

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6325352号
(P6325352)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 3 B 37/00 (2006.01)

A 6 3 B 37/00 5 1 2

A 6 3 B 37/00 5 2 6

A 6 3 B 37/00 5 3 0

請求項の数 25 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2014-113409 (P2014-113409)
 (22) 出願日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)
 (65) 公開番号 特開2015-142706 (P2015-142706A)
 (43) 公開日 平成27年8月6日 (2015. 8. 6)
 審査請求日 平成29年1月16日 (2017. 1. 16)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-269758 (P2013-269758)
 (32) 優先日 平成25年12月26日 (2013. 12. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 志賀 一喜
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 田口 順則
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 重光 貴裕
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 ダンロップスポーツ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール用樹脂組成物及びゴルフボール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン重合体部位及びカルボン酸系部位を有し、該カルボン酸系部位由来のカルボキシル基が中和されたポリマーを含有し、かつメルトフローレイト ($190 \times 2.16 \text{ kg}$) が $1.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上であるゴルフボール用樹脂組成物であって、

前記ポリマーは、シス含量が 41 質量% 以上であるゴルフボールコア用樹脂組成物。

(但し、カルボキシル基含有ハイスポリブタジエンを必須成分とする基材ゴム、 α , β 不飽和カルボン酸の金属塩、金属酸化物及び有機過酸化物を含むゴルフボールコア用樹脂組成物を除く。)

【請求項 2】

ジエン重合体部位及びカルボン酸系部位を有し、該カルボン酸系部位由来のカルボキシル基が中和されたポリマーを含有し、かつメルトフローレイト ($190 \times 2.16 \text{ kg}$) が $1.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上及び反発弾性が 60 % 以上であるゴルフボールコア用樹脂組成物。

(但し、カルボキシル基含有ハイスポリブタジエンを必須成分とする基材ゴム、 α , β 不飽和カルボン酸の金属塩、金属酸化物及び有機過酸化物を含むゴルフボールコア用樹脂組成物を除く。)

【請求項 3】

前記ポリマーは、両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 18 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由

来のカルボキシル基を中和して得られるものである請求項 1 又は 2 に記載のゴルフボール
コア用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ジエン重合体は、アクリロイル基を有するジエン重合体、前記不飽和カルボン酸系化合物がアクリル酸及び / 又はその誘導体であるか、又は、前記ジエン重合体がメタクリロイル基を有するジエン重合体、前記不飽和カルボン酸系化合物がメタクリル酸及び / 又はその誘導体である請求項 3 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーは、両末端に炭素数 1 ~ 18 のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 18 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるものである請求項 1 又は 2 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

10

【請求項 6】

前記ジエン重合体は、ジエン重合体の両末端と、第 1 ~ 3 級クロロアルカン構造、第 1 ~ 3 級ブromoアルカン構造及び第 1 ~ 3 級ヨードアルカン構造からなる群より選択される少なくとも 1 種とが、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、シリルエステル結合及びウレタン結合からなる群より選択される少なくとも 1 種を介して結合したものである請求項 5 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ジエン重合体が 1 , 4 - シス構造を含む請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

20

【請求項 8】

前記不飽和カルボン酸系化合物は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 9】

前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率が 8 ~ 50 質量%であり、前記カルボキシル基の中和度が 20 ~ 300 %であり、前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率と、前記カルボキシル基の中和度との積が 160 ~ 4500 である請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

30

【請求項 10】

前記ポリマーは、(無水)ジカルボン酸がグラフトされ、1 , 4 - シス構造の含有量が 41 質量%以上であるジエン重合体の、(無水)ジカルボキシル基を中和して得られるものである請求項 1 又は 2 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 11】

前記(無水)ジカルボン酸の含有率が 2 ~ 30 質量%であり、前記(無水)ジカルボキシル基の中和度が 20 ~ 300 %であり、前記(無水)ジカルボン酸の含有率と、前記(無水)ジカルボキシル基の中和度との積が 80 ~ 4500 である請求項 10 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 12】

前記ポリマーは、(無水)ジカルボン酸がグラフトされたジエン重合体とジオール化合物との反応生成物中の、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基を中和して得られるものである請求項 1 又は 2 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

40

【請求項 13】

前記ジエン重合体が 1 , 4 - シス構造を含む請求項 12 に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 14】

前記ジオール化合物が、水酸基を 2 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、水酸基を 2 個有し、エーテル結合を少なくとも 1 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、水酸基を 2 個有し、カルボキシル基を 1 ~ 3 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、及び水酸基を 2 個有する

50

高分子系炭化水素からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１２又は１３に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項１５】

前記反応生成物中の、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の含有率が４～５０質量％であり、前記ポリマーにおける、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の中和度が２０～３００％である請求項１２～１４のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項１６】

前記（無水）ジカルボン酸は、（無水）コハク酸、（無水）マレイン酸、（無水）グルタル酸、及び（無水）アジピン酸からなる群より選択される少なくとも１種で、かつ前記ジエン重合体の主鎖及び／又は末端に直接結合している請求項１０～１５のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

10

【請求項１７】

前記カルボキシル基が、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも１種の金属イオンにより中和された請求項１～１６のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項１８】

（Ａ）（無水）ジカルボン酸がグラフトされ、１，４－シス構造の含有量が４１質量％以上であるジエン重合体と、

（Ｂ）オレフィンと炭素数３～８の α ， β －不飽和カルボン酸との二元共重合体（ｂ－１）、オレフィンと炭素数３～８の α ， β －不飽和カルボン酸との二元共重合体の金属イオン中和物（ｂ－２）、オレフィンと炭素数３～８の α ， β －不飽和カルボン酸と α ， β －不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体（ｂ－３）、及び、オレフィンと炭素数３～８の α ， β －不飽和カルボン酸と α ， β －不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体の金属イオン中和物（ｂ－４）からなる群より選択される少なくとも１種とを含有し、かつメルトフローレイト（１９０×２．１６ｋｇ）が１．０ｇ／１０ｍｉｎ以上であるゴルフボールコア用樹脂組成物。

20

（但し、カルボキシル基含有ハイシスポリブタジエンを必須成分とする基材ゴム、 α ， β 不飽和カルボン酸の金属塩、金属酸化物及び有機過酸化物を含むゴルフボールコア用樹脂組成物を除く。）

30

【請求項１９】

前記（Ａ）成分における（無水）ジカルボン酸は、（無水）コハク酸、（無水）マレイン酸、（無水）グルタル酸、及び（無水）アジピン酸からなる群より選択される少なくとも１種で、かつ前記ジエン重合体の主鎖及び／又は末端に直接結合している請求項１８に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項２０】

前記（Ａ）成分のジエン重合体は、前記（無水）ジカルボン酸の含有率が１質量％以上である請求項１８又は１９に記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項２１】

前記（Ｂ）成分１００質量部に対し、前記（Ａ）成分の配合量が１～７０質量部である請求項１８～２０のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

40

【請求項２２】

前記（Ｂ）成分における α ， β －不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、及び（無水）マレイン酸からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１８～２１のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項２３】

前記（Ｂ）成分中の α ， β －不飽和カルボン酸の含有率が４～５０質量％であり、前記（Ｂ）成分における金属イオン中和物は、中和度が５０～５００％であり、前記（Ｂ）成分における金属イオン中和物は、 α ， β －不飽和カルボン酸の含有率と、中和度との積が７５０～５５００である請求項１８～２２のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成

50

物。

【請求項 2 4】

(C) Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンを、更に含有する請求項 1 8 ~ 2 3 のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 2 4 のいずれかに記載のゴルフボールコア用樹脂組成物を用いて作製されるゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、ゴルフボール用樹脂組成物、及びそれを用いたゴルフボールに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ゴルフボール材料には、一般に、良好な打球感、飛距離、生産性が要求され、これらの性能に関わる柔軟性、反発性、流動性を改善することが検討されている。

【0 0 0 3】

このような材料として、エチレン/アクリル酸コポリマーのアイオノマー、ブタジエンゴムとアクリル酸亜鉛のコンポジット等が提案されているが、アイオノマーは、流動性に優れ、高反発であるものの、柔軟性が悪く、コンポジットは、柔軟性に優れ、高反発であるものの、流動性が悪いという問題がある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

本発明は、前記課題を解決し、柔軟性、流動性、及び反発性に優れるゴルフボール用樹脂組成物、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】

【0 0 0 5】

本発明は、ジエン重合体部位及びカルボン酸系部位を有し、該カルボン酸系部位由来のカルボキシル基が中和されたポリマーを含有するゴルフボール用樹脂組成物に関する。

30

【0 0 0 6】

前記ポリマーは、両末端に α 、 β -不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるものであることが好ましい。

【0 0 0 7】

前記ジエン重合体は、アクリロイル基を有するジエン重合体、前記不飽和カルボン酸系化合物がアクリル酸及び/又はその誘導体であるか、又は、前記ジエン重合体がメタクリロイル基を有するジエン重合体、前記不飽和カルボン酸系化合物がメタクリル酸及び/又はその誘導体であることが好ましい。

【0 0 0 8】

40

前記ポリマーは、両末端に炭素数 1 ~ 1 8 のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるものであることが好ましい。

【0 0 0 9】

前記ジエン重合体は、ジエン重合体の両末端と、第 1 ~ 3 級クロロアルカン構造、第 1 ~ 3 級ブromoアルカン構造及び第 1 ~ 3 級ヨードアルカン構造からなる群より選択される少なくとも 1 種とが、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、シリルエステル結合及びウレタン結合からなる群より選択される少なくとも 1 種を介して結合したものであることが好ましい。

【0 0 1 0】

50

前記ジエン重合体が 1, 4 - シス構造を含むことが好ましい。

【0011】

前記不飽和カルボン酸系化合物は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0012】

前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率が 8 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【0013】

前記カルボキシル基の中和度が 20 ~ 300 %であることが好ましい。

【0014】

前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率と、前記カルボキシル基の中和度との積が 160 ~ 4500 であることが好ましい。 10

【0015】

前記ポリマーは、(無水)ジカルボン酸がグラフトされ、1, 4 - シス構造の含有量が 41 質量%以上であるジエン重合体の、(無水)ジカルボキシル基を中和して得られるものであることが好ましい。

【0016】

前記(無水)ジカルボン酸の含有率が 2 ~ 30 質量%であることが好ましい。

【0017】

前記(無水)ジカルボキシル基の中和度が 20 ~ 300 %であることが好ましい。

【0018】

前記(無水)ジカルボン酸の含有率と、前記(無水)ジカルボキシル基の中和度との積が 80 ~ 4500 であることが好ましい。 20

【0019】

前記ポリマーは、(無水)ジカルボン酸がグラフトされたジエン重合体とジオール化合物との反応生成物中の、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基を中和して得られるものであることが好ましい。

【0020】

前記ジエン重合体が 1, 4 - シス構造を含むことが好ましい。

【0021】

前記ジオール化合物が、水酸基を 2 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、水酸基を 2 個有し、エーテル結合を少なくとも 1 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、水酸基を 2 個有し、カルボキシル基を 1 ~ 3 個有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素、及び水酸基を 2 個有する高分子系炭化水素からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。 30

【0022】

前記反応生成物中の、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基の含有率が 4 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【0023】

前記ポリマーにおける、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基の中和度が 20 ~ 300 %であることが好ましい。

【0024】

前記(無水)ジカルボン酸は、(無水)コハク酸、(無水)マレイン酸、(無水)グルタル酸、及び(無水)アジピン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種で、かつ前記ジエン重合体の主鎖及び/又は末端に直接結合していることが好ましい。 40

【0025】

前記カルボキシル基が、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンにより中和されることが好ましい。

【0026】

本発明はまた、(A)(無水)ジカルボン酸がグラフトされ、1, 4 - シス構造の含有量が 41 質量%以上であるジエン重合体と、(B)オレフィンと炭素数 3 ~ 8 の α 、 β - 不飽和カルボン酸との二元共重合体 (b - 1)、オレフィンと炭素数 3 ~ 8 の α 、 β - 不飽 50

和カルボン酸との二元共重合体の金属イオン中和物 (b - 2)、オレフィンと炭素数 3 ~ 8 の α , β - 不飽和カルボン酸と α , β - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体 (b - 3)、及び、オレフィンと炭素数 3 ~ 8 の α , β - 不飽和カルボン酸と α , β - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体の金属イオン中和物 (b - 4) からなる群より選択される少なくとも 1 種とを含有するゴルフボール用樹脂組成物に関する。

【0027】

前記 (A) 成分における (無水) ジカルボン酸は、(無水) コハク酸、(無水) マレイン酸、(無水) グルタル酸、及び (無水) アジピン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種で、かつ前記ジエン重合体の主鎖及び / 又は末端に直接結合していることが好ましい。

10

【0028】

前記 (A) 成分のジエン重合体は、前記 (無水) ジカルボン酸の含有率が 1 質量 % 以上であることが好ましい。

【0029】

前記 (B) 成分 100 質量部に対し、前記 (A) 成分の配合量が 1 ~ 70 質量部であることが好ましい。

【0030】

前記 (B) 成分における α , β - 不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、及び (無水) マレイン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

20

【0031】

前記 (B) 成分中の α , β - 不飽和カルボン酸の含有率が 4 ~ 50 質量 % であることが好ましい。

【0032】

前記 (B) 成分における金属イオン中和物は、中和度が 50 ~ 500 % であることが好ましい。

【0033】

前記 (B) 成分における金属イオン中和物は、 α , β - 不飽和カルボン酸の含有率と、中和度との積が 750 ~ 5500 であることが好ましい。

【0034】

(C) Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンを、更に含有することが好ましい。

30

【0035】

本発明はまた、前記ゴルフボール用樹脂組成物を用いて作製されるゴルフボールに関する。

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、ジエン重合体部位及びカルボン酸系部位を有し、該カルボン酸系部位由来のカルボキシル基が中和されたポリマーを含有するゴルフボール用樹脂組成物であるので、優れた柔軟性、流動性、及び反発性を付与できる。

【発明を実施するための形態】

40

【0037】

〔第 1 のゴルフボール用樹脂組成物〕

第 1 の本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、ジエン重合体部位及びカルボン酸系部位を有し、該カルボン酸系部位由来のカルボキシル基が中和されたポリマーを含有する。

【0038】

このようなポリマー、例えば、ブタジエン等のジエン系モノマー由来の重合体部位 (ジエン重合体部位) と、不飽和カルボン酸、(無水) ジカルボン酸、これらのエステル等の誘導体等、カルボキシル基生成可能なカルボン酸系化合物由来の部位 (カルボン酸系部位) とを有し、かつ該カルボキシル基が中和されたポリマーを用いることで、良好な柔軟性、流動性、反発性を得ることができる。

50

【 0 0 3 9 】

第 1 の本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、前記ポリマーを含むものであれば特に限定されず、好ましい形態として、両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含むゴルフボール用樹脂組成物（以下、第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 1 という）、両末端に炭素数 1 ~ 1 8 のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含むゴルフボール用樹脂組成物（以下、第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 2 という）、（無水）ジカルボン酸がグラフトされ、1 , 4 - シス構造の含有量が 4 1 質量%以上であるジエン重合体の、（無水）ジカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含むゴルフボール用樹脂組成物（以下、第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 3 という）、（無水）ジカルボン酸がグラフトされたジエン重合体とジオール化合物との反応生成物中の、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含むゴルフボール用樹脂組成物（以下、第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 4 という）が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

（第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 1 ）

第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 1 は、両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含む。

20

【 0 0 4 1 】

なお、「両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物における、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるゴルフボール用樹脂組成物」とは、前記不飽和カルボン酸系化合物が不飽和カルボン酸の場合、ジエン重合体と不飽和カルボン酸の反応生成物中に存在するカルボキシル基（不飽和カルボン酸単位中のカルボキシル基）を中和して得られるものである。また、前記不飽和カルボン酸系化合物が不飽和カルボン酸エステル等、不飽和カルボン酸誘導体の場合、ジエン重合体と不飽和カルボン酸誘導体の反応生成物中に存在する該不飽和カルボン酸誘導体単位から生成させたカルボキシル基、例えば、 t - ブチルアクリレートの場合は、反応生成物中の t - ブチルアクリレート単位から t - ブチル基を脱離して生成させたカルボキシル基、を中和して得られるものである。

30

【 0 0 4 2 】

両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、ジエンのポリマーである。ジエンとは、分子内に 2 個の二重結合をもつ化合物であり、好ましくは共役ジエンである。ジエンとしては、1 , 2 - プロパジエン、1 , 2 - ブタジエン、1 , 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン（イソプレン）、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、1 , 2 - ペンタジエン、1 , 3 - ペンタジエン、1 , 4 - ペンタジエン、1 , 2 - ヘキサジエン、1 , 3 - ヘキサジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 5 - ヘキサジエンなどが挙げられる。なかでも、1 , 3 - ブタジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン（イソプレン）が好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

両末端に α , β - 不飽和カルボニル基を有するジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0、より好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 のものである。

なお、本発明において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により測定できる。

【 0 0 4 4 】

また、骨格を構成するジエン重合体は、1 , 4 - シス構造を含むことが好ましく、該ジエン重合体のシス含量（1 , 4 - シス構造の含有量）は、1 0 質量%以上がより好ましく、

50

20質量%以上が更に好ましい。10質量%以上にすることで、良好な反発性が得られる。

【0045】

α 、 β -不飽和カルボニル基は特に限定されず、(メタ)アクリロイル基、 α 、 β -不飽和アミド基等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。なお、両末端の α 、 β -不飽和カルボニル基は、同一の基、異なる基のいずれでもよいが、同一の基が好ましい。

【0046】

ジエン重合体の両末端に α 、 β -不飽和カルボニル基の導入が可能な α 、 β -不飽和カルボニル基含有化合物としては、モノ又は多官能化合物を使用でき、具体的には、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、無水(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸ブロミド、ビニルイミダゾールケトン、1-(1-メチルビニル)イミダゾールケトン、2-イソシアナートエチルアクリレート等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸ブロミドが好ましい。

【0047】

両末端に α 、 β -不飽和カルボニル基を有するジエン重合体は、従来公知の製法で調製でき、例えば、 α 、 β -不飽和カルボニル基含有化合物との反応性を持つ官能基を両末端に有するジエン重合体と、当該化合物とを反応させる方法、等で得られる。具体的には、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法で(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸ブロミド等の α 、 β -不飽和カルボニル基含有化合物を反応させることにより調製される。

【0048】

ゴルフボール用樹脂組成物1におけるポリマーでは、炭素数2~18の不飽和カルボン酸系化合物が使用されるが、本明細書において、「不飽和カルボン酸系化合物」とは、分子内に、少なくとも1個の二重結合と、カルボキシル基又はその誘導体基(カルボン酸エステル基等)とを有する化合物である。不飽和カルボン酸系化合物の炭素数は、好ましくは3~8である。

【0049】

不飽和カルボン酸系化合物としては、不飽和カルボン酸、その誘導体(不飽和カルボン酸エステル等)等が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸(trans-2-ブテン酸)、イソクロトン酸(cis-2-ブテン酸)、ソルビン酸、シトラコン酸、メサコン酸；これらの誘導体(エステル等)が例示される。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、アクリル酸、メタクリル酸、これらの誘導体(t-ブチルアクリレート等のエステル等)が好ましい。

【0050】

特に、前記ジエン重合体と前記不飽和カルボン酸系化合物の反応性が高まり、柔軟性、流動性、反発性が顕著に改善されるという観点から、(1)前記ジエン重合体としてアクリロイル基を有するジエン重合体を使用し、かつ前記不飽和カルボン酸系化合物としてアクリル酸及び/又はその誘導体(アクリル酸エステル等)を使用して得られる樹脂組成物、(2)前記ジエン重合体としてメタクリロイル基を有するジエン重合体を使用し、かつ前記不飽和カルボン酸系化合物としてメタクリル酸及び/又はその誘導体(メタクリル酸エステル等)を使用して得られる樹脂組成物、が好ましい。

【0051】

ゴルフボール用樹脂組成物1におけるポリマーは、公知の方法を用い、前記ジエン重合体及び前記不飽和カルボン酸系化合物を反応(共重合)させ、得られた反応生成物中のカルボキシル基や、反応生成物から生成させた不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基、を中和することにより得られる。

【0052】

例えば、両末端にアクリレート基等の α 、 β -不飽和カルボニル基を有するポリブタジエン等のジエン重合体と、*t*-ブチルアクリレートとを所定割合で混合し、重合開始剤、触媒等の存在下で共重合させ、更に保護基の*t*-ブチル基を脱離することで、所定のカルボキシル基を有するブタジエン/アクリル酸コポリマーが得られ、次いで、カルボキシル基を無機金属化合物を用いて中和することにより、前記ポリマーを調製できる。なお、重合法として、リビングラジカル重合法が好ましく、その中でも、原子移動ラジカル重合法（ATRP）が特に好ましい。また、カルボキシル基の中和は、具体的には、前記反応生成物や、該反応生成物から不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を生成させた生成物を、溶融させ、溶融物に所定量の無機金属化合物を添加し、混練することで実施できる。

10

【0053】

無機化合物としては、カルボキシル基の中和可能な化合物を特に限定されることなく、使用され、例えば、Na、Mg、Ca、Zn等を含む化合物が挙げられる。なかでも、Na、Mg、Ca、Znを含む化合物が好ましく、この場合、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} の金属イオンにより中和される。

【0054】

前記ポリマー100質量%中、前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率は、8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。また、該含有率は、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

20

【0055】

前記ポリマーにおいて、前記ジエン重合体と前記不飽和カルボン酸系化合物の含有割合（ジエン重合体/不飽和カルボン酸系化合物（質量比））は、本発明の効果の観点から、 $1/1 \sim 1/0.087$ が好ましく、 $1/0.429 \sim 1/0.111$ がより好ましい。

【0056】

前記ポリマーのカルボキシル基の中和度は、20%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。また、300%以下が好ましく、200%以下がより好ましく、100%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

尚、本明細書において、カルボキシル基の中和度は、ポリマーが含有するカルボキシル基の総モル数に対する中和されているカルボキシル基のモル数の割合である。

30

【0057】

前記中和度は、原料仕込量から算出されるものであるが、例えば、前記ポリマーをテトラヒドロフランに熱時融解し、加熱状態で規定濃度の水酸化カリウムで滴定することにより求めたポリマー中の不飽和カルボン酸の未中和カルボキシル基（ $[\text{COOH}]$ ）のモル数と、金属分析によって算出した中和カルボキシル基（ $[\text{COOM}]$ ）のモル数から、下記式によって算出することも可能である。

中和度（モル%）= $[\text{COOM}] / ([\text{COOH}] + [\text{COOM}]) \times 100$

【0058】

金属分析としては、例えば、ナトリウムなどの1価金属については、日立製作所社製偏光ゼーマン原子吸光分光光度計180-80型などにより行うことができ、亜鉛などの2価金属については、例えば、セイコー電子工業社製シーケンシャル型ICP発光分光分析計SPS1100型を用いて行うことができる。

40

【0059】

前記ポリマー100質量%中の前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率と、前記カルボキシル基の中和度との積（質量%・%）は、160～4500が好ましく、300～3000がより好ましく、1200～1500が更に好ましい。前記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0060】

（第1のゴルフボール用樹脂組成物2）

50

第1のゴルフボール用樹脂組成物2は、両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数2～18の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含む。

【0061】

なお、「両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数2～18の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中の、該不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を中和して得られるゴルフボール用樹脂組成物」とは、前記不飽和カルボン酸系化合物が不飽和カルボン酸の場合、ジエン重合体と不飽和カルボン酸の反応生成物中に存在するカルボキシル基（不飽和カルボン酸単位中のカルボキシル基）を中和して得られるものである。また、前記不飽和カルボン酸系化合物が不飽和カルボン酸エステル等、不飽和カルボン酸誘導体の場合、ジエン重合体と不飽和カルボン酸誘導体の反応生成物中に存在する該不飽和カルボン酸誘導体単位から生成させたカルボキシル基、例えば、*t*-ブチルアクリレートの場合は、反応生成物中の*t*-ブチルアクリレート単位から*t*-ブチル基を脱離して生成させたカルボキシル基、を中和して得られるものである。

10

【0062】

両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、ジエンのポリマーであり、前記と同様のものである。

【0063】

両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、数平均分子量が500～10,000、より好ましくは1,000～5,000のものである。

20

【0064】

また、骨格を構成するジエン重合体は、1,4-シス構造を含むことが好ましく、該ジエン重合体のシス含量（1,4-シス構造の含有量）は、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。10質量%以上にすることで、良好な反発性が得られる。

【0065】

炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造は特に限定されず、第1～3級クロロアルカン構造、第1～3級ブromoアルカン構造、第1～3級ヨードアルカン構造等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、第3級ブromoアルカン構造が好ましい。なお、両末端のハロゲン化アルカン構造は、同一の構造、異なる構造のいずれでもよいが、同一の構造が好ましい。

30

【0066】

ジエン重合体の両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造の導入が可能なハロゲン化アルカン構造含有化合物としては、ブromoイソ酪酸ブromid、ブromoイソ酪酸、無水ブromoイソ酪酸、ブromoイソ酪酸イミダゾール、1-ブromo-3-クロロプロパン、2-クロロ-2-メチルエチルイソシアネート、クロロ（2-ブromo-2-メチルプロピル）ジメチルシラン等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、ブromoイソ酪酸ブromidが好ましい。

40

【0067】

両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体は、従来公知の製法で調製でき、例えば、ハロゲン化アルカン構造含有化合物との反応性を持つ官能基を両末端に有するジエン重合体と、当該化合物とを反応させる方法、等で得られる。具体的には、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法でブromoイソ酪酸ブromid等のハロゲン化アルカン構造含有化合物を反応させることにより調製される。

【0068】

このように調製された両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体は、ジエン重合体の両末端と、第1～3級クロロアルカン構造、第1～3級ブromoアルカン構造及び第1～3級ヨードアルカン構造からなる群より選択される少なくとも1

50

種とが、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、シリルエステル結合及びウレタン結合からなる群より選択される少なくとも１種を介して結合したものであることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

例えば、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法でブロモイソ酪酸ブロミド、ブロモイソ酪酸、無水ブロモイソ酪酸、又は、ブロモイソ酪酸イミダゾールを反応させることにより、エステル結合を介して第３級ブromoアルカン構造を結合させることができる。エステル結合を介してハロゲン化アルカン構造を結合させるには、ブロモイソ酪酸ブロミド、ブロモイソ酪酸、無水ブロモイソ酪酸、ブロモイソ酪酸イミダゾールの他に、クロロ酢酸、無水クロロ酢酸、クロロ酢酸クロリド、クロロ酢酸イミダゾール、ブromo酢酸、無水ブromo酢酸、ブromo酢酸ブロミド、ブromo酢酸イミダゾール、ヨード酢酸、無水ヨード酢酸、ヨード酢酸ヨージド、ヨード酢酸イミダゾール、クロロ - 1 - プロパン酸、無水クロロ - 1 - プロパン酸、クロロ - 1 - プロパン酸クロリド、クロロ - 1 - プロパン酸イミダゾール、クロロ - 2 - プロパン酸、無水クロロ - 2 - プロパン酸、クロロ - 2 - プロパン酸クロリド、クロロ - 2 - プロパン酸イミダゾール、ブromo - 1 - プロパン酸、無水ブromo - 1 - プロパン酸、ブromo - 1 - プロパン酸ブロミド、ブromo - 1 - プロパン酸イミダゾール、ブromo - 2 - プロパン酸、無水ブromo - 2 - プロパン酸、ブromo - 2 - プロパン酸ブロミド、ブromo - 2 - プロパン酸イミダゾール、ヨード - 1 - プロパン酸、無水ヨード - 1 - プロパン酸、ヨード - 1 - プロパン酸ヨージド、ヨード - 1 - プロパン酸イミダゾール、ヨード - 2 - プロパン酸、無水ヨード - 2 - プロパン酸、ヨード - 2 - プロパン酸ヨージドヨード - 2 - プロパン酸イミダゾール等を反応させてもよい。

【 0 0 7 0 】

また、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法で１ - ブromo - 3 - クロロプロパンを反応させることにより、エーテル結合を介して第１級クロロアルカン構造を結合させることができる。エーテル結合を介してハロゲン化アルカン構造を結合させるには、１ - ブromo - 3 - クロロプロパンの他に、ブromoクロロエタン、ブromoヨードエタン、１ - ブromo - 3 - ヨードプロパン、１ - ブromo - 4 - クロロブタン、１ - ブromo - 4 - ヨードブタン、１ - ブromo - 3 - クロロブタン、３ - ブromo - 1 - ヨードブタン等を反応させてもよい。

【 0 0 7 1 】

また、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法で２ - クロロ - 2 - メチルエチルイソシアネートを反応させることにより、ウレタン結合を介して第２級クロロアルカン構造を結合させることができる。ウレタン結合を介してハロゲン化アルカン構造を結合させるには、２ - クロロ - 2 - メチルエチルイソシアネートの他に、２ - クロロ - 2 , 2 - ジメチルエチルイソシアネート、２ - ブromo - 2 , 2 - ジメチルエチルイソシアネート、２ - ブromo - 2 - メチルエチルイソシアネート、２ - クロロエチルイソシアネート、２ - ブromoエチルイソシアネート等を反応させてもよい。

【 0 0 7 2 】

また、両末端に水酸基を有するジエン重合体に、公知の手法でクロロ (2 - ブromo - 2 - メチルプロピル) ジメチルシランを反応させることにより、シリルエステル結合を介して第３級ブromoアルカン構造を結合させることができる。シリルエステル結合を介してハロゲン化アルカン構造を結合させるには、クロロ (2 - ブromo - 2 - メチルプロピル) ジメチルシランの他に、クロロ (2 - クロロ - 2 - メチルプロピル) ジメチルシラン、クロロ (2 - クロロプロピル) ジメチルシラン、クロロ (2 - ブromoプロピル) ジメチルシラン、クロロ (2 - クロロエチル) ジメチルシラン、クロロ (2 - ブromoエチル) ジメチルシラン等を反応させてもよい。

【 0 0 7 3 】

ゴルフボール用樹脂組成物 2 におけるポリマーでは、炭素数 2 ~ 1 8 の不飽和カルボン酸系化合物が使用される。不飽和カルボン酸系化合物としては、例えば、前記と同様のものを好適に使用できる。

【 0 0 7 4 】

特に、前記ジエン重合体と前記不飽和カルボン酸系化合物の反応性が高まり、柔軟性、流動性、反発性が顕著に改善されるという観点から、(1) 前記ジエン重合体として両末端にエステル結合を介して第 3 級プロモプロパン構造を有するジエン重合体を使用し、かつ前記不飽和カルボン酸系化合物としてアクリル酸及び / 又はその誘導体 (アクリル酸エステル等) を使用して得られる樹脂組成物、(2) 前記ジエン重合体として両末端にエステル結合を介して第 3 級プロモプロパン構造を有するジエン重合体を使用し、かつ前記不飽和カルボン酸系化合物としてメタクリル酸及び / 又はその誘導体 (メタクリル酸エステル等) を使用して得られる樹脂組成物、が好ましい。

【 0 0 7 5 】

ゴルフボール用樹脂組成物 2 におけるポリマーは、公知の方法を用い、前記ジエン重合体及び前記不飽和カルボン酸系化合物を反応 (共重合) させ、得られた反応生成物中のカルボキシル基や、反応生成物から生成させた不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基、を中和することにより得られる。

【 0 0 7 6 】

例えば、両末端に炭素数 1 ~ 1 8 のハロゲン化アルカン構造を有するポリブタジエン等のジエン重合体と、*t* - ブチルアクリレートとを所定割合で混合し、重合開始剤、触媒等の存在下で共重合させ、更に保護基の *t* - ブチル基を脱離することで、所定のカルボキシル基を有するブタジエン / アクリル酸コポリマーが得られ、次いで、カルボキシル基を無機金属化合物を用いて中和することにより、前記ポリマーを調製できる。なお、重合法として、リビングラジカル重合法が好ましく、その中でも、原子移動ラジカル重合法 (A T R P) が特に好ましい。また、カルボキシル基の中和は、具体的には、前記反応生成物や、該反応生成物から不飽和カルボン酸系化合物由来のカルボキシル基を生成させた生成物を、溶解させ、溶解物に所定量の無機金属化合物を添加し、混練することで実施できる。なお、無機金属化合物としては、例えば、前記と同様のものを好適に使用できる。

【 0 0 7 7 】

また、前記の方法で所定のカルボキシル基を有するブタジエン / アクリル酸コポリマーを得た後、それぞれのコポリマーの縮合可能な縮合剤を用いて、各コポリマーを縮合して分子量を増加させ、次いで、カルボキシル基を無機金属化合物を用いて中和することにより、ポリマーを調製してもよい。

【 0 0 7 8 】

なお、ポリマーの構造としては特に限定されず、ジエン重合体のユニットと不飽和カルボン酸系化合物とがランダムに結合した構造、不飽和カルボン酸系化合物の重合体のユニット - ジエン重合体のユニット - 不飽和カルボン酸系化合物の重合体のユニットから形成されるトリブロックコポリマー構造、該トリブロックコポリマー構造の重合体同士を縮合させた構造、等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

前記ポリマー 1 0 0 質量 % 中、前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率は、8 質量 % 以上が好ましく、1 0 質量 % 以上がより好ましく、1 5 質量 % 以上が更に好ましい。また、該含有率は、5 0 質量 % 以下が好ましく、3 0 質量 % 以下がより好ましく、2 5 質量 % 以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【 0 0 8 0 】

前記ポリマーにおいて、前記ジエン重合体と前記不飽和カルボン酸系化合物の含有割合 (ジエン重合体 / 不飽和カルボン酸系化合物 (質量比)) は、本発明の効果の観点から、1 / 1 ~ 1 / 0 . 0 8 7 が好ましく、1 / 0 . 4 2 9 ~ 1 / 0 . 1 1 1 がより好ましい。

【 0 0 8 1 】

前記ポリマーのカルボキシル基の中和度は、2 0 % 以上が好ましく、5 0 % 以上がより好ましく、8 0 % 以上が更に好ましい。また、3 0 0 % 以下が好ましく、2 0 0 % 以下がより好ましく、1 0 0 % 以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【 0 0 8 2 】

前記ポリマー 1 0 0 質量 % 中の前記不飽和カルボン酸系化合物の含有率と、前記カルボキシル基の中和度との積 (質量 % ・ %) は、 1 6 0 ~ 4 5 0 0 が好ましく、 3 0 0 ~ 3 0 0 0 がより好ましく、 1 2 0 0 ~ 1 5 0 0 が更に好ましい。前記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【 0 0 8 3 】

(第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 3)

第 1 のゴルフボール用樹脂組成物 3 は、(無水) ジカルボン酸がグラフト (付加) され、1 , 4 - シス構造の含有量が 4 1 質量 % 以上であるジエン重合体の、(無水) ジカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含む。ここで、(無水) ジカルボン酸がグラフト (付加) されるジエン重合体の箇所は特に限定されず、主鎖 (ポリマー鎖) 、末端 (ポリマー鎖の末端) 、側鎖 (ポリマー鎖から分岐している鎖) 等、重合体のいずれの部位でも構わない。

10

【 0 0 8 4 】

(無水) ジカルボン酸がグラフトされ、1 , 4 - シス構造の含有量が 4 1 質量 % 以上であるジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、ジエンのポリマーであり、前記と同様のものである。

【 0 0 8 5 】

(無水) ジカルボン酸がグラフトされ、1 , 4 - シス構造の含有量が 4 1 質量 % 以上であるジエン重合体は、数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 、より好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 のものである。

20

【 0 0 8 6 】

また、骨格を構成するジエン重合体は、1 , 4 - シス構造を含むものであり、該ジエン重合体のシス含量 (1 , 4 - シス構造の含有量) は、4 1 質量 % 以上であり、好ましくは 6 0 質量 % 以上である。4 1 質量 % 以上にすることで、良好な反発性が得られる。

【 0 0 8 7 】

(無水) ジカルボン酸は特に限定されず、公知の無水ジカルボン酸やジカルボン酸を使用でき、例えば、(無水) コハク酸、(無水) マレイン酸、(無水) グルタル酸、(無水) アジピン酸等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、無水マレイン酸が好ましい。

30

【 0 0 8 8 】

ジエン重合体としては、(無水) コハク酸、(無水) マレイン酸、(無水) グルタル酸、及び (無水) アジピン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種の (無水) ジカルボン酸が、該ジエン重合体の主鎖及び / 又は末端に直接結合しているものが好ましい。なお、主鎖や末端に結合する (無水) ジカルボキシル基は、同一の基、異なる基のいずれでもよいが、同一の基が好ましい。

【 0 0 8 9 】

(無水) ジカルボン酸がグラフトされた前記ジエン重合体は、従来公知の製法で調製でき、例えば、1 , 4 - シス構造を有するジエン重合体に、(無水) マレイン酸等の (無水) ジカルボン酸を、公知の方法でグラフト付加させる方法、等で得られる。

40

【 0 0 9 0 】

特に、柔軟性、流動性、反発性が顕著に改善されるという観点から、主鎖 (ポリマー鎖) に無水マレイン酸が直接結合されたジエン重合体を使用することが好ましい。

【 0 0 9 1 】

ゴルフボール用樹脂組成物 3 は、公知の方法を用い、所定の 1 , 4 - シス構造量を有するジエン重合体に (無水) ジカルボン酸をグラフトさせ、得られた付加物中の (無水) ジカルボキシル基を中和することにより得られる。

【 0 0 9 2 】

例えば、1 , 4 - シス構造を有するジエン重合体を有機溶媒に溶解し、これに所定量の (無水) マレイン酸等の (無水) ジカルボン酸を加え、有機過酸化物、重合禁止剤の存在下

50

で加熱反応させることで、（無水）ジカルボキシル基を有するジエン重合体を得られ、次いで、（無水）ジカルボキシル基を無機金属化合物を用いて中和することにより、樹脂組成物を調製できる。なお、（無水）ジカルボキシル基の中和は、具体的には、前記（無水）ジカルボキシル基を有するジエン重合体を、溶融させ、溶融物に所定量の無機金属化合物を添加し、混練することで実施できる。なお、このとき、中和反応を促進するために少量の水を加えてもよい。なお、無機金属化合物としては、例えば、前記と同様のものを好適に使用できる。

このように、（無水）ジカルボン酸がグラフトされ、1,4-シス構造の含有量が41質量%以上である前記ジエン重合体の、（無水）ジカルボキシル基が、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンにより中和されることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

10

【0093】

前記ポリマー100質量%中、前記（無水）ジカルボン酸の含有率は、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましい。また、該含有率は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【0094】

前記ポリマーにおいて、前記ジエン重合体と前記（無水）ジカルボン酸の含有割合（ジエン重合体/（無水）ジカルボン酸（質量比））は、本発明の効果の観点から、 $1/0.041 \sim 1/0.176$ が好ましく、 $1/0.041 \sim 1/0.111$ がより好ましい。

20

【0095】

前記ポリマーの（無水）ジカルボキシル基の中和度は、20%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。また、300%以下が好ましく、200%以下がより好ましく、100%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

尚、前記（無水）ジカルボキシル基の中和度は、前記ポリマーが含有する（無水）ジカルボキシル基の総モル数に対する中和されている（無水）ジカルボキシル基のモル数の割合である。

【0096】

前記中和度は、原料仕込量から算出されるものであるが、例えば、前記ポリマーをテトラヒドロフランに熱時融解し、加熱状態で規定濃度の水酸化カリウムで滴定することにより求めたポリマー中の未中和（無水）ジカルボキシル基（ $[\text{COOCO}]$ 又は $[(\text{COOH})_2]$ ）のモル数と、金属分析によって算出した中和（無水）ジカルボキシル基（ $[(\text{COOM})_2]$ ）のモル数から、下記式によって算出することも可能である。

30

中和度（モル%）= $[(\text{COOM})_2] / ([\text{COOCO}] + [(\text{COOH})_2] + [(\text{COOM})_2]) \times 100$

なお、金属分析は、例えば、前記と同様の方法で実施可能である。

【0097】

前記ポリマー100質量%中の前記（無水）ジカルボン酸の含有率と、前記（無水）ジカルボキシル基の中和度との積（質量%・%）は、80～4500が好ましく、200～3000がより好ましく、400～1500が更に好ましい。前記範囲内であると、本発明の効果の効果を十分に発揮できる。

40

【0098】

（第1のゴルフボール用樹脂組成物4）

第1のゴルフボール用樹脂組成物4は、（無水）ジカルボン酸がグラフト（付加）されたジエン重合体（以降、グラフト化ジエン重合体ともいう。）とジオール化合物との反応生成物中の、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基を中和して得られるポリマーを含む。ここで、（無水）ジカルボン酸がグラフト（付加）されるジエン重合体の箇所は特に限定されず、主鎖（ポリマー鎖）、末端（ポリマー鎖の末端）、側鎖（ポリマー鎖から分岐している鎖）等、重合体のいずれの部位でも構わない。

50

【 0 0 9 9 】

(無水)ジカルボン酸がグラフトされたジエン重合体の骨格を構成するジエン重合体は、ジエンのポリマーであり、前記と同様のものである。

【 0 1 0 0 】

(無水)ジカルボン酸がグラフトされたジエン重合体は、数平均分子量が500～10,000、より好ましくは1,000～5,000のものである。

【 0 1 0 1 】

また、骨格を構成するジエン重合体は、1,4-シス構造を含むことが好ましく、該ジエン重合体のシス含量(1,4-シス構造の含有量)は、41質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましい。41質量%以上にすることで、更に良好な反発性が得られる。

10

【 0 1 0 2 】

(無水)ジカルボン酸は特に限定されず、公知の無水ジカルボン酸やジカルボン酸を使用でき、例えば、(無水)コハク酸、(無水)マレイン酸、(無水)グルタル酸、(無水)アジピン酸等が挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、無水マレイン酸が好ましい。

【 0 1 0 3 】

ジエン重合体としては、(無水)コハク酸、(無水)マレイン酸、(無水)グルタル酸、及び(無水)アジピン酸からなる群より選択される少なくとも1種の(無水)ジカルボン酸が、該ジエン重合体の主鎖及び/又は末端に直接結合しているものが好ましい。なお、主鎖や末端に結合する(無水)ジカルボキシ基は、同一の基、異なる基のいずれでもよいが、同一の基が好ましい。

20

【 0 1 0 4 】

(無水)ジカルボン酸がグラフトされた前記ジエン重合体は、前記と同様、従来公知の製法で調製でき、例えば、1,4-シス構造を有するジエン重合体に、(無水)マレイン酸等の(無水)ジカルボン酸を、公知の方法でグラフト付加させる方法、等で得られる。

【 0 1 0 5 】

特に、柔軟性、流動性、反発性が顕著に改善されるという観点から、主鎖(ポリマー鎖)に無水マレイン酸が直接結合されたジエン重合体を使用することが好ましい。

【 0 1 0 6 】

ゴルフボール用樹脂組成物4におけるポリマーでは、ジオール化合物が使用される。該ジオール化合物としては、1分子中に水酸基を2個有する化合物である限り特に制限されないが、最終的に得られるゴルフボール用樹脂組成物の流動性を良好に確保するため、という観点から、水酸基を2個有する炭素数2～20の炭化水素、水酸基を2個有し、エーテル結合を少なくとも1個有する炭素数2～20の炭化水素、水酸基を2個有し、カルボキシ基を1～3個有する炭素数2～20の炭化水素、及び水酸基を2個有する高分子系炭化水素からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、水酸基を2個有する炭素数2～20の炭化水素、水酸基を2個有し、エーテル結合を少なくとも1個有する炭素数2～20の炭化水素、及び水酸基を2個有し、カルボキシ基を1～3個有する炭素数2～20の炭化水素からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。ここで、ジオール化合物が水酸基を有する箇所は特に限定されず、末端(炭化水素鎖の末端)、側鎖(炭化水素鎖から分岐している鎖)等、炭化水素のいずれの部位でも構わない。

30

40

【 0 1 0 7 】

水酸基を2個有する炭素数2～20(好ましくは2～10、より好ましくは2～8、更に好ましくは4～6)の炭化水素は、飽和炭化水素であってもよいし、不飽和炭化水素であってもよい。また、直鎖状、分岐鎖状の鎖状であってもよいし、環状であってもよい(ただし、環状の炭化水素の場合には、炭素数3～20の炭化水素となる。)。なお、環状の

50

炭化水素には、芳香族炭化水素も含まれる（ただし、芳香族炭化水素の場合には、炭素数が6～20となる。）。該水酸基を2個有する炭素数2～20の炭化水素としては、具体的には、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、プロピレングリコール等の水酸基を2個有する飽和鎖状炭化水素；2-ペンテン-1,5-ジオール、1,4-ヘキサジエン-1,6-ジオール等の水酸基を2個有する不飽和鎖状炭化水素；クレゾール、ナフタレンジオール等の水酸基を2個有する芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0108】

水酸基を2個有し、エーテル結合を少なくとも1個有する炭素数2～20（好ましくは2～10、より好ましくは4～6）の炭化水素は、炭化水素鎖中にエーテル結合を少なくとも1個（好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個）有するものであるが、飽和炭化水素であってもよいし、不飽和炭化水素であってもよい。また、直鎖状、分岐鎖状の鎖状であってもよいし、環状であってもよい。なお、環状の炭化水素には、芳香族炭化水素も含まれる（ただし、芳香族炭化水素の場合には、炭素数が6～20となる。）。該水酸基を2個有し、エーテル結合を少なくとも1個有する炭素数2～20の炭化水素としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0109】

水酸基を2個有し、カルボキシル基を1～3個有する炭素数2～20（好ましくは2～10、より好ましくは4～6）の炭化水素は、カルボキシル基を1～3個（好ましくは、1個）有するものであるが、飽和炭化水素であってもよいし、不飽和炭化水素であってもよい。また、直鎖状、分岐鎖状の鎖状であってもよいし、環状であってもよい（ただし、環状の炭化水素の場合には、炭素数3～20の炭化水素となる。）。なお、環状の炭化水素には、芳香族炭化水素も含まれる（ただし、芳香族炭化水素の場合には、炭素数が6～20となる。）。ここで、前記炭化水素がカルボキシル基を有する箇所は特に限定されず、末端（炭化水素鎖の末端）、側鎖（炭化水素鎖から分岐している鎖）等、炭化水素のいずれの部位でも構わない。

【0110】

前記水酸基を2個有し、カルボキシル基を1～3個有する炭素数2～20の炭化水素としては、具体的には、ジメチロール酪酸、ジメチロールプロピオン酸などが挙げられる。

【0111】

水酸基を2個有する高分子系炭化水素は、炭化水素の高分子化合物であり、飽和炭化水素であってもよいし、不飽和炭化水素であってもよい。また、直鎖状、分岐鎖状の鎖状であってもよいし、環状構造を含んでいてもよい。

【0112】

前記高分子系炭化水素の分子量としては、グラフト化ジエン重合体の無水ジカルボン酸部位と水酸基との反応効率の観点から、重量平均分子量が、200～10,000であることが好ましい。より好ましくは500～2,000である。

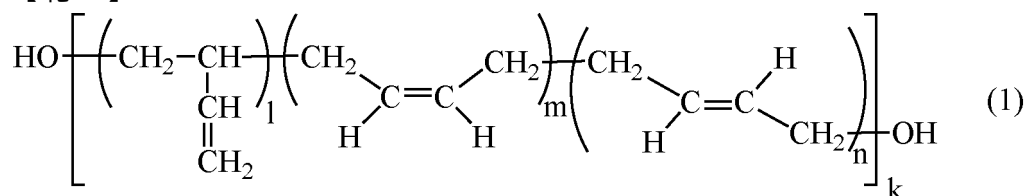
なお、高分子系炭化水素の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により測定できる。

【0113】

前記高分子系炭化水素としては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトンジオール、下記式（1）：

【0114】

【化1】



10

20

30

40

50

【0115】

(式中、 k 、 l 、 m 、及び n は、各繰り返し単位の繰り返し数を表す。)等で表されるポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

【0116】

なかでも、前記ジオール化合物としては、特に、柔軟性、流動性、反発性が顕著に改善されるという観点から、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチロール酪酸、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブタジエンジオール、及びポリカプロラクトンジオールからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジメチロール酪酸、ジメチロールプロピオン酸、及びトリエチレングリコールからなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましく、1,4-ブタンジオール、ジメチロール酪酸、及びジメチロールプロピオン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

10

【0117】

ゴルフボール用樹脂組成物4におけるポリマーは、公知の方法を用い、前記グラフト化ジエン重合体及び前記ジオール化合物を反応させ、得られた反応生成物中のカルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基を中和することにより得られる。ここで、反応生成物が(無水)ジカルボキシル基を有さない場合には、当該「得られた反応生成物中のカルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基」は、「得られた反応生成物中のカルボキシル基」を表し、当該表記は、ゴルフボール用樹脂組成物4におけるポリマーにおいて、反応生成物が必ずカルボキシル基と(無水)ジカルボキシル基とを有している、ということを表すものではない。

20

【0118】

例えば、前記ジエン重合体を有機溶媒に溶解し、これに所定量の(無水)マレイン酸等の(無水)ジカルボン酸を加え、有機過酸化物、重合禁止剤の存在下で加熱反応させることで、(無水)ジカルボキシル基を有するグラフト化ジエン重合体得られる。次いで、そこへ前記ジオール化合物を加えて加熱反応させることで、カルボキシル基、(無水)ジカルボキシル基を有する反応生成物得られる。なお、当該グラフト化ジエン重合体とジオール化合物との加熱反応の反応条件は適宜設定できるが、例えば、110~160で1~8時間両者を混練することで行うことができる。その後、得られた反応生成物中のカルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基を無機金属化合物を用いて中和することにより、前記ポリマーを調整できる。なお、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基の中和は、具体的には、前記反応生成物を、溶融させ、溶融物に所定量の無機金属化合物を添加し、混練することで実施できる。なお、無機金属化合物としては、例えば、前記と同様のものを好適に使用できる。

30

このように、前記グラフト化ジエン重合体と前記ジオール化合物との反応生成物中の、カルボキシル基及び(無水)ジカルボキシル基が、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンにより中和されることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

40

【0119】

前記グラフト化ジエン重合体100質量%中の、前記(無水)ジカルボン酸の含有率は、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましい。また、該含有率は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【0120】

前記グラフト化ジエン重合体において、前記ジエン重合体と前記(無水)ジカルボン酸の含有割合(ジエン重合体/(無水)ジカルボン酸(質量比))は、本発明の効果の観点から、1/0.041~1/0.176が好ましく、1/0.041~1/0.111がより好ましい。

50

【 0 1 2 1 】

前記ポリマーを合成する際の、前記グラフト化ジエン重合体と、前記ジオール化合物との仕込み比は、前記グラフト化ジエン重合体中の（無水）ジカルボキシル基に対して、前記ジオール化合物 0.20 ~ 0.70 モル当量であることが好ましく、0.25 ~ 0.60 モル当量であることがより好ましく、0.40 ~ 0.55 モル当量であることが更に好ましい。

【 0 1 2 2 】

前記グラフト化ジエン重合体と前記ジオール化合物とを反応させて得られる反応生成物中の、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の含有率は、4 ~ 50 質量%であることが好ましい。より好ましくは、4 ~ 20 質量%であり、更に好ましくは、4 ~ 10 質量%である。

10

なお、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の含有率は、次のようにして算出することができる。

カルボキシル基の含有率（質量%）= $\left(2 \times \left(\left[\text{グラフト化ジエン重合体中の（無水）ジカルボキシル基（モル）} \right] - \left[\text{ジオール化合物（モル）} \right] \right) + \left(\left[\text{ジオール化合物（モル）} \right] \times \left[\text{ジオール化合物の分子のカルボキシル基の個数} \right] \right) \times 60.05 / \left[\text{反応生成物の重量（g）} \right]$

* 1 （無水）ジカルボキシル基は、カルボキシル基 2 個と考えて含有率（質量%）を算出。

* 2 カルボキシル基は、酢酸（ CH_3COOH ）と同じ分子量とみなして含有率（質量%）を算出。

20

【 0 1 2 3 】

前記ポリマーにおける、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の中和度は、20 % 以上が好ましく、50 % 以上がより好ましく、80 % 以上が更に好ましい。また、300 % 以下が好ましく、200 % 以下がより好ましく、100 % 以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

なお、カルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基の中和度は、前記ポリマーが含有するカルボキシル基、（無水）ジカルボキシル基の総モル数に対する中和されているカルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基のモル数の割合である。

【 0 1 2 4 】

30

前記中和度は、原料仕込量から算出されるものであるが、例えば、前記ポリマーをテトラヒドロフランに熱時融解し、加熱状態で規定濃度の水酸化カリウムで滴定することにより求めたポリマー中の未中和カルボキシル基（ $[\text{COOH}]$ ）及び未中和（無水）ジカルボキシル基（ $[\text{COOCO}]$ 又は $[(\text{COOH})_2]$ ）のモル数と、金属分析によって算出した中和カルボキシル基（ $[\text{COOM}]$ ）及び中和（無水）ジカルボキシル基（ $[(\text{COOM})_2]$ ）のモル数から、下記式によって算出することも可能である。

中和度（モル%）= $\left([\text{COOM}] + [(\text{COOM})_2] \right) / \left([\text{COOH}] + [\text{COOCO}] + [(\text{COOH})_2] + [\text{COOM}] + [(\text{COOM})_2] \right) \times 100$

なお、金属分析は、例えば、前記と同様の方法で実施可能である。

【 0 1 2 5 】

40

〔第2のゴルフボール用樹脂組成物〕

第2の本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、（A）（無水）ジカルボン酸がグラフトされ、1,4 - シス構造の含有量が41 質量%以上であるジエン重合体と、（B）オレフィンと炭素数3 ~ 8の α , β - 不飽和カルボン酸との二元共重合体（b - 1）、オレフィンと炭素数3 ~ 8の α , β - 不飽和カルボン酸との二元共重合体の金属イオン中和物（b - 2）、オレフィンと炭素数3 ~ 8の α , β - 不飽和カルボン酸と α , β - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体（b - 3）、及び、オレフィンと炭素数3 ~ 8の α , β - 不飽和カルボン酸と α , β - 不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体の金属イオン中和物（b - 4）からなる群より選択される少なくとも1種とを含有する。

【 0 1 2 6 】

50

樹脂成分として、前記（Ｂ）成分に、更に（無水）ジカルボン酸がグラフトされ、１，４ - シス構造の含有量が４１質量％以上であるジエン重合体、例えば、所定の１，４ - シス構造量のポリブタジエン等の重合体の任意の箇所に、（無水）ジカルボン酸をグラフト（付加）させたジエン系重合体を配合することで、良好な柔軟性、流動性、反発性を得ることができる。

【０１２７】

（Ａ）成分の（無水）ジカルボン酸がグラフト（付加）され、１，４ - シス構造の含有量が４１質量％以上であるジエン重合体は、前記第１のゴルフボール用樹脂組成物３のジエン重合体と同様であるため、その詳細な説明を省略する。

【０１２８】

前記（Ａ）成分１００質量％中、前記（Ａ）の（無水）ジカルボン酸の含有率は、１質量％以上が好ましく、１３質量％以上がより好ましい。また、該含有率は、４５質量％以下が好ましく、４１質量％以下がより好ましい。なお、該含有率は、３質量％が特に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【０１２９】

前記（Ａ）成分の配合量は、（Ｂ）成分１００質量部に対し、１質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、１５質量部以上が更に好ましい。また、７０質量部以下が好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【０１３０】

前記（Ｂ）成分は特に限定されず、従来公知のものを使用でき、（ｂ - １）～（ｂ - ４）の少なくとも１種を含有していればよい。なかでも、（ｂ - ２）又は（ｂ - ４）を含有していることが好ましい。

【０１３１】

（Ｂ）成分のオレフィンとしては、炭素数２～８のオレフィンが好ましい。オレフィンとは、分子内に二重結合を１つもつ脂肪族不飽和炭化水素である。炭素数２～８のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンなどが挙げられる。なかでも、エチレン、プロピレンが好ましく、エチレンがより好ましい。オレフィンは、単独であるいは２つ以上を組み合わせ使用することができる。

【０１３２】

（Ｂ）成分の炭素数３～８の α ， β - 不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸（*trans* - ２ - ブテン酸）、イソクロトン酸（*cis* - ２ - ブテン酸）、ソルビン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸が好ましい。

【０１３３】

（Ｂ）成分の α ， β - 不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸（*trans* - ２ - ブテン酸）、イソクロトン酸（*cis* - ２ - ブテン酸）、ソルビン酸、シトラコン酸、メサコン酸などのメチル、エチル、プロピル、*n* - ブチル、イソブチルエステルなどが挙げられる。なかでも、柔軟性、流動性、反発性の点から、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましい。

【０１３４】

前記（Ｂ）成分１００質量％中、前記オレフィンの含有率は、３０質量％以上が好ましく、４７質量％以上がより好ましく、５５質量％以上が更に好ましい。また、該含有率は、９６質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましく、８５質量％以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【０１３５】

前記（Ｂ）成分１００質量％中、前記 α ， β - 不飽和カルボン酸の含有率は、４質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、８質量％以上が更に好ましい。また、該含有率は、５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

10

20

30

40

50

【0136】

前記(B)成分100質量%中、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの含有率は、0質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、10質量%以上が更に好ましい。また、該含有率は、40質量%以下が好ましく、32質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【0137】

前記(b-2)及び前記(b-4)では、共重合体中のカルボキシル基が無機金属化合物で中和されている。この場合、樹脂組成物には、(C)成分として、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及び Zn^{2+} からなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンが含有されていることが好ましい。

10

【0138】

前記(B)成分のカルボキシル基の中和度は、50%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。また、500%以下が好ましく、300%以下がより好ましく、150%以下が更に好ましい。上記範囲内に調整することで、良好な反発性が得られる。

【0139】

前記(B)成分100質量%中の前記 α 、 β -不飽和カルボン酸の含有率と、前記カルボキシル基の中和度との積(質量%・%)は、750~5500が好ましく、1000~3000がより好ましく、1200~2000が更に好ましい。前記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0140】

(B)成分の各重合体は、公知の方法で合成でき、市販品も使用可能である。

20

【0141】

第2の本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、例えば、(B)成分に所定量の(A)成分を添加し、混練することで得られる。

【0142】

(その他)

本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、更に、白色顔料(例えば、酸化チタン)、青色顔料などの顔料成分、重量調整剤、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤などを、ゴルフボールの性能を損なわない範囲で含有してもよい。また、本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、脂肪酸及び/又はその金属塩などを併用しても良い。

30

【0143】

前記白色顔料(例えば、酸化チタン)の含有量は、樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。該含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下である。0.5質量部以上とすることによって、得られるゴルフボール構成部材に隠蔽性を付与できる。また、10質量部を超えると、得られるゴルフボールの耐久性が低下する場合がある。

【0144】

本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、例えば、前記成分をドライブレンドすることにより得られる。また、ドライブレンドした混合物を、押出してペレット化してもよい。ドライブレンドには、例えば、ペレット状の原料を配合できる混合機を用いるのが好ましく、より好ましくはタンブラー型混合機を用いる。押出は、一軸押出機、二軸押出機、二軸一軸押出機など公知の押出機を使用することができる。

40

【0145】

本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、固体高分解能炭素核磁気共鳴法(NMR法)によって観測される ^{13}C 核のスピン-格子緩和時間(T₁)が、15秒以下が好ましく、12秒以下がより好ましく、10秒以下がより一層好ましく、8秒以下が更に好ましい。

【0146】

また、本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、動的粘弾性装置を用いて、加振周波数10Hz、温度12℃、測定ひずみ0.05%の条件で、引張モードで測定したときに、貯蔵

50

弾性率 E' (Pa) と損失弾性率 E'' (Pa) とが、下記式を満足することが好ましい。下記式を満足することにより、ゴルフボール用樹脂組成物が、高いレベルで軟質を維持しながらも反発性が高くなる。なお、下記式において $\log$ は常用対数である。

$$\log(E'/E''^2) = -6.55$$

【0147】

前記貯蔵弾性率 E' (Pa) が大きくなるほど、また、損失弾性率 E'' (Pa) が小さくなるほど反発性は高くなると考えられる。また、貯蔵弾性率 E' (Pa) が大きくなると、硬度も高くなる。上記式は、分子が貯蔵弾性率 E' の1乗であるのに対し、分母が損失弾性率 E'' の2乗となっていることから、貯蔵弾性率 E' を大きくして硬さを増すより、損失弾性率 E'' を小さくする方が、反発性に対する向上効果が大きいことを意味している。つまり、材料を硬くすることなく反発性を高めるには E'' を小さくし、変形時のエネルギーロスを小さくすることが必要と考えられるが、本発明では、前述のように分子運動性が高まることで応力に対してスムーズに変形させることが可能となるため、エネルギーロスが小さく、反発性が向上すると考えられる。

【0148】

前記 $\log(E'/E''^2)$ は、 -6.23 以上が好ましく、 -6.02 以上がより好ましく、 -5.89 以上が更に好ましい。また、前記 $\log(E'/E''^2)$ の上限は特に限定されないが、 -5.24 以下が好ましく、 -5.40 以下がより好ましい。前記 $\log(E'/E''^2)$ が -5.25 になると、反発係数が最大値である1に近づくからである。動的粘弾性の測定条件として、加振周波数：10 Hz、温度：12 の測定条件を採用しているのは、以下の理由に基づく。40 m/s での反発係数測定におけるゴルフボールと衝突棒（金属製円筒物）との接触時間は、500 μ 秒であり、これを一周期の変形と考えると、数1000 Hzの周波数の変形に対応する。一般的なアイオノマー樹脂の周波数・温度換算則から、温度：室温、加振周波数：数1000 Hzの測定条件で測定する動的粘弾性は、温度：12、加振周波数：10 Hzの測定条件で測定する動的粘弾性に相当する。

【0149】

本発明のゴルフボール用樹脂組成物のメルトフローレイト(190 $\times$ 2.16 kg)は、好ましくは1.0 g/10 min以上、より好ましくは1.5 g/10 min以上、更に好ましくは2.0 g/10 min以上である。該メルトフローレイトは、好ましくは100 g/10 min以下、より好ましくは80 g/10 min以下、更に好ましくは50 g/10 min以下である。上記範囲内であれば、ゴルフボール構成部材への成形性が良好である。

【0150】

前記ゴルフボール用樹脂組成物の反発弾性は、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上、更に好ましくは70%以上、特に好ましくは75%以上である。60%以上のゴルフボール用樹脂組成物を用いることにより、反発性（飛距離）に優れるゴルフボールが得られる。反発弾性は、ゴルフボール用樹脂組成物をシート状に成形して測定した反発弾性であり、後述する測定方法により測定する。

【0151】

前記ゴルフボール用樹脂組成物のスラブ硬度は、ショアD硬度で5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上が更に好ましい。該スラブ硬度（ショアD硬度）は、50以下が好ましく、30以下がより好ましく、25以下が更に好ましい。5以上のゴルフボール用樹脂組成物を用いることにより、反発性（飛距離）に優れるゴルフボールが得られる。一方、50以下のゴルフボール用樹脂組成物を用いることにより、耐久性に優れるゴルフボールが得られる。ここで、ゴルフボール用樹脂組成物のスラブ硬度とは、ゴルフボール用樹脂組成物をシート状に成形して測定した硬度であり、後述する測定方法により測定する。

【0152】

なお、前記において、単に「本発明のゴルフボール用樹脂組成物」と記載している場合、

本発明の第1及び第2のゴルフボール用樹脂組成物の全般に関する説明であることを意味している。

【0153】

〔ゴルフボール〕

本発明のゴルフボールは、前記ゴルフボール用樹脂組成物から形成された構成部材を有するものであれば、特に限定されない。例えば、ワンピースゴルフボール；単層コアと、前記単層コアを被覆するように配設されたカバーとを有するツーピースゴルフボール；センターと前記センターを被覆するように配設された単層の中間層とからなるコアと、前記コアを被覆するように配設されたカバーとを有するスリーピースゴルフボール；又は、センターと前記センターを被覆するように配設された一以上の中間層とからなるコアと、前記コアを被覆するように配設されたカバーとを有するマルチピースゴルフボール（前記スリーピースゴルフボールを含む）を構成するいずれかの構成部材が本発明のゴルフボール用樹脂組成物から形成されているゴルフボールを挙げることができる。これらの中でも、少なくとも一層以上のコアと前記コアを被覆するカバーとを有するゴルフボールであって、前記コアの少なくとも一層が、前記ゴルフボール用樹脂組成物から形成されている態様、又は、ワンピースゴルフボールのゴルフボール本体が前記ゴルフボール用樹脂組成物から形成されている態様が好ましい。特に、単層コアと、前記単層コアを被覆するように配設されたカバーとを有するツーピースゴルフボールであって、前記単層コアが前記ゴルフボール用樹脂組成物から形成されている態様、又は、センターと前記センターを被覆するように配設された一以上の中間層とからなるコアと、前記コアを被覆するように配設されたカバーとを有するマルチピースゴルフボールであって、前記センターが、前記ゴルフボール用樹脂組成物から形成されている態様が好ましい。

【0154】

以下、本発明のゴルフボールの一例を、コアと前記コアを被覆するように配設されたカバーとを有するツーピースゴルフボールであって、前記コアが、前述のゴルフボール用樹脂組成物から形成されている態様に基づいて詳述するが、本発明は斯かる態様に限定されない。

【0155】

前記コアは、例えば、前述のゴルフボール用樹脂組成物を射出成形することにより成形される。具体的には、1～100MPaの圧力で型締めした金型内に、160～260に加熱溶解したゴルフボール用樹脂組成物を1～100秒で注入し、30～300秒間冷却して型開きすることにより行うことが好ましい。

【0156】

前記コアの形状としては、球状であることが好ましい。コアの形状が球状でない場合には、カバーの厚みが不均一になり、その結果、部分的にカバー性能が低下する箇所が生じるおそれがある。

【0157】

前記コアの直径は、好ましくは39.00mm以上、より好ましくは39.25mm以上、更に好ましくは39.50mm以上である。該直径は、好ましくは42.37mm以下、より好ましくは42.22mm以下、更に好ましくは42.07mm以下である。39.00mm以上であれば、カバー層の厚みが厚くなり過ぎず、その結果、反発性が良好となる。一方、42.37mm以下であれば、カバー層が薄くなり過ぎず、カバーの保護機能が十分に発揮される。

【0158】

前記コアは、直径39.00～42.37mmの場合、初期荷重98Nを負荷した状態から終荷重1275Nを負荷したときまでの圧縮変形量（圧縮方向にコアが縮む量）が、好ましくは1.00mm以上、より好ましくは1.10mm以上である。該圧縮変形量は、好ましくは5.00mm以下、より好ましくは4.90mm以下、更に好ましくは4.80mm以下である。1.00mm以上であれば、打球感が良好となり、5.00mm以下であれば、反発性が良好となる。

【 0 1 5 9 】

前記コアの表面硬度は、ショアD硬度で20以上が好ましく、25以上がより好ましく、30以上が更に好ましい。該表面硬度（ショアD硬度）は、70以下が好ましく、69以下がより好ましい。20以上とすることにより、コアが軟らかくなり過ぎることがなく、良好な反発性が得られる。また、70以下とすることにより、コアが硬くなり過ぎず、良好な打球感が得られる。

【 0 1 6 0 】

前記コアの中心硬度は、ショアD硬度で5以上であることが好ましく、7以上がより好ましく、10以上が更に好ましい。5未満であると、軟らかくなりすぎて反発性が低下する場合がある。また、コアの中心硬度は、ショアD硬度で50以下であることが好ましく、48以下がより好ましく、46以下が更に好ましい。50を超えると、硬くなり過ぎて、打球感が低下する傾向がある。本発明において、コアの中心硬度とは、コアを2等分に切断して、その切断面の中心点についてスプリング式硬度計ショアD型で測定した硬度を意味する。

【 0 1 6 1 】

前記コアが、充填剤を含有することも好ましい。充填剤は、主として最終製品として得られるゴルフボールの密度を1.0～1.5の範囲に調整するための重量調整剤として配合されるものであり、必要に応じて配合すれば良い。前記充填剤としては、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、タングステン粉末、モリブデン粉末などの無機充填剤を挙げることができる。前記充填剤の配合量は、樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上である。該配合量は、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下である。0.5質量部未満では、重量調整が難しくなり、30質量部を超えると、樹脂成分の重量分率が小さくなり反発性が低下する傾向がある。

【 0 1 6 2 】

本発明のゴルフボールのカバーは、樹脂成分を含有するカバー用組成物から形成されることが好ましい。前記樹脂成分としては、例えば、アイオノマー樹脂、ポリエステル樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂若しくは2液硬化型ウレタン樹脂などのウレタン樹脂、ポリアミド樹脂などの各種樹脂が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

ゴルフボールのカバーに使用できるアイオノマー樹脂としては、三井・デュポンポリケミカル（株）から市販されている「ハイミラン（Himilan）（登録商標）（例えば、ハイミラン1555（Na）、ハイミラン1557（Zn）、ハイミラン1605（Na）、ハイミラン1706（Zn）、ハイミラン1707（Na）、ハイミランAM7311（Mg）、ハイミランAM7329（Zn）、ハイミランAM7327（Zn）、ハイミラン1855（Zn）、ハイミラン1856（Na）、ハイミランAM7331（Na）など）」、デュポン社から市販されている「サーリン（Surlyn）（登録商標）（例えば、サーリン8945（Na）、サーリン9945（Zn）、サーリン8140（Na）、サーリン8150（Na）、サーリン9120（Zn）、サーリン9150（Zn）、サーリン6910（Mg）、サーリン6120（Mg）、サーリン7930（Li）、サーリン7940（Li）、サーリンAD8546（Li）、サーリン6320（Mg）、サーリン8120（Na）、サーリン8320（Na）、サーリン9320（Zn）、サーリン9320W（Zn）など）」、エクソンモービル化学（株）から市販されている「アイオテック（Iotek）（登録商標）（例えば、アイオテック8000（Na）、アイオテック8030（Na）、アイオテック7010（Zn）、アイオテック7030（Zn）、アイオテック7510（Zn）、アイオテック7520（Zn）など）」などを使用することが好ましい。なお、商品名の後の括弧内に記載したNa、Zn、Mgなどは、中和金属イオンの種類を示している。これらのアイオノマー樹脂は、単独又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

また、アルケマ（株）から商品名「ペバックス（登録商標）（例えば、「ペバックス25

「３３」）」で市販されている熱可塑性ポリアミドエラストマー、東レ・デュポン（株）から商品名「ハイトレル（登録商標）（例えば、「ハイトレル３５４８」、「ハイトレル４０４７」）」で市販されている熱可塑性ポリエステルエラストマー、ＢＡＳＦジャパン（株）から商品名「エラストラン（登録商標）（例えば、「エラストランＸＮＹ９７Ａ」）」で市販されている熱可塑性ポリウレタンエラストマー、三菱化学（株）から商品名「ラバロン（登録商標）」で市販されている熱可塑性スチレンエラストマーなどを挙げることができる。前記樹脂成分は、単独であるいは２種以上を混合して使用してもよい。

【０１６４】

ゴルフボールのカバーを構成するカバー用組成物は、樹脂成分として、ポリウレタン樹脂（ポリウレタンエラストマーを含む）又はアイオノマー樹脂を含有することがより好ましい。カバー用組成物の樹脂成分中のポリウレタン樹脂又はアイオノマー樹脂の含有率は、５０質量％以上が好ましく、６０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が更に好ましい。

10

【０１６５】

カバー用組成物は、上述した樹脂成分のほか、白色顔料（例えば、酸化チタン）、青色顔料、赤色顔料などの顔料成分、酸化亜鉛、炭酸カルシウムや硫酸バリウムなどの重量調整剤、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料又は蛍光増白剤などを、カバーの性能を損なわない範囲で含有してもよい。

【０１６６】

白色顔料（例えば、酸化チタン）の含有量は、カバーを構成する樹脂成分１００質量部に対して、好ましくは０．５質量部以上、より好ましくは１質量部以上である。該含有量は、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは８質量部以下である。０．５質量部以上とすることによって、カバーに隠蔽性を付与できる。また、１０質量部超になると、得られるカバーの耐久性が低下する場合がある。

20

【０１６７】

本発明のゴルフボールのカバーを成形する方法としては、例えば、カバー用組成物から中空殻状のシェルを成形し、コアを複数のシェルで被覆して圧縮成形する圧縮成形法（好ましくは、カバー用組成物から中空殻状のハーフシェルを成形し、コアを２枚のハーフシェルで被覆して圧縮成形する方法）、あるいは、カバー用組成物をコア上に直接射出成形する射出成形法を挙げることができる。

30

【０１６８】

カバー用組成物を射出成形してカバーを成形する場合、あらかじめ押出して得られたペレット状のカバー用組成物を用いて射出成形しても良いし、あるいは、基材樹脂成分や顔料などのカバー用材料をドライブレンドして直接射出成形してもよい。カバー成形用上下金型としては、半球状キャビティを有し、ピンプル付きで、ピンブルの一部が進退可能なホールドピンを兼ねているものを使用することが好ましい。射出成形によるカバーの成形は、上記ホールドピンを突き出し、コアを投入してホールドさせた後、カバー用組成物を注入して、冷却することによりカバーを成形することができる。具体的には、９～１５ＭＰａの圧力で型締めした金型内に、２００～２５０に加熱したカバー用組成物を０．５～５秒で注入し、１０～６０秒間冷却して型開きすることにより行うことが好ましい。

40

【０１６９】

カバーを成形する際には、通常、表面にディンプルと呼ばれるくぼみが形成される。カバーに形成されるディンプルの総数は、２００～５００個が好ましい。２００個未満では、ディンプルの効果が得られにくい。また、５００個を超えると、個々のディンプルのサイズが小さくなり、ディンプルの効果が得られにくい。形成されるディンプルの形状（平面視形状）は、特に限定されるものではなく、円形；略三角形、略四角形、略五角形、略六角形などの多角形；その他不定形状；を単独で使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。

【０１７０】

カバーの厚みは、２．０ｍｍ以下が好ましく、１．６ｍｍ以下がより好ましく、１．２ｍ

50

m以下が更に好ましく、1.0 mm以下が特に好ましい。2.0 mm以下であれば、得られるゴルフボールの反発性や打球感がより良好となる。前記カバーの厚みは、0.1 mm以上が好ましく、0.2 mm以上がより好ましく、0.3 mm以上が更に好ましい。0.1 mm未満では、カバーの成形が困難になるおそれがあり、また、カバーの耐久性や耐摩耗性が低下する場合もある。

【0171】

カバーが成形されたゴルフボール本体は、金型から取り出し、必要に応じて、バリ取り、洗浄、サンドブラストなどの表面処理を行うことが好ましい。また、所望により、塗膜やマークを形成することもできる。塗膜の膜厚は、特に限定されないが、5 μ m以上が好ましく、7 μ m以上がより好ましい。該膜厚は、25 μ m以下が好ましく、18 μ m以下がより好ましい。5 μ m未満になると継続的な使用により塗膜が摩耗消失しやすくなり、25 μ mを超えるとディンプルの効果が低下してゴルフボールの飛行性能が低下する傾向がある。

10

【0172】

本発明のゴルフボールは、初期荷重98 Nを負荷した状態から終荷重1275 Nを負荷したときの圧縮変形量（圧縮方向に縮む量）が、2.0 mm以上であることが好ましく、2.2 mm以上がより好ましい。該圧縮変形量は、4.0 mm以下であることが好ましく、3.5 mm以下がより好ましい。2.0 mm以上のゴルフボールは、硬くなり過ぎず、打球感が良い。一方、4.0 mm以下にすることにより、反発性が高くなる。

【0173】

以上、本発明のゴルフボール用樹脂組成物をコアに用いる態様について説明したが、本発明のゴルフボール用樹脂組成物は、センター、中間層、あるいは、カバーにも用いることもできる。センターが本発明のゴルフボール用樹脂組成物から形成される場合、中間層を形成する材料としては、例えば、カバー材料として例示した樹脂成分を用いることができる。

20

【実施例】

【0174】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0175】

[評価方法]

(1) スラブ硬度（ショアD硬度）

ゴルフボール用樹脂組成物を用いて、熱プレス成形により、厚み約2 mmのシートを作製し、23℃で2週間保存した。このシートを、測定基板などの影響が出ないように、3枚以上重ねた状態で、ASTM-D2240に規定するスプリング式硬度計ショアD型を備えた高分子計器社製自動ゴム硬度計P1型を用いて測定した。

30

【0176】

(2) メルトフローレイト（MFR）（g/10min）

MFRは、フローテスター（島津製作所社製、島津フローテスターCFT-100C）を用いて、JIS-K7210に準じて測定した。なお、測定は、測定温度190℃、荷重2.16 kgの条件で行った。

40

【0177】

(3) 反発弾性（%）

ゴルフボール用樹脂組成物を用いて、熱プレス成形にて厚み約2 mmのシートを作製し、当該シートから直径28 mmの円形状に打抜いたものを6枚重ねることにより、厚さ約12 mm、直径28 mmの円柱状試験片を作製した。この試験片についてリュプケ式反発弾性試験（試験温湿度23℃、50 RH%）を行った。なお、試験片の作製及び試験方法は、JIS-K6255に準じて行った。

【0178】

(4) 圧縮変形量

50

球形体に初期荷重 98 N を負荷した状態から終荷重 1275 N を負荷したときまでの圧縮方向の変形量（圧縮方向に球形体が縮む量）を測定した。

【0179】

（5）反発係数

各球形体に 198.4 g の金属製円筒物を 40 m / 秒の速度で衝突させ、衝突前後の円筒物及びゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から各ゴルフボールの反発係数を算出した。測定は、各球形体について 12 個ずつ行って、その平均値を各球形体の反発係数とした。

【0180】

（6）打球感

アマチュアゴルファー（上級者）10 人により、ドライバーを用いた実打テストを行って、各人の打撃時のフィーリングを下記基準で評価させた。10 人の評価のうち、最も多い評価をそのゴルフボールの打球感とした。

評価基準

優：衝撃が少なくフィーリングが良い。

良：普通。

劣：衝撃が大きくフィーリングが悪い。

【0181】

（7）固体高分解能炭素核磁気共鳴法（NMR 法）によって観測される ^{13}C 核のスピン - 格子緩和時間（ T_1 ）の測定方法

装置：Bruker Avance 400

測定方法：Torchia 法による T_1 緩和時間測定

測定周波数：100.6256207 MHz

測定温度：室温

基準物質：アダマンタン

マジック角回転の回転数：5000 Hz

パルス幅：4.80 μsec

コンタクトタイム：2000 μsec

パルスの間隔：1 μsec 、100 msec、500 msec、1 sec、2 sec、3 sec、4 sec、6 sec、8 sec、10 sec、12 sec、15 sec、20 sec、40 sec、80 sec、120 sec

磁場強度：9.4 T

【0182】

（8）貯蔵弾性率 E' （Pa）及び損失弾性率 E'' （Pa）の測定

ゴルフボール用樹脂組成物の貯蔵弾性率 E' （Pa）及び損失弾性率 E'' （Pa）を以下の条件で測定した。

装置：ユービーエム社製の粘弾性測定装置 Rheogel-E4000

測定サンプル：ゴルフボール用樹脂組成物から、プレス成形により厚み 2 mm のシートを作製し、このシートから、幅 4 mm、クランプ間距離 20 mm になるように試料片を切り出した。

測定モード：引張

測定温度：12

加振周波数：10 Hz

測定ひずみ：0.05 %

【0183】

（BD/A A コポリマー（1-1）の作製）シス含量 20 %、酸含量 15 %

両末端に OH 基を有するポリブタジエン（シス含量：20 質量 %、出光興産株式会社製の R-45HT）に、公知の方法でアクリレート基を付与したポリブタジエン 85 質量部と、t-ブチルアクリレート 27 質量部とを混合し、これに α -プロモ酪酸エチル 0.005 質量部、塩化銅（II）/トリス[2-（ジエチルアミノ）エチル]アミン/2-エ

10

20

30

40

50

チルヘキサン酸スズ／アニソール＝１／５／１０／５００の混合溶液０．０１質量部を加え、７０℃で８時間加熱した。その後、トリフルオロ酢酸１０８質量部を加えて室温で１２時間撹拌して、得られた生成物を１０倍量のエタノールで洗浄し１００℃で１６時間以上乾燥することで、ＢＤ／ＡＡコポリマー（１－１）を作製した。

【０１８４】

（ＢＤ／ＡＡコポリマー（１－２）の作製）シス含量２０％、酸含量８％
前記アクリレート基を付与したポリブタジエンの配合量を９２質量部、ｔ－ブチルアクリレートの配合量を１４．２質量部に変更した以外は、コポリマー（１－１）の作製と同様にしてＢＤ／ＡＡコポリマー（１－２）を作製した。

【０１８５】

（ＢＤ／ＡＡコポリマー（１－３）の作製）シス含量２０％、酸含量５０％
前記アクリレート基を付与したポリブタジエンの配合量を５０質量部、ｔ－ブチルアクリレートの配合量を８９質量部に変更した以外は、コポリマー（１－１）の作製と同様にしてＢＤ／ＡＡコポリマー（１－３）を作製した。

【０１８６】

（ＢＤ／ＡＡコポリマー（１－４）の作製）シス含量１０％、酸含量１５％
両末端にＯＨ基を有するポリブタジエン（シス含量：２０質量％）を、両末端にＯＨ基を有するポリブタジエン（シス含量：１０質量％、日本曹達株式会社製のＧ－３０００）に変更した以外は、コポリマー（１－１）の作製と同様にしてＢＤ／ＡＡコポリマー（１－４）を作製した。

【０１８７】

〔球形体（コア）の作製（表１比較例１－２以外）〕
表１～６に示すように、配合材料をドライブレンドし、二軸混練型押出機によりミキシングして、ストランド状に冷水中に押し出した。押出されたストランドをペレタイザーにより切断してペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を調製した。押出条件は、スクリー径４５ｍｍ、スクリー回転数２００ｒｐｍ、スクリーＬ／Ｄ＝３５であり、配合物は、押出機のダイの位置で１６０～２３０℃に加熱された。得られたペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を２２０℃にて射出成形し、直径４０ｍｍの球形体（コア）を得た。

【０１８８】

〔球形体（コア）の作製（表１比較例１－２）〕
表１の比較例１－２に示す配合材料を混練ロールにより混練し、半球キャビティを有する上下金型内で１７０℃、２０分間加熱プレスすることにより直径４０ｍｍの球形体（コア）を得た。

【０１８９】

10

20

30

【表 1】

(既存材料との比較)

		実施例	比較例	
		1-1	1-1	1-2
配合	BD/AAコポリマー(1-1)	100.0	—	—
	ニクレルN1560	—	100.0	—
	ブタジエンゴム	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	5.1	—
	アクリル酸亜鉛	—	—	40.0
シス含量(質量%)		20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		15	15	—
物性	中和度(%)	100	100	—
	MFR(g/10min)	3.0	2.1	0.0
	ショアD硬度	24	53	25
	反発弾性(%)	70	59	65
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.56	-5.98	-5.75
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.5	6.8	4.7
	圧縮変形量	9.2	1.4	8.3
	反発係数	0.873	0.757	0.820
	打球感	優	劣	優

10

20

【表 2】

(不飽和カルボン酸系化合物の含有率)

		実施例		
		1-2	1-1	1-3
配 合	BD/AAコポリマー(1-1)	—	100.0	—
	BD/AAコポリマー(1-2)	100.0	—	—
	BD/AAコポリマー(1-3)	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	2.7	5.1	16.9
シス含量(質量%)		20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		8	15	50
物 性	中和度(%)	100	100	100
	MFR(g/10min)	2.1	3.0	1.7
	ショアD硬度	23	24	28
	反発弾性(%)	66	70	65
	Log(E' / E'' ²)	-5.71	-5.56	-5.75
	T ₁ 緩和時間(秒)	4.5	3.5	4.7
	圧縮変形量	10.2	9.2	6.4
	反発係数	0.830	0.873	0.820
	打球感	優	優	優

10

20

【表 3】

(シス含量)

		実施例		
		1-1	1-4	1-5
配 合	BD/AAコポリマー(1-1)	100.0	50.0	—
	BD/AAコポリマー(1-4)	—	50.0	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	5.1	5.1
シス含量(質量%)		20	15	10
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		15	15	15
物 性	中和度(%)	100	100	100
	MFR(g/10min)	3.0	2.1	1.9
	ショアD硬度	24	25	27
	反発弾性(%)	70	67	64
	Log(E' / E'' ²)	-5.56	-5.67	-5.79
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.5	4.2	5.0
	圧縮変形量	9.2	8.3	6.9
	反発係数	0.873	0.841	0.809
	打球感	優	優	優

30

40

【表 4】

(無機金属化合物種)

		実施例			
		1-1	1-6	1-7	1-8
配合	BD/AAコポリマー(1-1)	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	—	—	—
	水酸化ナトリウム	—	7.1	—	—
	酸化亜鉛	—	—	7.1	—
	水酸化カルシウム	—	—	—	6.5
シス含量(質量%)		20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率(質量%)		15	15	15	15
物性	中和度(%)	100	100	100	100
	MFR(g/10min)	3.0	2.2	2.0	2.2
	ショアD硬度	24	24	25	26
	反発弾性(%)	70	68	65	64
	Log(E'/E'' ²)	-5.56	-5.64	-5.75	-5.79
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.5	3.9	4.7	5.0
	圧縮変形量	9.2	9.2	8.3	7.6
	反発係数	0.873	0.851	0.820	0.809
	打球感	優	優	優	優

10

20

【表 5】

(中和度)

		実施例					
		1-9	1-10	1-11	1-1	1-12	1-13
配合	BD/AAコポリマー(1-1)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	1.0	2.5	4.1	5.1	10.2	15.2
シス含量(質量%)		20	20	20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率(質量%)		15	15	15	15	15	15
物性	中和度(%)	20	50	80	100	200	300
	MFR(g/10min)	17.0	11.0	3.3	3.0	1.5	1.3
	ショアD硬度	19	21	24	24	26	28
	反発弾性(%)	63	65	69	70	69	67
	Log(E'/E'' ²)	-5.83	-5.75	-5.60	-5.56	-5.60	-5.67
	T ₁ 緩和時間(秒)	5.4	4.7	3.7	3.5	3.7	4.2
	圧縮変形量	16.0	12.6	9.2	9.2	7.6	6.4
	反発係数	0.799	0.820	0.862	0.873	0.862	0.841
	打球感	優	優	優	優	優	優

30

40

【表 6】

(不飽和カルボン酸系化合物の含有率と中和度の積)

		実施例					
		1-14	1-15	1-11	1-1	1-12	1-13
配合	BD/AAコポリマー(1-1)	—	—	100.0	100.0	100.0	100.0
	BD/AAコポリマー(1-2)	100.0	100.0	—	—	—	—
	水酸化マグネシウム	0.5	1.4	4.1	5.1	10.2	15.2
シス含量(質量%)		20	20	20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率(質量%)		8	8	15	15	15	15
物性	中和度(%)	20	50	80	100	200	300
	不飽和カルボン酸系化合物の含有率と中和度の積	160	400	1200	1500	3000	4500
	MFR(g/10min)	5.5	4.5	3.3	3.0	1.5	1.3
	ショアD硬度	20	23	24	24	26	28
	反発弾性(%)	63	65	69	70	69	67
	Log(E'/E'' ²)	-5.83	-5.75	-5.60	-5.56	-5.60	-5.67
	T ₁ 緩和時間(秒)	5.4	4.7	3.7	3.5	3.7	4.2
	圧縮変形量	14.2	10.2	9.2	9.2	7.6	6.4
	反発係数	0.799	0.820	0.862	0.873	0.862	0.841
	打球感	優	優	優	優	優	優

【0190】

BD/AAコポリマー(1-1)～(1-4)の他に、表1～6で使用した原料は、以下のとおりである。

ニクレルン1560：三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含有量：15質量%)

ブタジエンゴム：J S R株式会社製のBR730(シス含量：95質量%)

水酸化マグネシウム：和光純薬工業社製

水酸化ナトリウム：和光純薬工業社製

酸化亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

水酸化カルシウム：東京化成工業社製

水酸化リチウム：東京化成工業社製

水酸化カリウム：和光純薬工業社製

水酸化銅：シグマ・アルドリッチ社製

塩化鉄(III)：シグマ・アルドリッチ社製

アクリル酸亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

【0191】

表1～6の結果から、両末端に α 、 β -不飽和カルボニル基を有するジエン重合体と炭素数2～18の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中に存在するカルボキシル基を中和して作製した実施例の樹脂組成物は、比較例の既存材料に比べて、柔軟性、流動性、及び反発性が改善された。また、不飽和カルボン酸系化合物量、シス含量、無機金属化合物種、中和度等を調整することで、性能の調整も可能であった。

【0192】

(BD/AAコポリマー(2-1)の作製)シス含量20%、酸含量15%

両末端にOH基を有するポリブタジエン(シス含量：20質量%、出光興産株式会社製のR-45HT)に、公知の方法でプロモイソ酪酸プロミドを反応させたポリブタジエン8

5 質量部と、t - ブチルアクリレート 27 質量部とを混合し、これにアニソール 200 質量部、N, N, N', N', N' - ペンタメチルジエチレントリアミン 2.3 質量部、臭化銅 (I) 2.3 質量部、臭化銅 (II) 0.2 質量部を加え、60 で 18 時間加熱した。得られたポリマーを再沈殿により精製した後、テトラヒドロフラン 200 質量部、トリメチルシリルアジド 37 質量部、フッ化カリウム 20 質量部、テトラフルオロアンモニウムフロリド 2 質量部を加え、室温で 24 時間撹拌した。得られたポリマー溶液をシリカゲルショートカラムに通して濃縮した後、テトラヒドロフラン 400 質量部、ジブロパルギルエーテル 4 質量部、臭化銅 (I) 10 質量部、N, N, N', N', N' - ペンタメチルジエチレントリアミン 5 質量部を加え、室温で 24 時間撹拌した。得られたポリマー溶液をシリカゲルショートカラムに通して濃縮した後、塩化メチレン 400 質量部、トリフルオロ酢酸 50 質量部を加えて室温で 12 時間撹拌して、得られた生成物を 10 倍量のエタノールで洗浄し 100 で 16 時間以上乾燥することで、BD / AA コポリマー (2 - 1) を作製した。

10

【0193】

(BD / AA コポリマー (2 - 2) の作製) シス含量 20 %、酸含量 8 %
前記プロモイソ酪酸プロミドを反応させたポリブタジエンの配合量を 92 質量部、t - ブチルアクリレートの配合量を 14.2 質量部に変更した以外は、コポリマー (2 - 1) の作製と同様にして BD / AA コポリマー (2 - 2) を作製した。

【0194】

(BD / AA コポリマー (2 - 3) の作製) シス含量 20 %、酸含量 50 %
前記プロモイソ酪酸プロミドを反応させたポリブタジエンの配合量を 50 質量部、t - ブチルアクリレートの配合量を 89 質量部に変更した以外は、コポリマー (2 - 1) の作製と同様にして BD / AA コポリマー (2 - 3) を作製した。

20

【0195】

(BD / AA コポリマー (2 - 4) の作製) シス含量 10 %、酸含量 15 %
両末端に OH 基を有するポリブタジエン (シス含量 : 20 質量 %) を、両末端に OH 基を有するポリブタジエン (シス含量 : 10 質量 %、日本曹達株式会社製の G - 3000) に変更した以外は、コポリマー (2 - 1) の作製と同様にして BD / AA コポリマー (2 - 4) を作製した。

【0196】

[球形体 (コア) の作製 (表 7 比較例 2 - 2 以外)]
表 7 ~ 12 に示すように、配合材料をドライブレンドし、二軸混練型押出機によりミキシングして、ストランド状に冷水中に押し出した。押出されたストランドをペレタイザーにより切断してペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を調製した。押出条件は、スクリー径 45 mm、スクリー回転数 200 rpm、スクリー L / D = 35 であり、配合物は、押出機のダイの位置で 160 ~ 230 に加熱された。得られたペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を 220 にて射出成形し、直径 40 mm の球形体 (コア) を得た。

30

【0197】

[球形体 (コア) の作製 (表 7 比較例 2 - 2)]
表 7 の比較例 2 - 2 に示す配合材料を混練ロールにより混練し、半球キャビティを有する上下金型内で 170、20 分間加熱プレスすることにより直径 40 mm の球形体 (コア) を得た。

40

【0198】

【表 7】

(既存材料との比較)

		実施例	比較例	
		2-1	2-1	2-2
配合	BD/AAコポリマー(2-1)	100.0	—	—
	ニッケルN1560	—	100.0	—
	ブタジエンゴム	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	5.1	—
	アクリル酸亜鉛	—	—	30.0
シス含量(質量%)		20	0	95
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		15	15	—
物性	中和度(%)	100	100	—
	MFR(g/10min)	7.0	2.1	0.0
	ショアD硬度	24	53	25
	反発弾性(%)	69	59	61
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.60	-5.98	-5.90
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.7	6.8	6.1
	圧縮変形量	9.2	1.4	8.3
	反発係数	0.862	0.757	0.778
	打球感	優	劣	優

10

20

【表 8】

(不飽和カルボン酸系化合物の含有率)

		実施例		
		2-2	2-1	2-3
配 合	BD/AAコポリマー(2-1)	—	100.0	—
	BD/AAコポリマー(2-2)	100.0	—	—
	BD/AAコポリマー(2-3)	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	2.7	5.1	16.9
シス含量(質量%)		20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		8	15	50
物 性	中和度(%)	100	100	100
	MFR(g/10min)	7.8	7.0	6.0
	ショアD硬度	23	24	28
	反発弾性(%)	64	69	67
	Log(E'/E'' ²)	-5.79	-5.60	-5.67
	T ₁ 緩和時間(秒)	5.0	3.7	4.2
	圧縮変形量	10.2	9.2	6.4
	反発係数	0.809	0.862	0.841
	打球感	優	優	優

10

20

【表 9】

(シス含量)

		実施例		
		2-1	2-4	2-5
配 合	BD/AAコポリマー(2-1)	100.0	50.0	—
	BD/AAコポリマー(2-4)	—	50.0	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	5.1	5.1
シス含量(質量%)		20	15	10
不飽和カルボン酸系化合物 の含有率(質量%)		15	15	15
物 性	中和度(%)	100	100	100
	MFR(g/10min)	7.0	6.2	5.3
	ショアD硬度	24	25	27
	反発弾性(%)	69	64	60
	Log(E'/E'' ²)	-5.60	-5.79	-5.94
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.7	5.0	6.4
	圧縮変形量	9.2	8.3	6.9
	反発係数	0.862	0.809	0.767
	打球感	優	優	優

30

40

【表 1 0】

(無機金属化合物種)

		実施例			
		2-1	2-6	2-7	2-8
配合	BD/AAコポリマー(2-1)	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	5.1	—	—	—
	水酸化ナトリウム	—	7.1	—	—
	酸化亜鉛	—	—	7.1	—
	水酸化カルシウム	—	—	—	6.5
シス含量 (質量%)		20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率 (質量%)		15	15	15	15
物性	中和度 (%)	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	7.0	6.1	5.0	5.7
	ショアD硬度	24	24	25	26
	反発弾性 (%)	69	67	61	61
	Log(E' / E'' ²)	-5.60	-5.67	-5.90	-5.90
	T ₁ 緩和時間 (秒)	3.7	4.2	6.1	6.1
	圧縮変形量	9.2	9.2	8.3	7.6
	反発係数	0.862	0.841	0.778	0.778
打球感		優	優	優	優

10

20

【表 1 1】

(中和度)

		実施例					
		2-9	2-10	2-11	2-1	2-12	2-13
配合	BD/AAコポリマー(2-1)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	1.0	2.5	4.1	5.1	10.2	15.2
シス含量 (質量%)		20	20	20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率 (質量%)		15	15	15	15	15	15
物性	中和度 (%)	20	50	80	100	200	300
	MFR (g/10min)	22.0	13.0	4.2	7.0	3.3	1.8
	ショアD硬度	18	22	25	24	26	29
	反発弾性 (%)	62	64	68	69	68	66
	Log(E' / E'' ²)	-5.86	-5.79	-5.64	-5.60	-5.64	-5.71
	T ₁ 緩和時間 (秒)	5.7	5.0	3.9	3.7	3.9	4.5
	圧縮変形量	18.3	11.3	8.3	9.2	7.6	5.9
	反発係数	0.788	0.809	0.851	0.862	0.851	0.830
打球感		優	優	優	優	優	優

30

40

【表 1 2】

(不飽和カルボン酸系化合物の含有率と中和度の積)

		実施例					
		2-14	2-15	2-11	2-1	2-12	2-13
配合	BD/AAコポリマー(2-1)	—	—	100.0	100.0	100.0	100.0
	BD/AAコポリマー(2-2)	100.0	100.0	—	—	—	—
	水酸化マグネシウム	0.5	1.4	4.1	5.1	10.2	15.2
シス含量 (質量%)		20	20	20	20	20	20
不飽和カルボン酸系化合物の含有率 (質量%)		8	8	15	15	15	15
物性	中和度 (%)	20	50	80	100	200	300
	不飽和カルボン酸系化合物の含有率と中和度の積	160	400	1200	1500	3000	4500
	MFR (g/10min)	14.0	10.2	8.7	7.0	5.9	4.5
	ショアD硬度	20	23	24	24	26	28
	反発弾性 (%)	60	65	67	69	68	66
	Log(E'/E'' ²)	-5.94	-5.75	-5.67	-5.60	-5.64	-5.71
	T ₁ 緩和時間 (秒)	6.4	4.7	4.2	3.7	3.9	4.5
	圧縮変形量	14.2	10.2	9.2	9.2	7.6	6.4
	反発係数	0.767	0.820	0.841	0.862	0.851	0.830
	打球感	優	優	優	優	優	優

【 0 1 9 9 】

BD/AAコポリマー(2-1)～(2-4)の他に、表7～12で使用した原料は、以下のとおりである。

ニクレルン1560：三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含有量：15質量%)

ブタジエンゴム：J S R株式会社製のBR730(シス含量：95質量%)

水酸化マグネシウム：和光純薬工業社製

水酸化ナトリウム：和光純薬工業社製

酸化亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

水酸化カルシウム：東京化成工業社製

水酸化カリウム：和光純薬工業社製

アクリル酸亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

【 0 2 0 0 】

表7～12の結果から、両末端に炭素数1～18のハロゲン化アルカン構造を有するジエン重合体と炭素数2～18の不飽和カルボン酸系化合物との反応生成物中に存在するカルボキシル基を中和して作製した実施例の樹脂組成物は、比較例の既存材料に比べて、柔軟性、流動性、及び反発性が改善された。また、不飽和カルボン酸系化合物量、シス含量、無機金属化合物種、中和度等を調整することで、性能の調整も可能であった。

【 0 2 0 1 】

[球形体(コア)の作製(表13比較例3-2以外)]

表13～18に示すように、配合材料をドライブレンドし、二軸混練型押出機によりミキシングして、ストランド状に冷水中に押し出した。押し出されたストランドをペレタイザーにより切断してペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を調製した。押し出条件は、スクリュー径45mm、スクリュー回転数200rpm、スクリューL/D=35であり、配合物は、押出機のダイの位置で160～230に加熱された。得られたペレット状のゴル

フボール用樹脂組成物を220℃にて射出成形し、直径40mmの球形体（コア）を得た。

【0202】

[球形体（コア）の作製（表13比較例3-2）]

表13の比較例3-2に示す配合材料を混練ロールにより混練し、半球キャビティを有する上下金型内で170℃、20分間加熱プレスすることにより直径40mmの球形体（コア）を得た。

【0203】

【表13】

（既存材料との比較）

		実施例	比較例		
		3-1	3-1	3-2	3-3
配合	POLYVEST EP MA120 （シス75%, 4%変性品）	100.0	—	—	—
	ニユクレルN1560	—	100.0	—	—
	ブタジエンゴム	—	—	100.0	—
	TP049を無水マレイン酸変性したもの （トランス87%, 4%変性品）	—	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	2.4	5.1	—	2.4
	アクリル酸亜鉛	—	—	30.0	—
	蒸留水	2.0	—	—	2.0
シス含量（質量%）		75	0	95	11
無水ジカルボン酸の含有率（質量%） （比較例3-1は、不飽和カルボン酸系化合物 の含有率（質量%））		4	15	—	4
物性	中和度（%）	100	100	—	100
	MFR (g/10min)	6.0	2.1	0.0	0.5
	ショアD硬度	26	53	25	51
	反発弾性（%）	82	59	61	58
	Log(E'／E'' ²)	-5.10	-5.98	-5.90	-6.02
	T ₁ 緩和時間（秒）	1.7	6.8	6.1	7.3
	圧縮変形量	7.6	1.4	8.3	1.5
	反発係数	0.929	0.757	0.778	0.746
打球感		優	劣	優	劣

10

20

30

40

【表 1 4】

(無水ジカルボン酸の含有率)

		実施例				
		3-2	3-1	3-3	3-4	3-5
	POLYVEST EP MA120 (2%変性品)	100.0	—	—	—	—
	POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	—	100.0	—	—	—
	POLYVEST EP MA120 (7.5%変性品)	—	—	100.0	—	—
	POLYVEST EP MA120 (15%変性品)	—	—	—	100.0	—
	POLYVEST EP MA120 (30%変性品)	—	—	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	1.2	2.4	4.5	9.0	18.0
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75	75
無水ジカルボン酸の含有率 (質量%)		2	4	7.5	15	30
物性	中和度 (%)	100	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	7.0	6.0	5.8	3.2	1.5
	ショアD硬度	23	26	27	32	41
	反発弾性 (%)	68	82	82	75	69
	Log(E' / E'' ²)	-5.64	-5.10	-5.10	-5.37	-5.60
	T ₁ 緩和時間 (秒)	3.9	1.7	1.7	2.6	3.7
	圧縮変形量	10.2	7.6	6.9	4.6	2.6
	反発係数	0.781	0.929	0.929	0.855	0.792
	打球感	優	優	優	優	優

10

20

【表 15】

(シス含量)

		実施例		比較例	
		3-6	3-1	3-3	3-4
配合	POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	50.0	—	—	—
	RICON131MA5(4%変性品)	50.0	100.0	—	—
	RICON156MA17(15%変性品)	—	—	—	100.0
	TP049を無水マレイン酸変性したもの (トランス87%, 4%変性品)	—	—	100.0	—
	水酸化マグネシウム	2.4	2.4	2.4	9.0
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		55	75	11	15
無水ジカルボン酸の含有率 (質量%)		4	4	4	15
物性	中和度 (%)	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	5.5	6.0	0.5	1.3
	ショアD硬度	30	26	51	44
	反発弾性 (%)	73	82	58	52
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.45	-5.10	-6.02	-6.24
	T ₁ 緩和時間 (秒)	2.9	1.7	7.3	10.5
	圧縮変形量	5.4	7.6	1.5	2.2
	反発係数	0.834	0.929	0.746	0.613
	打球感	優	優	劣	劣

10

20

【表 1 6】

(無機金属化合物種)

		実施例			
		3-1	3-7	3-8	3-9
配合	POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	2.4	—	—	—
	水酸化ナトリウム	—	3.3	—	—
	酸化亜鉛	—	—	3.4	—
	水酸化カルシウム	—	—	—	3.0
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75
無水ジカルボン酸の含有率 (質量%)		4	4	4	4
物性	中和度 (%)	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	6.0	5.5	4.8	3.6
	ショアD硬度	26	26	29	34
	反発弾性 (%)	82	80	73	71
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.10	-5.18	-5.45	-5.52
	T ₁ 緩和時間 (秒)	1.7	1.9	2.9	3.3
	圧縮変形量	7.6	7.6	5.9	4.0
	反発係数	0.929	0.908	0.834	0.813
打球感		優	優	優	優

【表 1 7】

(中和度)

		実施例					
		3-10	3-11	3-12	3-1	3-13	3-14
配合	POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	水酸化マグネシウム	0.5	1.2	1.9	2.4	4.8	7.2
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75	75	75
無水ジカルボン酸の含有率 (質量%)		4	4	4	4	4	4
物性	中和度 (%)	20	50	80	100	200	300
	MFR (g/10min)	17.0	11.0	3.3	6.0	1.5	1.3
	ショアD硬度	20	23	26	26	29	35
	反発弾性 (%)	67	75	81	82	82	71
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.67	-5.37	-5.14	-5.10	-5.10	-5.52
	T緩和時間 (秒)	4.2	2.6	1.8	1.7	1.7	3.3
	圧縮変形量	14.2	10.2	7.6	7.6	5.9	3.7
	反発係数	0.771	0.855	0.918	0.929	0.929	0.813
打球感		優	優	優	優	優	優

【表 18】

(無水ジカルボン酸の含有率と中和度の積)

		実施例					
		3-10	3-11	3-1	3-3	3-15	3-16
配合	POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	100.0	100.0	—	—	—
	POLYVEST EP MA120 (7.5%変性品)	—	—	—	100.0	100.0	—
	POLYVEST EP MA120 (15%変性品)	—	—	—	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	0.5	1.2	2.4	4.5	9.0	27.0
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75	75	75
無水ジカルボン酸の含有率 (質量%)		4	4	4	7.5	7.5	15
物性	中和度 (%)	20	50	100	100	200	300
	無水ジカルボン酸 の含有率と中和度の積	80	200	400	750	1500	4500
	MFR (g/10min)	17.0	11.0	6.0	5.8	5.4	2.9
	ショアD硬度	20	23	26	27	30	36
	反発弾性 (%)	67	75	82	82	79	70
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.67	-5.37	-5.10	-5.10	-5.22	-5.56
	T ₁ 緩和時間 (秒)	4.2	2.6	1.7	1.7	2.0	3.5
	圧縮変形量	14.2	10.2	7.6	6.9	5.4	3.5
	反発係数	0.771	0.855	0.929	0.929	0.897	0.803
	打球感	優	優	優	優	優	優

【0204】

表 13 ~ 18 で使用した原料は、以下のとおりである。

POLYVEST EP MA120 : エポニックスジャパン株式会社製、無水マレイン酸変性ポリブタジエン (シス含量 : 75 質量%、無水ジカルボン酸含量 : 2 ~ 30 質量%)

RICON131MA5 : クレイバレー社製、無水マレイン酸変性ポリブタジエン (シス含量 : 35 質量%)

RICON156MA17 : クレイバレー社製、無水マレイン酸変性ポリブタジエン (シス含量 : 15 質量%)

TP049 を無水マレイン酸変性したもの : TP049 (旭化成工業株式会社製、トランスポリブタジエン) を公知の方法 (特開 2001-72726、特公平 6-4751 など) で無水マレイン酸グラフトしたもの (シス含量 : 11 質量%、トランス含量 : 87 質量%、無水ジカルボン酸含量 : 4 質量%)

ニュクレル N1560 : 三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体 (メタクリル酸含有量 : 15 質量%)

ブタジエンゴム : JSR 株式会社製の BR730 (シス含量 : 95 質量%)

水酸化マグネシウム : 和光純薬工業社製

水酸化ナトリウム : 和光純薬工業社製

酸化亜鉛 : シグマ・アルドリッチ社製

水酸化カルシウム : 東京化成工業社製

水酸化カリウム : 和光純薬工業社製

アクリル酸亜鉛 : シグマ・アルドリッチ社製

蒸留水 : 和光純薬工業社製

【 0 2 0 5 】

表 1 3 ~ 1 8 の結果から、末端及びノ又は側鎖に（無水）ジカルボン酸をグラフトした、1, 4 - シス構造の含有量が 4 1 質量 % 以上であるジエン重合体中に存在する（無水）ジカルボキシル基を中和して作製した実施例の樹脂組成物は、比較例の既存材料に比べて、柔軟性、流動性、及び反発性が改善された。また、（無水）ジカルボン酸量、シス含量、無機金属化合物種、中和度等を調整することで、性能の調整も可能であった。

【 0 2 0 6 】

[球形体（コア）の作製（表 1 9 比較例 4 - 5 以外）]

表 1 9 ~ 2 2 に示す配合で、二軸混練型押出機により（B）成分及び（C）成分を 2 0 0 で 1 5 分間混練した後、（A）成分を添加して、1 0 0 ~ 1 7 0 で 1 5 分間混練した。その後、ストランド状に冷水中に押し出した。押出されたストランドをペレタイザーにより切断してペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を調製した。押出条件は、スクリー径 4 5 mm、スクリー回転数 2 0 0 r p m、スクリー L / D = 3 5 であり、配合物は、押出機のダイの位置で 1 6 0 ~ 2 3 0 に加熱された。得られたペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を 2 2 0 にて射出成形し、直径 4 0 mm の球形体（コア）を得た。

10

【 0 2 0 7 】

[球形体（コア）の作製（表 1 9 比較例 4 - 5）]

表 1 9 の比較例 4 - 5 に示す配合材料を混練ロールにより混練し、半球キャビティを有する上下金型内で 1 7 0 、 2 0 分間加熱プレスすることにより直径 4 0 mm の球形体（コア）を得た。

20

【 0 2 0 8 】

【表 19】

(A) 成分の添加効果)		実施例			比較例				
		4-1	4-2	4-3	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
配 合	(A) POLYVEST EP MA120 (シス75%, 4%変性品)	15.0	15.0	15.0	—	—	—	—	—
	(A) TP049を無水マレイン酸変性したもの (トランス87%, 4%変性品)	—	—	—	15.0	—	—	—	—
	(B) ニュクレルN1560	100.0	—	—	100.0	100.0	—	—	—
	(B) ニュクレルAN4319	—	100.0	—	—	—	100.0	—	—
	(B) ニュクレルN2060	—	—	100.0	—	—	—	100.0	—
物 性	ブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	—	100.0
	(C) 水酸化マグネシウム	5.1	2.7	6.8	5.1	5.1	2.7	6.8	—
	アクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	30
	(A)のシス含量(質量%)	75	75	75	11	—	—	—	—
	(A)の無水ジカルボン酸の含有率(質量%)	4	4	4	4	—	—	—	—
物 性	(B)の不飽和カルボン酸の含有率(質量%)	15	8	20	15	15	8	20	—
	(B)の中和度(%)	100	100	100	100	100	100	100	—
	MFR (g/10min)	3.0	4.0	1.5	0.7	2.1	3.2	1.0	0.0
	ショアD硬度	48	44	51	57	55	50	62	25
	反発弾性(%)	71	69	70	60	59	58	59	65
物 性	Log(E'/E'' ²)	-5.52	-5.60	-5.56	-5.94	-5.98	-6.02	-5.98	-5.75
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.3	3.7	3.5	6.4	6.8	7.3	6.8	4.7
	圧縮変形量	1.8	2.2	1.5	1.2	1.3	1.6	1.0	8.3
	反発係数	0.883	0.862	0.873	0.767	0.757	0.746	0.757	0.820
	打球感	優	優	優	劣	劣	劣	劣	優

10

20

30

【表 2 0】

(A)成分の配合量)

		実施例			
		4-1	4-4	4-5	4-6
配 合	(A) POLYVEST EP MA120 (シス75%, 4%変性品)	15.0	5.0	50.0	70.0
	(B) ニュクレルN1560	100.0	100.0	100.0	100.0
	(C) 水酸化マグネシウム	5.1	3.1	7.1	5.1
(B) の不飽和カルボン酸の含有率(質量%)		15	15	15	15
物 性	(B) の中和度(%)	100	150	150	150
	MFR (g/10min)	3.0	2.1	3.5	4.0
	ショアD硬度	48	53	30	20
	反発弾性(%)	71	61	72	74
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.52	-5.90	-5.48	-5.41
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.3	6.1	3.1	2.7
	圧縮変形量	1.8	1.4	5.4	14.2
	反発係数	0.883	0.778	0.894	0.915
打球感		優	優	優	優

10

【表 2 1】

(B)成分の不飽和カルボン酸の含有率と中和度との積)

		実施例				
		4-7	4-8	4-1	4-9	4-10
配 合	(A) POLYVEST EP MA120 (シス75%, 4%変性品)	20.0	20.0	15.0	20.0	20.0
	(B) ニュクレルN1560	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(C) 水酸化マグネシウム	2.6	4.1	5.1	10.2	17.9
(B) の不飽和カルボン酸の含有率(質量%)		15	15	15	15	15
物 性	(B) の中和度(%)	50	80	100	200	350
	(B) の不飽和カルボン酸 の含有率と中和度の積	750	1200	1500	3000	5250
	MFR (g/10min)	4.1	3.7	3.0	2.2	2.1
	ショアD硬度	40	46	48	53	55
	反発弾性(%)	60	71	71	67	61
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.94	-5.52	-5.52	-5.67	-5.90
	T ₁ 緩和時間(秒)	6.4	3.3	3.3	4.2	6.1
	圧縮変形量	2.7	1.9	1.8	1.4	1.3
	反発係数	0.767	0.883	0.883	0.841	0.778
	打球感	優	優	優	優	優

20

30

【表 2 2】

(無機金属化合物種)

		実施例				
		4-1	4-11	4-12	4-13	4-14
配合	(A) POLYVEST EP MA120 (シス75%, 4%変性品)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	(B) ニュクレルN1560	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(C) 水酸化マグネシウム	5.1	—	—	—	—
	(C) 水酸化ナトリウム	—	6.9	—	—	—
	(C) 酸化亜鉛	—	—	7.1	—	—
	(C) 水酸化カルシウム	—	—	—	6.5	—
	(C) 水酸化カリウム	—	—	—	—	9.8
(B) の不飽和カルボン酸の含有率(質量%)		15	15	15	15	15
物性	(B) の中和度(%)	100	100	100	100	100
	MFR(g/10min)	3.0	3.1	2.9	2.9	3.1
	ショアD硬度	48	47	52	54	50
	反発弾性(%)	71	70	67	64	65
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-5.52	-5.56	-5.67	-5.79	-5.75
	T ₁ 緩和時間(秒)	3.3	3.5	4.2	5.0	4.7
	圧縮変形量	1.8	1.9	1.5	1.3	1.6
	反発係数	0.883	0.873	0.841	0.809	0.820
	打球感	優	優	優	優	優

【0209】

表19～22で使用した原料は、以下のとおりである。

POLYVEST EP MA120：エポニックスジャパン株式会社製、無水マレイン酸変性ポリブタジエン（シス含量：75質量%、無水ジカルボン酸含量：4質量%）

TP049を無水マレイン酸変性したもの：TP049（旭化成工業株式会社製、トランスポリブタジエン）を公知の方法（特開2001-72726、特公平6-4751など）で無水マレイン酸グラフトしたもの（シス含量：11質量%、トランス含量：87質量%、無水ジカルボン酸含量：4質量%）

ニュクレルN1560：三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体（メタクリル酸含有量：15質量%）

ニュクレルAN4319：三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸・アクリル酸エステル共重合体（メタクリル酸含有量：8質量%）

ニュクレルN2060：三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体（メタクリル酸含有量：20質量%）

ブタジエンゴム：JSR株式会社製のBR730（シス含量：95質量%）

水酸化マグネシウム：和光純薬工業社製

水酸化ナトリウム：和光純薬工業社製

酸化亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

水酸化カルシウム：東京化成工業社製

水酸化カリウム：和光純薬工業社製

アクリル酸亜鉛：シグマ・アルドリッチ社製

【0210】

表19～22の結果から、(A)成分として、末端及びノ又は側鎖に（無水）ジカルボン酸をグラフトした、1,4-シス構造の含有量が41質量%以上であるジエン重合体を添加した実施例の樹脂組成物は、上記(A)成分を添加していない比較例の樹脂組成物に比べて、柔軟性、流動性、及び反発性が改善された。また、(A)成分の配合量、(B)成分の中和度、無機金属化合物種等を調整することで、性能の調整も可能であった。

【0211】

[球形体(コア)の作製(表23比較例5-2以外)]

表23～27に示すように、配合材料をドライブレンドし（ただし、実施例5-1～5-

16においては、配合材料全てをドライブレンドする前に、あらかじめ(A)成分及び(B)成分のみを135で4時間混練して反応させたものを供した。)、二軸混練型押出機によりミキシングして、ストランド状に冷水中に押し出した。押出されたストランドをペレタイザーにより切断してペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を調製した。押出条件は、スクリー径45mm、スクリー回転数200rpm、スクリーL/D=35であり、配合物は、押出機のダイの位置で160~230に加熱された。得られたペレット状のゴルフボール用樹脂組成物を220にて射出成形し、直径40mmの球形体(コア)を得た。

【0212】

[球形体(コア)の作製(表23比較例5-2)]

10

表23の比較例5-2に示す配合材料を混練ロールにより混練し、半球キャビティを有する上下金型内で170、20分間加熱プレスすることにより直径40mmの球形体(コア)を得た。

【0213】

[カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基の含有率]

カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基の含有率(質量%)は、次のようにして算出した。

カルボキシル基の含有率(質量%) = (2 × ([グラフト化ジエン重合体中の無水ジカルボキシル基(モル)] - [ジオール化合物(モル)]) + ([ジオール化合物(モル)] × [ジオール化合物の分子のカルボキシル基の個数])) × 6,005 / [反応生成物の重量(g)]

20

*1 無水ジカルボキシル基は、カルボキシル基2個と考えて含有率(質量%)を算出した。

*2 カルボキシル基は、酢酸(CH_3COOH)と同じ分子量とみなして含有率(質量%)を算出した。

【0214】

【表 2 3】

(既存材料との比較)

		実施例	比較例	
		5-1	5-1	5-2
配合	(A) POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	—	—
	(B) ジメチロール酪酸	2.9	—	—
	ニユクレルN1560	—	100.0	—
	ブタジエンゴム	—	—	100.0
	水酸化マグネシウム	1.8	5.1	—
	アクリル酸亜鉛	—	—	30.0
	蒸留水	2.0	2.0	2.0
	シス含量 (質量%)	75	0	95
カルボキシシル基及び無水ジカルボキシシル基の含有率 (質量%)		6.1	15	—
(A)の無水ジカルボキシシル基に対する (B)ジオール化合物の仕込み比(モル当量)		0.48	—	—
物性	中和度 (%)	100	100	—
	MFR (g/10min)	3.0	2.1	0.0
	ショアD硬度	25	53	25
	反発弾性 (%)	86	59	61
	Log(E'/E'' ²)	-4.95	-5.98	-5.90
	T ₁ 緩和時間 (秒)	1.3	6.8	6.1
	圧縮変形量	8.3	1.4	8.3
	反発係数	0.971	0.757	0.778
	打球感	優	劣	優

【 0 2 1 5 】

10

20

30

【表 2 4】

(各種ジオール化合物の比較)

		実施例				
		5-2	5-3	5-1	5-4	5-5
配 合	(A) POLYVEST EP MA120 (2%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(B) エチレングリコール	1.2	—	—	—	—
	(B) 1,4-ブタンジオール	—	1.8	—	—	—
	(B) ジメチロール酪酸	—	—	2.9	—	—
	(B) ジメチロールプロピオン酸	—	—	—	2.6	—
	(B) トリエチレングリコール	—	—	—	—	2.9
	水酸化マグネシウム	2.2	2.1	1.8	1.7	1.2
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75	75
カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基 の含有率 (質量%)		4.1	4.1	6.1	6.1	4.0
(A)の無水ジカルボキシル基に対する (B)ジオール化合物の仕込み比(モル当量)		0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
物 性	中和度 (%)	100	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	2.8	4.2	3.0	2.9	3.5
	ショアD硬度	28	23	25	27	21
	反発弾性 (%)	79	84	86	83	80
	Log(E' / E'' ²)	-5.22	-5.03	-4.95	-5.06	-5.18
	T _i 緩和時間 (秒)	2.0	1.5	1.3	1.6	1.9
	圧縮変形量	6.4	10.2	8.3	6.9	12.6
	反発係数	0.897	0.950	0.971	0.939	0.908
打球感		優	優	優	優	優

【 0 2 1 6 】

【表 2 5】

(ジオール化合物の仕込み比)

		実施例			
		5-6	5-7	5-1	5-8
配 合	(A) POLYVEST EP MA120 (2%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0
	(B) ジメチロール酪酸	0.8	1.2	2.9	3.3
	水酸化マグネシウム	2.2	2.1	1.8	1.7
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75
カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基 の含有率 (質量%)		7.5	7.2	6.1	5.8
(A)の無水ジカルボキシル基に対する (B)ジオール化合物の仕込み比(モル当量)		0.25	0.2	0.48	0.55
物 性	中和度 (%)	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	5.0	4.1	3.0	2.7
	ショアD硬度	23	24	25	26
	反発弾性 (%)	84	84	86	86
	Log(E'/E'' ²)	-5.03	-5.03	-4.95	-4.95
	T ₁ 緩和時間 (秒)	1.5	1.5	1.3	1.3
	圧縮変形量	10.2	9.2	8.3	7.6
	反発係数	0.950	0.950	0.971	0.971
打球感		優	優	優	優

10

20

【 0 2 1 7 】

【表 2 6】

(中和度)

		実施例					
		5-9	5-10	5-11	5-1	5-12	5-13
配合	(A) POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(B) ジメチロール酪酸	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	水酸化マグネシウム	0.4	0.9	1.5	1.8	3.6	5.4
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シス含量 (質量%)		75	75	75	75	75	75
カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基の含有率 (質量%)		4	4	4	4	4	4
(A)の無水ジカルボキシル基に対する (B)ジオール化合物の仕込み比(モル当量)		0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
物性	中和度 (%)	20	50	80	100	200	300
	MFR (g/10min)	6.7	4.5	3.3	3.0	2.9	2.1
	ショアD硬度	20	21	24	25	28	32
	反発弾性 (%)	78	81	85	86	83	77
	Log(E'/E'' ²)	-5.26	-5.14	-4.99	-4.95	-5.06	-5.29
	T _i 緩和時間 (秒)	2.1	1.8	1.4	1.3	1.6	2.3
	圧縮変形量	14.2	12.6	9.2	8.3	6.4	4.6
	反発係数	0.887	0.918	0.960	0.971	0.939	0.876
打球感		優	優	優	優	優	優

【 0 2 1 8 】

10

20

【表 2 7】

(無機金属化合物種)

		実施例			
		5-1	5-14	5-15	5-16
配合	(A) POLYVEST EP MA120 (4%変性品)	100.0	100.0	100.0	100.0
	(B) ジメチロール酪酸	2.9	2.9	2.9	2.9
	水酸化マグネシウム	1.8	—	—	—
	水酸化ナトリウム	—	2.5	—	—
	酸化亜鉛	—	—	2.6	—
	水酸化カルシウム	—	—	—	1.4
	蒸留水	2.0	2.0	2.0	2.0
	シス含量 (質量%)	75	75	75	75
カルボキシル基及び無水ジカルボキシル基の含有率 (質量%)		6.1	6.1	6.1	6.1
(A)の無水ジカルボキシル基に対する (B)ジオール化合物の仕込み比(モル当量)		0.48	0.48	0.48	0.48
物性	中和度 (%)	100	100	100	100
	MFR (g/10min)	3.0	3.1	2.7	2.5
	ショアD硬度	25	24	26	24
	反発弾性 (%)	86	84	83	83
	$\text{Log}(E'/E''^2)$	-4.95	-5.03	-5.06	-5.06
	T_g 緩和時間 (秒)	1.3	1.5	1.6	1.6
	圧縮変形量	8.3	9.2	7.6	9.2
	反発係数	0.971	0.950	0.939	0.939
	打球感	優	優	優	優

【0 2 1 9】

表 2 3 ~ 2 7 で使用した原料は、以下のとおりである。

POLYVEST EP MA120 : エポニックジャパン株式会社製、無水マレイン酸変性ポリブタジエン (シス含量 : 7 5 質量%、無水ジカルボン酸含量 : 2 ~ 3 0 質量%)

ニユクレル N 1 5 6 0 : 三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン・メタクリル酸共重合体 (メタクリル酸含有量 : 1 5 質量%)

ブタジエンゴム : J S R 株式会社製の B R 7 3 0 (シス含量 : 9 5 質量%)

ジメチロール酪酸 : 東京化成社製

エチレングリコール : 東京化成社製

1, 4 - ブタンジオール : 東京化成社製

ジメチロールプロピオン酸 : 東京化成社製

トリエチレングリコール : 東京化成社製

水酸化マグネシウム : 和光純薬工業社製

水酸化ナトリウム : 和光純薬工業社製

酸化亜鉛 : シグマ・アルドリッチ社製

水酸化カルシウム : 東京化成工業社製

アクリル酸亜鉛 : シグマ・アルドリッチ社製

蒸留水 : 和光純薬工業社製

【0 2 2 0】

表 2 3 ~ 2 7 の結果から、末端及び/又は側鎖に (無水) ジカルボン酸をグラフトした、

10

20

30

40

50

ジエン重合体と、ジオール化合物との反応生成物中に存在するカルボキシル基及び（無水）ジカルボキシル基を中和して作製した実施例の樹脂組成物は、比較例の既存材料に比べて、柔軟性、流動性、及び反発性が改善された。また、ジオール化合物種、ジオール化合物の仕込量、中和度、無機金属化合物種等を調整することで、性能の調整も可能であった。

【産業上の利用可能性】

【0221】

本発明によれば、反発性、柔軟性、及び流動性に優れたゴルフボール用樹脂組成物が得られ、該樹脂組成物を用いることで、反発性、打球感、及び生産性に優れたゴルフボールを提供できる。

フロントページの続き

審査官 吉田 英一

(56)参考文献 特開平08-141112(JP,A)
特開平08-103515(JP,A)
特開2007-029668(JP,A)
特開2012-223572(JP,A)
特開2013-138724(JP,A)
米国特許出願公開第2002/0086961(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A63B 37/00