

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width. It consists of vertical black bars of varying widths on a white background.

(43) 国際公開日
2008年6月26日 (26.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/075473 A1

- (51) 國際特許分類:
A63B 37/00 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)
A63B 37/04 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

(21) 國際出願番号: PCT/JP2007/062748
(22) 國際出願日: 2007 年 6 月 26 日 (26.06.2007)
(25) 國際出願の言語: 日本語
(26) 國際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
 特願 2006-342907
 2006 年 12 月 20 日 (20.12.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 尚美 (OKAMOTO, Naomi) [JP/JP]; 〒2908550 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内 Chiba (JP). 安部 光春 (ANBE, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒2908550 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内 Chiba (JP). 和田 隆 (WADA, Takashi) [JP/JP]; 〒2908550 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 伊丹 勝, 外 (ITAMI, Masaru et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 2 丁目 5 番地 村田ビル 4 A Tokyo (JP).

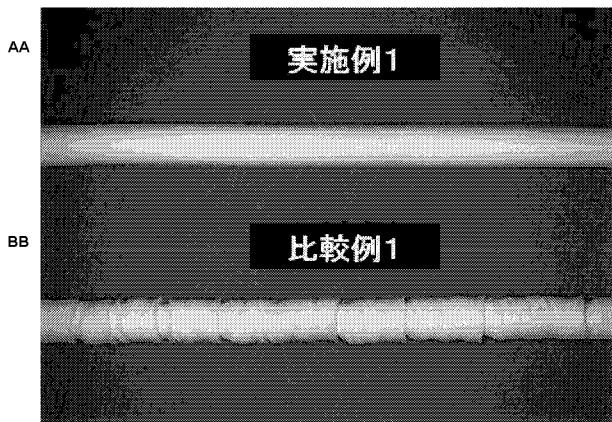
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR GOLF BALL AND GOLF BALL

(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



AA EXAMPLE 1

(57) Abstract: The object is to provide a rubber composition for a high-strength golf ball which has a high hardness, high resiliency, excellent processability and improved filler dispersibility, by adjusting each of the Mooney viscosity, the molecular weight distribution and the n value (the rate-dependent index for Mooney viscosity) of a high-cis-polybutadiene rubber using a cobalt catalyst to a value falling within a specific range. The rubber composition comprises 100 parts by weight of a high-cis-polybutadiene synthesized using a cobalt catalyst and 10 to 50 parts by weight of a co-crosslinking agent, wherein the high-cis-polybutadiene satisfies the following requirements (a) to (c): (a) the Mooney viscosity (ML) is 40 to 55; (b) the molecular weight distribution [a weight average molecular weight (MW)/a number average molecular weight (Mn)] is 3.0 to 4.2; and (c) the rate-dependent index of Mooney viscosity (n value) is 2.3 to 3.0.

(57) 要約：コバルト触媒を用いたハイシスピリブタジエンゴムのムーニー粘度、分子量分布ならびにn値（ムーニー粘度の速度依存性指数）を特定の範囲に設定することで、高硬度で高反発性、加工性に優れ、さらにフィラーの分散性を向上させた高強度のゴルフボール用ゴム組成物を提供する。コバルト系触媒を用いて合成されたハイシスピリブタジエンが、(a)～(c)の要件を満足し、かつ当該ハイシスピリブタジエン100重量部に対し、共架橋剤10～50重量部を配合する。(a)ムーニー粘度(ML)40～55(b)分子量分布[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が3.0～4.2(c)ムーニー粘度の速度依存性指数(n値)が2.3～3.0。



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調查報告書

明細書

ゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボール 技術分野

[0001] 本発明は、加工性に優れ、反発弾性が大きく、強度の高いゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールに関する。

背景技術

[0002] ゴルフボールの基材ゴムとして使用されるポリブタジエンゴムは、一般に高反発性と共に加工性の優れたものが要求されているが、ムーニー粘度を高くすると反発性は向上するが加工性が悪化し、分子量分布を広げると加工性は向上するが反発性が低下するという二律背反の関係にある。そこで、加工性と反発性とを両立させることを目的としてポリブタジエンゴムの改良が試みられ種々の提案がなされている。

[0003] 例えば、特許文献1や特許文献2には高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されており、耐久性や反撥性の改善が試みられている。また、特許文献3には、コバルト触媒を用いた高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムによりゴムの反撥性や寸法安定性の改善が開示されている。さらに、特許文献4には、コバルト触媒を用いた低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムによりゴムの反撥性や加工性の改善が開示されている。さらにまた、特許文献5、特許文献6及び特許文献7にはコバルト触媒を用いた低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムと高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムをブレンドすることで、ゴムの反撥性や加工性を向上させる方法が開示されている。

[0004] 特許文献1:特開昭63-275356号公報

特許文献2:特開平2-177973号公報

特許文献3:特開2004-263094号公報

特許文献4:特開2004-292667号公報

特許文献5:特公平6-80123号公報

特許文献6:特開2002-143348号公報

特許文献7:特開2003-154033号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、更に高反発性や加工性に優れ、かつ引張強度の高いものであって、3者物性が同時に優れたものが要望されている。そこで本発明は、高硬度で高反発性を有し、加工性の両バランスが優れ、さらにフィラーの分散性を向上させた強度の高いゴルフボールに好適なゴム組成物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

[0006] 以上の目的を達成するため、本発明者らは、ムーニー粘度の速度依存性から求めたn値と、フィラーの混入性や押出等の加工性及び反発弾性・引張強度等の物性との相関性について鋭意研究を重ねた結果、コバルト触媒を用いたハイシスポリブタジエンゴムのムーニー粘度、分子量分布、及びn値(ムーニー粘度の速度依存性指数)を特定の範囲に設定することにより、高硬度で高反発性、かつ押出加工性の両バランスが優れ、さらにフィラーの分散性が良く強度の高いゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールを得られることを見出した。すなわち、本発明は、コバルト系触媒を用いて合成され、(a)～(c)の要件を満足するハイシスポリブタジエン100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物である。

(a) ムーニー粘度(ML):40～55

(b) 分子量分布[重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)]:3.0～4.2

(c) ムーニー粘度の速度依存性指数(n値):2.3～3.0(n値は数2で表される。)

[数2]

$$\log (ML) = \log (K) + n^{-1} \times \log (RS)$$

(ただし、RSはローターの1分間あたりの回転数、Kは任意の数)

また、前記ゴルフボール用ゴム組成物をゴム基材として用いることを特徴とするゴルフボールである。

発明の効果

[0007] 以上のように、本発明によれば、高硬度で高反発性、かつ押出加工性の両バランスが優れ、さらにフィラーの分散性が良く強度の高い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ことができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明に係るゴルフボール用ゴム組成物において、コバルト系触媒を用いて合成されたハイシスポリブタジエンは、下記の特性を有する。

[0009] ムーニー粘度(ML)は、40～55、好ましくは43～52、より好ましくは44～49である。ムーニー粘度が40未満であると反発弾性が低下し、55より大きいと加工性が悪くなるので、好ましくない。

[0010] 分子量分布[重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)]は、3.0～4.2、好ましくは3.4～4.0、より好ましくは3.5～3.8である。分子量分布が上記範囲より大きいと反発弾性が低下し、上記範囲より小さいと加工性が悪くなる場合があり好ましくない。

[0011] ハイシスポリブタジエンは、Mwが50万～75万、Mnが12万～25万が好ましく、さらに好ましくはMwが58万～72万、Mnが15万～19万、特に好ましくはMwが60万～70万、Mnが17万～18万である。Mwが50万～75万であって、Mnが12万～25万より低い分子量であると、十分な反発性が得られなくなり、逆に高い分子量になると加工性が悪くなるので好ましくない。

[0012] ムーニー粘度の速度依存性指数n値は、2.3～3.0、好ましくは2.4～2.9、より好ましくは2.4～2.8である。n値が2.3より小さいと、フィラーの混入性が悪くなり、3.0より大きいと反発弾性が低下し好ましくない。

[0013] n値は、ポリブタジエンの分岐度と分子量分布により決定され、ムーニー粘度とは相関性がない。ポリブタジエンの分岐度や分子量分布が大きくなるとn値は大きくなり、逆に分岐度や分子量分布が小さくなるとn値は小さくなる。

[0014] 5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)は、2.5～3.5、好ましくは2.6～3.2、特に好ましくは、2.7～3.1であるのが好ましい。(Tcp/ML)が2.5より小さくなると反発性が低下し、3.5より大きいとコールドフロー性が大きくなるので、好ましくない。

- [0015] ハイシスポリブタジエンのシスー1, 4含有量は、95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シスー1, 4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。
- [0016] シス構造の含有割合は、ミクロ構造分析により測定することができる。例えば、赤外吸収スペクトル分析によって行うことができる。シス及びトランス構造において、それぞれ吸収強度が異なるので、その比から算出することができる。
- [0017] 上記特性を有するハイシスポリブタジエンは、1, 3-ブタジエンモノマーを重合することにより合成することができる。ブタジエンモノマー以外にイソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、及び2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテ-1、ヘキセン-1、及びオクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、及びノルボルネン等の環状モノオレフィン、スチレン、及び α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、並びにジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、及び1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等の少なくとも1以上を少量用いることもできる。
- [0018] 重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、及びキシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、及びペントан等の脂肪族炭化水素、シクロペントан、及びシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物、シスー2-ブテン、及びトランスー2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、及びケロシン等の炭化水素系溶媒、並びに塩化メチレン等のハログン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。
- [0019] 上記溶媒の中でも、トルエン、又はシクロヘキサン、あるいは、シスー2-ブテンとトランスー2-ブテンとの混合物が好適に用いられる。
- [0020] 重合温度は-30~150°Cの範囲が好ましく、30~100°Cの範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。

- [0021] 重合の際には、コバルト系触媒を用いる。コバルト系触媒組成物としては、(A)コバルト化合物、(B)ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、及び(C)水からなる触媒系を挙げることができる。
- [0022] コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、及びマロン酸コバルト等のコバルト塩、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、並びにコバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体やエチルアルコール錯体などが挙げられる。
- [0023] ハロゲン含有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、及びアルキルアルミニウムジクロライド等を挙げることができる。
- [0024] 具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、及びトリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。
- [0025] さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、及びジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、及びエチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、及びセスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。
- [0026] (A)成分と(B)成分とのモル比(B)/(A)は、好ましくは0.1～5000、より好ましくは1～2000である。
- [0027] (B)成分と(C)成分とのモル比(B)/(C)は、好ましくは0.7～5であり、より好ましくは0.8～4であり、特に好ましくは1～3である。
- [0028] 所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行い、ハイスピロブタジエンを得ることができる。

- [0029] ハイシスポリブタジエンは、上記重合により得ることができるが、n値の範囲の操作は、分子量分布も最適にする必要があるため、例えば以下のように二段階で行なうことができる。先ず、ブタジエンの重合段階においてn値が小さく分子量の異なるポリブタジエンを数種類上記のように重合する。次に、分子量の異なる前記ポリブタジエン数種類をブレンドして分子量分布を広げることで、n値が最適な範囲に調整されたハイシスポリブタジエンを得ることができる。重合段階でのn値は、助触媒である有機アルミニウム化合物と水との混合モル比で調整することができる。すなわち、所定量の有機アルミニウム化合物に対し、水の添加量を増加させることで、混合モル比は小さくなり、混合モル比が小さくなるに従ってn値も小さくなる傾向にある。この場合、重合段階での助触媒である有機アルミニウム化合物と水との混合モル比(有機アルミニウム化合物／水)は、好ましくは2.0以下、特に好ましくは1.0～1.5である。混合モル比が2.0以上であると、n値が大きくなりすぎ、1.0未満であると重合活性が著しく低下する場合があるので好ましくない。
- [0030] 本発明に係るゴルフボール用ゴム組成物は、上記の特性を有するハイシスポリブタジエン100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなる。
- [0031] ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価又は2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、例えばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、及びジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまでハイシスポリブタジエンと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだハイシスポリブタジエン中にアクリル酸、メタクリル酸などの α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んで、そこで α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであつてもよい。
- [0032] 上記共架橋剤の配合量は、ハイシスポリブタジエン100重量部に対して10～50重量部である。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ないと、架橋が充分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるた

め打球感が悪くなる。

- [0033] 本発明において、ゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。
- [0034] このパーオキサイド類は、ゴム及び共架橋剤の架橋、グラフト、又は重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、例えばジクミルパーオキサイド、及び1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。
- [0035] このパーオキサイド類の配合量は、ハイシスポリブタジエン100重量部に対して0.2~5重量部が好ましい。パーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ないと、架橋などを充分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュー(過架橋)となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。
- [0036] 上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に、架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、及び/又はステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。
- [0037] 本発明に係るゴルフボールは、前記ゴルフボール用ゴム組成物をゴム基材として用いるので、硬度、反発性、及び押出加工性が優れる。

実施例

- [0038] 以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。
- [0039] シス1, 4含有量(%)は赤外吸収スペクトル分析によって求めた。シス740cm⁻¹、トランス967cm⁻¹、ビニル910cm⁻¹の吸収強度比からミクロ構造を算出した。
- [0040] 分子量(Mw, Mn)は、GPC法:HLC-8220(東ソー社製)で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。
- [0041] トルエン溶液粘度(Tcp)は、ポリマー2. 28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No. 400を使用して、25°Cで測定した。
- [0042] 素ゴムムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)は、JIS6300に準拠して測定した。

[0043] n値はJIS6300に準拠して、ローターの回転速度(1／分)を変えてムーニー粘度を測定し、ムーニー粘度(ML)とローター回転数(RS)から数3により求めた直線の傾きの逆数である。ここに、log(K)は、直線の切片を意味する任意の数である。

[数3]

$$\log(ML) = \log(K) + n^{-1} \times \log(RS)$$

[0044] なお、数3は、非ニュートン流動に対するn乗則の理論式(数4)に基づいて得ることが可能である。

[数4]

$$\gamma = k \tau^n$$

(但し、 γ : 速度勾配、 τ : せん断応力、 $k^{-1} = \eta$: 粘性係数)

[0045] フィラー混入性は、6インチロールに素ゴムを巻き付け、フィラーを投入してから混入されるまでの時間を測定し、比較例1を100として指數で評価した。指數が小さいほどフィラーが混入される時間が短く良好である。

[0046] ダイスウェル測定は、ゴムの加工性を示す指標のひとつである寸法安定性を評価するために用いた。その測定は、MPT(モンサント社製加工性試験機)により、温度80°C、ダイ(D=3mm, L/D=12)、せん断速度100sec⁻¹の条件で押出し、その押出し物の断面積から算出し、比較例1を100(基準値)の指數とした。指數が小さいほど寸法安定性は良好である。また、押出物の表面状態は目視により、良好(○)、メルトフラクチャーあり(△)、メルトフラクチャーが激しい(×)として評価した。

[0047] 硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定し、比較例1を100の指數(基準値)として評価した。指數が大きいほど硬度が高い。

[0048] 引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例1を100の指數(基準値)として評価した。指數が大きいほど引張強度が高く良好である。

[0049] 反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定し、比較例1を100の指数(基準値)として評価した。指数が大きいほど反撥弾性が大きく良好である。

[0050] (実施例1乃至4及び比較例1乃至6)

先ず、本発明に係るタイヤ用ゴム組成物の実施例及び比較例に用いるシスポリブタジエン(重合例1乃至5)を製造した。窒素ガスで置換した内容1. 5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液1. 0L(ブタジエン;31. 5wt%、2-ブテン類;28. 8wt%、シクロヘキサン;39. 7wt%)を入れ、水2. 2mmol、ジエチルアルミニウムクロライド2. 9mmol(有機アルミニウム/水 混合モル比=1. 3)、シクロオクタジエン(COD)変量、コバルトオクトエート0. 005mmolを加え、60°Cで20分間攪拌し、1, 4シス重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止した。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去しシスポリブタジエンを得た。表1にシクロオクタジエン(COD)を変量して得られた重合例1乃至5に係るシスポリブタジエンを示す。

[0051] [表1]

	COD(mmol)	固有粘度[η]	ムーニー粘度	5%トルエン溶液粘度	n値
重合例1	0. 8	3. 5	—	—	—
重合例2	3. 2	2. 6	60	156	2. 0
重合例3	4. 0	2. 5	52	130	2. 0
重合例4	16. 0	1. 7	27	68	1. 9
重合例5	64. 0	0. 8	—	—	—

[0052] 次に、重合例1乃至5に係るシスポリブタジエンを表2に示す割合でシクロヘキサンに溶解してブレンドした後、シクロヘキサンを蒸発除去することによって、サンプルA乃至Eに係る混合シスポリブタジエンを得た。

[0053] [表2]

	サンプルA	サンプルB	サンプルC	サンプルD	サンプルE
重合例 1	2 7	2 3	1 8	1 3	2 5
重合例 2	-	-	-	-	5 0
重合例 3	5 0	6 0	7 0	8 0	-
重合例 4	-	-	-	-	2 5
重合例 5	2 3	1 7	1 2	7	-

[0054] 次に、サンプルA乃至Dに係る混合シスポリブタジエン(BR)を実施例1乃至4とし、市販のシスポリブタジエン(BR150、BR230、BR150B、BR150L、及びBR700は、いずれも宇部興産(株)製)及びサンプルEに係る混合シスポリブタジエンを比較例1乃至6とし、これら素ゴム(BR)について物性を測定した。また、表3及び表4に示す配合処方に基づいて、6インチロール(安田精機製作所社製)を使用し、温度40°Cに設定して素ゴム(BR)を巻付け1分後にアクリル酸亜鉛及び酸化亜鉛(ZnO)、老化防止剤の混合物を少量づつ投入し全量が混入した時間を測定しフィラー混入性を評価した。次にジクミルペルオキシド(DCP)を加えて混練りし、実施例及び比較例に係るゴム組成物の押出特性を測定した。次に、このゴム組成物を所定の金型に入れ、155°Cで15分間プレス加硫して実施例及び比較例に係るゴム組成物の加硫物物性を測定した。これらの結果を表3及び表4に示す。

[0055] [表3]

		実施例			
		1	2	3	4
BRサンプル名		A	B	C	D
素ゴム特性	ムーニー粘度(ML)	40	44	47	52
	n値	2.5	2.5	2.6	2.7
	シス1,4含有量(%)	98	98	98	98
	Mw(10^4)	57	60	64	72
	Mn(10^4)	17	17	18	18
	Mw/Mn	3.4	3.5	3.6	4.0
	5%トルエン溶液粘度	103	123	139	165
	Tcp/ML	2.6	2.8	3.0	3.2
加工性	フライー混入性	86	85	87	88
	押出特性 表面状態	○	○	○	△
	ダイスウェル	94	95	95	96
加硫物々性	硬度	100	102	102	104
	引張強度	105	107	106	106
	反発弾性	103	104	104	105

配合処方

BR 100
 アクリル酸亜鉛 30 川口化学社製 アクターZA
 ZnO 20 酸化亜鉛
 老化防止剤 0.5 大内新興社製 ノクラック NS
 DCP 2 ジクミルペルオキシド
 155°C × 15min プレス加硫

[0056] [表4]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
BRサンプル名		BR150	BR230	E	BR150B	BR150L	BR700
素ゴム特性	ムーニー粘度(ML)	44	38	60	40	43	38
	n値	3.1	3.4	2.2	4.2	2.1	2.3
	シス1,4含有量(%)	97	97	98	97	98	98
	Mw(10^4)	54	63	67	50	52	51
	Mn(10^4)	20	14	25	16	22	19
	Mw/Mn	2.7	4.5	2.6	3.2	2.4	2.7
	5%トルエン溶液粘度	75	117	180	48	105	87
	Tcp/ML	1.8	3.1	3.3	1.2	2.4	2.3
加工性	フライー混入性	100	95	118	105	102	92
	押出特性 表面状態	×	△	×	×	×	△
	ダイスウェル	100	105	92	106	95	97
加硫物々性	硬度	100	98	104	98	101	99
	引張強度	100	97	102	97	102	100
	反発弾性	100	95	104	96	102	99

配合処方

BR 100
 アクリル酸亜鉛 30 川口化学社製 アクターZA
 ZnO 20 酸化亜鉛
 老化防止剤 0.5 大内新興社製 ノクラック NS-5
 DCP 2 ジクミルペルオキシド
 155°C × 15min プレス加硫

[0057] 以上のように、実施例1～4は、比較例1～6に比して、高硬度で高反発性を有し、加工性の両バランスが優れ、さらにフィラーの分散性を向上させた強度の高いゴム組成物であることが分かる。

[0058] 図1に実施例1及び比較例1の押出物の表面状態における写真を示すように、実施例1は比較例1に比して、表面状態が良好であることが分かる。

図面の簡単な説明

[0059] [図1]実施例1及び比較例1の押出物の表面状態における写真である。

請求の範囲

[1] コバルト系触媒を用いて合成され、(a)～(c)の要件を満足するハイシスポリブタジエン100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物。

(a) ムーニー粘度(ML) : 40～55

(b) 分子量分布[重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)] : 3.0～4.2

(c) ムーニー粘度の速度依存性指数(n値) : 2.3～3.0 (n値は数1で表される。)

[数1]

$$10g(ML) = 10g(K) + n^{-1} \times 10g(RS)$$

(ただし、RSはローターの1分間あたりの回転数、Kは任意の数)

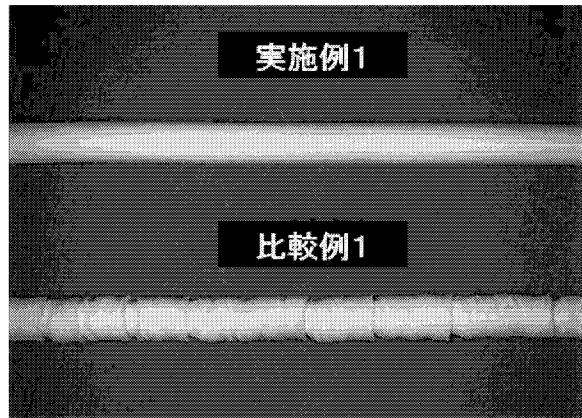
[2] 前記ハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.5～3.5であることを特徴とする請求項1に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

[3] 前記ハイシスポリブタジエンのMwが50万～75万、Mnが12万～25万であることを特徴とする請求項1又は2に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

[4] 前記ハイシスポリブタジエンゴムのシマー1,4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のゴルフボール用ゴム組成物。

[5] 請求項1乃至4いずれか記載のゴルフボール用ゴム組成物をゴム基材として用いることを特徴とするゴルフボール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A63B37/00 (2006.01)i, A63B37/04 (2006.01)i, C08K5/098 (2006.01)i, C08L9/00 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A63B37/00-37/14, C08K5/098, C08L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-263094 A (Ube Industries, Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Par. Nos. [0011] to [0013], [0047] to [0048] (Family: none)	1-5
A	JP 2004-292667 A (Ube Industries, Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Par. Nos. [0011] to [0014], [0047] to [0048] (Family: none)	1-5
E, A	WO 2007/081018 A1 (Ube Industries, Ltd.), 19 July, 2007 (19.07.07), Par. Nos. [0009] to [0012], [0070] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September, 2007 (12.09.07)

Date of mailing of the international search report

25 September, 2007 (25.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. A63B37/00(2006.01)i, A63B37/04(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. A63B37/00-37/14, C08K5/098, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-263094 A (宇部興産株式会社) 2004.09.24, 段落【0011】-【0013】,【0047】-【0048】(ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-292667 A (宇部興産株式会社) 2004.10.21, 段落【0011】-【0014】,【0047】-【0048】(ファミリーなし)	1-5
E, A	WO 2007/081018 A1 (宇部興産株式会社) 2007.07.19, 段落【0009】-【0012】,【0070】(ファミリーなし)	1-5

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2007

国際調査報告の発送日

25.09.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小齊 信之

2N

3385

電話番号 03-3581-1101 内線 3277