度	70.8	65.3	70.2	70.6	71.0	65.7	70.3	70.0	64.5	64.9	68.7	69.5
		中心から16mmの硬度	75.8	77.2	74.6	76.2	76.0	77.6	75.2	75.0	75.2	76.8	70.4	71.5
		中心から18mmの硬度	79.0	80.4	77.5	78.8	78.1	80.6	77.6	78.2	76.7	79.2	70.8	73.1
表面硬度 (A)	80.4	81.3	79.7	80.1	80.4	82.2	79.3	79.1	76.8	79.9	70.5	73.9		
硬度差 (A) - (B)	26.2	27.4	26.5	26.6	26.6	27.9	26.0	25.7	23.7	24.3	13.9	16.6		
ボール	圧縮硬度 (mm)	3.24	3.16	3.31	3.25	3.21	3.13	3.30	3.38	3.26	3.22	3.30	3.14	
	ドライバー打撃時のスピ量 (rpm)	2103	2136	2063	2098	2127	2169	2079	2026	2322	2131	2748	2765	
	耐久性	103	101	103	102	102	101	100	101	100	78	109	108	

【0071】

表3に示すように、比較例1を基準として、実施例1~8のゴルフボールは、コアの表面と中心との硬度差が大きくなり、耐久性を良好に維持しながら、ドライバー打撃時のスピ量が低減し、ボールとしてのスピ性能が改善されていることが分かる。

これに対して、比較例2は、コアの表面と中心との硬度差が大きく、ドライバー打撃時のスピ量は多少減っているが、耐久性が大きく低下する。

比較例3、4は、耐久性は良好に維持しているが、コアの表面と中心との硬度差が小さくなり、ドライバー打撃時のスピ量が増加してしまう。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/05</i>	<i>(2006.01)</i>	A 6 3 B	37/02	
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/46</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 K	5/09	
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/3447</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 K	5/14	
			C 0 8 K	5/05	
			C 0 8 K	5/46	
			C 0 8 K	5/3447	