

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3544174号

(P3544174)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

A 6 3 B 37/00

A 6 3 B 37/00

L

A 6 3 B 37/06

A 6 3 B 37/06

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-284855 (P2000-284855)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成12年9月20日 (2000.9.20)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-85592 (P2002-85592A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成14年3月26日 (2002.3.26)	(74) 代理人	100107940
審査請求日	平成13年7月31日 (2001.7.31)		弁理士 岡 憲吾
		(72) 発明者	丸岡 清人
			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
		審査官	瀬津 太郎
		(56) 参考文献	特開平10-108922 (JP, A)
			特開平11-244417 (JP, A)
		(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup> , DB名)	A63B 37/00

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール用糸ゴム及びゴルフボール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄及び加硫促進剤にてゴムが架橋されることによって得られるゴルフボール用糸ゴムであって、

このゴムが、トランス1,4結合の比率が2%以上4%以下である合成ポリイソブレンを60質量%以上含んでおり、

この加硫促進剤が、66質量%以上の非塩基性加硫促進剤と、10質量%以上30質量%以下のアミン系加硫促進剤とを含んでいることを特徴とするゴルフボール用糸ゴム。

【請求項2】

上記加硫促進剤の全量に対する硫黄の量の質量比が0.8/1以上8/1以下である請求項1に記載のゴルフボール用糸ゴム。 10

【請求項3】

センターと、請求項1又は2に記載の糸ゴムが巻かれることによって形成された糸巻き層と、外皮層とを備えたゴルフボール。

【請求項4】

上記外皮層が、140以上の温度下で成型されたものである請求項3に記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴルフボール用糸ゴム（以下、単に「糸ゴム」とも称される）と、この糸ゴムが用いられたゴルフボールとに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ゴルフ場でのプレーに用いられるラウンドゴルフボールは、糸ゴムが巻かれてなるコアを有する糸巻きゴルフボールと、ソリッドゴムのみからなるコアを有するソリッドゴルフボール（ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等）とに大別される。一般的に、糸巻きゴルフボールは打球感及びコントロール性能に優れており、ソリッドゴルフボールは飛距離及び耐久性に優れている。糸巻きゴルフボールは古くから使用されており、ほぼ全ての一級品ゴルフボールが糸巻きゴルフボールである時代もあった。しかし、その後

10

【0003】

このような状況であっても、プロゴルファーや上級アマチュアゴルファーの間では、打球感及びコントロール性能に優れる糸巻きゴルフボールへのニーズが依然として高い。これらプロゴルファー及び上級アマチュアゴルファーは、飛距離がソリッドゴルフボールに匹敵する糸巻きゴルフボールを望んでいる。また、一般のアマチュアゴルファーにも、飛距離さえ向上すれば糸巻きゴルフボールを使用したいと考えている者が多い。

【0004】

ゴルフボールは、ゴルフクラブで打撃されることによって打ち出され、飛行する。一般的に、打撃直後のゴルフボールの速度（初速）が速いほど飛距離が大きくなる傾向が見られる。従って、初速を高めること、すなわち反発係数を高めることによって、糸巻きゴルフボールの飛距離を増大させることができる。

20

【0005】

通常の糸巻きゴルフボールは、コアと外皮層とを備えている。コアは、センター（ソリッドセンター又はリキッドセンター）と、このセンターの回りに延伸されつつ巻かれた糸ゴムからなる糸巻き層とから構成されている。糸巻きゴルフボールの反発性能に最も寄与するのは、糸巻き層である。この糸巻き層に用いられる糸ゴムを改良することによって糸巻きゴルフボールの反発性能を向上させる試みが、古くからなされてきている。例えば、特

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

糸巻き層は前述のように延伸された糸ゴムが巻かれることによって形成される。延伸率は通常800%から1100%程度と極めて高いため、延伸によって糸ゴムが結晶化を起ししやすい。結晶化の程度が大きいと、ゴルフボールの反発性能が不十分となってしまう。結晶化の抑制には、

40

- (1) 糸ゴムにおけるポリスルフィド結合の比率を高めること、
  - (2) トランス1,4結合の比率が高い合成ポリイソプレンを用いること
- 等の手段が考えられる。

【0007】

糸ゴムは、ゴムが架橋されることによって得られる。通常は、硫黄と加硫促進剤とが併用されることによって架橋がなされる。この加硫促進剤の品種に工夫が施されることによって、ポリスルフィド結合の比率が高められうる。具体的には、チアゾール系加硫促進剤、塩基性であるアミン系加硫促進剤等が用いられる。チアゾール系加硫促進剤とアミン系加硫促進剤とが併用された場合、このアミン系加硫促進剤は、チアゾール系加硫促進剤による架橋の速度を高めて生産効率を向上させることにも寄与する。

50

## 【0008】

ところで外皮層は、糸巻き層にアイオノマー樹脂等の材料が被覆されることによって得られる。被覆工程では、材料が高温下で軟化され、外皮層が成型される。この際、糸ゴムも高温下（例えば140以上）に曝される。これにより糸ゴムが熱劣化を起こすことがある。熱劣化が激しいと、延伸時の結晶化が抑制されているにもかかわらず、ゴルフボールの反発性能が低下してしまう。

## 【0009】

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、延伸時の結晶化及び外皮層成型時の熱劣化が起こりにくいゴルフボール用糸ゴムの提供と、この糸ゴムが用いられたゴルフボールの提供とを目的とするものである。

10

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するためになされた発明は、硫黄及び加硫促進剤にてゴムが架橋されることによって得られるゴルフボール用糸ゴムであって、このゴムが、トランス1,4結合の比率が2%以上4%以下である合成ポリイソブレンを60質量%以上含んでおり、この加硫促進剤が、66質量%以上の非塩基性加硫促進剤と、10質量%以上30質量%以下のアミン系加硫促進剤とを含んでいることを特徴とするゴルフボール用糸ゴム、である。

20

## 【0011】

前述のように、従来の糸ゴムにはアミン系加硫促進剤が好んで用いられている。本発明者は、このアミン系加硫促進剤等の塩基性加硫促進剤が熱劣化を助長する一因であることを突きとめ、本発明を完成させるに至った。本発明の糸ゴムには非塩基性加硫促進剤が用いられており、この非塩基性加硫促進剤の全加硫促進剤に占める比率が66質量%以上なので（すなわち塩基性加硫促進剤の比率が34質量%以下なので）、糸ゴムの熱劣化が抑制される。この糸ゴムが用いられることにより、反発性能に優れたゴルフボールが得られる。塩基性加硫促進剤が熱劣化を助長する理由は詳細には不明であるが、被覆層成型時の加熱により、塩基性加硫促進剤の残留官能基が基点となってスルフィド結合を切断するためと推測される。

30

## 【0012】

アミン系加硫促進剤は、前述のようにポリスルフィド結合比率の向上、曳いては延伸時の結晶化抑制にも寄与する。本発明の糸ゴムでは、塩基性加硫促進剤（アミン系加硫促進剤を含む）の配合量が抑制されてはいるが、この糸ゴムはトランス1,4結合の比率が高い合成ポリイソブレン、具体的にはトランス1,4結合の比率が2%以上4%以下である合成ポリイソブレンを60質量%以上含んでいるので、延伸時の結晶化も十分に抑制される。

## 【0013】

本発明に係る糸ゴムは10質量%以上30質量%以下のアミン系加硫促進剤を含んでいるので、外皮層成型時の熱劣化が抑制されつつ、糸ゴムの架橋時間が短縮されてゴルフボールの生産効率が向上する。

40

## 【0014】

好ましくは、加硫促進剤の量に対する硫黄の量の質量比、すなわち（硫黄量/加硫促進剤量）の値は、0.8/1以上8/1以下である。これにより、塩基性加硫促進剤の配合量が抑制されているにもかかわらず、糸ゴムにおけるポリスルフィド結合の比率がほぼ維持される。

## 【0015】

この糸ゴムは、特に外皮層の成型温度が140以上であるゴルフボールに好適である。熱劣化が懸念される高温（140以上）での外皮層成型工程において、塩基性加硫促進剤の配合量低減による熱劣化抑制効果が顕著である。

50

## 【 0 0 1 6 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、適宜図面が参照されつつ、本発明の実施形態が説明される。

## 【 0 0 1 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態にかかるゴルフボール 1 が示された斜視図である。このゴルフボール 1 は、センター 2 と、糸巻き層 3 と、外皮層 4 とを備えている。このゴルフボール 1 は、外皮層 4 のさらに外側にマーク層及び塗装層を備えているが、これらは図示が省略されている。また、このゴルフボール 1 は外皮層 4 の表面にディンプルを備えているが、このディンプルも図示が省略されている。

## 【 0 0 1 8 】

センター 2 は球体であり、ゴム組成物が架橋されることによって構成された、いわゆるソリッドセンターである。センター 2 に用いられるゴムの種類は特には制限されず、例えばポリブタジエン、天然ゴム等が用いられうる。センター 2 の直径は、通常は 20 mm 以上 35 mm 以下程度である。なお、ソリッドセンターに代えて、架橋ゴムからなる中空の球状袋体の内部に液体又はペースト状流動体が充填された、いわゆるリキッドセンターが用いられてもよい。

## 【 0 0 1 9 】

糸巻き層 3 は、センター 2 の回りに延伸された糸ゴムが巻かれることによって形成されている。糸巻き層 3 は、糸ゴムと若干の空隙とを含む。巻かれる際の糸ゴムの延伸率は、800% から 1100% 程度である。糸巻き層 3 の厚みは、通常は 1.5 mm 以上 15 mm 以下程度である。センター 2 及び糸巻き層 3 によって、コア 5 が構成される。

## 【 0 0 2 0 】

外皮層 4 はコア 5 の外側に、糸巻き層 3 と密着して設けられている。外皮層 4 の材質は特には制限されず、例えばアイオノマー樹脂等の合成樹脂を基材とする樹脂組成物や、バラタが好適に用いられる。外皮層 4 の厚みは、通常は 1 mm 以上 4 mm 以下程度である。

## 【 0 0 2 1 】

図 2 は、図 1 のゴルフボール 1 の糸巻き層 3 に用いられている糸ゴム 6 が示された斜視図である。この糸ゴム 6 は、ゴム組成物が架橋されることによって得られたものである。このゴム組成物の基材ゴムは、合成ポリイソプレンである。合成ポリイソプレンは、トランス 1, 4 結合を含んでいる。このトランス 1, 4 結合は立体構造なので、延伸時におけるシス 1, 4 結合の結晶化を阻止する。合成ポリイソプレンと共に天然ゴム、ポリブタジエン等の他のゴムが併用されてもよいが、併用される場合でも全ゴムに占める合成ポリイソプレンの比率が 60 質量% 以上、さらには 70 質量% 以上、特には 80 質量% 以上とされるのが好ましい。なお、延伸時の糸切れ防止の観点からは、合成ポリイソプレンに 10 質量% 以下の範囲で天然ゴムが混合されるのが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

この合成ポリイソプレンは、2% 以上 4% 以下の比率でトランス 1, 4 結合を含んでいる。この比率が 2% 未満であると、延伸時の結晶化抑制効果が不十分となってしまうことがある。この観点から、比率は 2.5% 以上が特に好ましい。逆に、この比率が 4% を超えると、延伸される前の段階から糸ゴム 6 の弾性が低下してゴルフボール 1 の反発性能が不十分となってしまうことがある。この観点から、比率は 3.5% 以下が特に好ましい。このような、トランス 1, 4 結合を多く含む合成ポリイソプレンは、一般的にはリチウム系触媒によって重合される。なお、トランス 1, 4 結合の比率は、核磁気共鳴装置 (NMR) によって既知の方法で測定される。

## 【 0 0 2 3 】

ゴムは、硫黄及び加硫促進剤によって架橋されている。この加硫促進剤には、非塩基性加硫促進剤 (中性加硫促進剤又は酸性加硫促進剤) が 66 質量% 以上含まれている。すなわち、全加硫促進剤に占める塩基性加硫促進剤の比率は、34 質量% 以下である。非塩基性加硫促進剤は外皮層成型時の熱劣化を助長しにくい。非塩基性加硫促進剤の比率が 66 質量% 未満であると、相対的に塩基性加硫促進剤の比率が大きくなり、外皮層成型時に糸ゴ

10

20

30

40

50

ム 6 が熱劣化を起こしやすい。この観点から、非塩基性加硫促進剤の比率は 75 質量% がより好ましく、85 質量% 以上が特に好ましい。熱劣化抑制の観点からは、非塩基性加硫促進剤の比率が 100 質量% であること、すなわち塩基性加硫促進剤が全く配合されないことが理想的である。

【0024】

非塩基性加硫促進剤としては、例えばチアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジオカルバミン酸塩系加硫促進剤、キサントゲン酸塩系加硫促進剤等が挙げられる。なかでも、ポリスルフィド結合の比率が高まるとの観点から、チアゾール系加硫促進剤及びスルフェンアミド系加硫促進剤が好適である。チアゾール系加硫促進剤の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール（例えば大内新興化学工業社の商品名「ノクセラ-M」）、ジベンゾチアジルスルフィド（同「ノクセラ-DMP」）等が挙げられる。スルフェンアミド系加硫促進剤の具体例としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（同「ノクセラ-CZ」）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（同「ノクセラ-NS」）等が挙げられる。チウラム系加硫促進剤の具体例としては、テトラエチルチウラムジスルフィド（同「ノクセラ-TET」）、テトラブチルチウラムジスルフィド（同「ノクセラ-TBT」）等が挙げられる。

10

【0025】

一方、塩基性加硫促進剤としては、例えばグアニジン系加硫促進剤、アルデヒドアミン系加硫促進剤、アルデヒドアンモニア系加硫促進剤等が挙げられる。グアニジン系加硫促進剤の具体例としては、1,3-ジフェニルグアニジン（大内新興化学工業社の商品名「ノクセラ-D」）、ジ-ortho-トリルグアニジン（同「ノクセラ-DT」）等が挙げられる。アルデヒドアミン系加硫促進剤の具体例としては、n-ブチルアルデヒドアニリン（同「ノクセラ-8」）等が挙げられる。

20

【0026】

加硫促進剤として、非塩基性加硫促進剤の比率が上記範囲を下回らない範囲で、アミン系加硫促進剤（このアミン系加硫促進剤は塩基性加硫促進剤の一種である）が併用されてもよい。アミン系加硫促進剤の併用により、架橋速度が速まってゴルフボール 1 の生産効率が向上する。全加硫促進剤に占めるアミン系加硫促進剤の比率は、10 質量% 以上 30 質量% 以下が好ましい。この比率が 10 質量% 未満であると、加硫速度向上効果が不十分となることがある。この観点から、比率は 15 質量% 以上が特に好ましい。逆に、この比率が 30 質量% を超えると、外皮層成型時の系ゴム 6 の熱劣化が助長されてしまうことがある。この観点から、比率は 25 質量% 以下が特に好ましい。

30

【0027】

ゴムが硫黄と加硫促進剤とで架橋された系ゴム 6 では、ゴム分子間が 2 個以上の硫黄によって架橋されたポリスルフィド結合（ジスルフィド結合を含む）と、ゴム分子間が 1 個の硫黄によって架橋されたモノスルフィド結合とが併存する。モノスルフィド結合部分は系ゴム 6 が延伸されると結晶化を起こしやすく、逆にポリスルフィド結合部分は延伸によっても結晶化を起こしにくい。従って、全結合量に占めるポリスルフィド結合の比率が高ければ、結晶化が抑制されて系ゴム 6 のヒステリシロスが低くなり、ゴルフボールの反発性能が向上する。具体的には、全結合量に占めるポリスルフィド結合の比率は 70% 以上が好ましく、95% 以上が特に好ましい。

40

【0028】

ポリスルフィド結合の比率 (R) は、全体の架橋密度が (  $\tau$  ) とされ、ポリスルフィド結合の架橋密度が (  $\rho$  ) とされたとき、下記数式 (I) によって算出される。

【0029】

$$R = \rho / \tau \quad \text{--- (I)}$$

【0030】

ここで、ポリスルフィド結合の架橋密度 (  $\rho$  ) は、モノスルフィド結合の架橋密度が (  $\rho_M$  ) とされたとき、下記数式 (II) によって算出される。

50

【 0 0 3 1 】

$$P = T - M \quad \dots (I I)$$

【 0 0 3 2 】

架橋密度の算出は、以下の手順で行われる。まず、糸ゴム 6 に裁断される前の架橋ゴムシートから、直径 3 mm の円柱状試験片が打ち抜かれる。この試験片が 20 でアセトンに 24 時間浸漬され、オイル及び老化防止剤が抽出される。抽出後の試験片は、テトラヒドロフラン ( T H F ) とベンゼンとが 1 : 1 の質量比で混合された 20 の溶剤中に 24 時間浸漬され、膨潤させられる。次に、テトラヒドロフラン ( T H F ) とベンゼンとが 1 : 1 の質量比で混合された 20 の溶剤が満たされた T M A 装置に、試験片が投入される。そして、この T M A 装置にて、圧縮応力と歪みとの関係から、 $( \sigma_0 / ( 1 / \epsilon^2 - ) )$  の値が求められる。こうして得られた数値及び試験片の各種寸法が、下記数式 ( I I I ) に示されるフローリーの理論式に代入され、糸ゴム 6 の全架橋密度 (  $T$  ) が算出される。なお、試験は 3 個の試験片について行われ、この結果が平均される。

10

【 0 0 3 3 】

【 数 1 】

$$\gamma_T = \frac{\gamma e'}{V_0'} = \frac{\tau_0}{RT \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)} \sqrt[3]{\frac{1-\phi}{(L_{s0}/L_0)^{3-\phi}}} \quad \text{---(III)}$$

$\tau_0$  : 応力 =  $f/A_0$  [g/mm<sup>2</sup>]

$f$  : 応力 [g]

$\gamma e$  : 架橋点数 [個]

$\gamma e'$  : 架橋点数 [mol]

$K$  : ホルツマン定数  $1.381 \times 10^{-23}$  [J/K]

$R$  : 気体定数  $8.314$  [J/mol·K] →  $R = kNa$  ( $Na$ : アボガドロ数 =  $6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

$T$  : 測定温度 [K]

$V_0$  : 試料全体積 [mm<sup>3</sup>]

$V_0'$  : 純ゴムポリマー体積 =  $V_0 (1-\phi)$  [mm<sup>3</sup>]

$\phi$  : フィラー体積分率 (フィラー体積/ゴム全体積)

$\alpha$  : 膨潤後試料圧縮率 =  $L_s/L_{s0}$

$L_0$  : 膨潤前試料高さ [mm]

$L_s$  : 圧縮された膨潤試料高さ [mm]

$L_{s0}$  : 膨潤後試料高さ [mm]

$A_0$  : 膨潤前試料端面面積 [mm<sup>2</sup>]

$A_1$  : 膨潤後試料端面面積 =  $A_0 (L_{s0}/L_0)$  [mm<sup>2</sup>]

ここで  $\tau_0$  は

$$\tau_0 = \frac{RT \gamma e'}{V_0'} \sqrt[3]{\frac{(L_{s0}/L_0)^{3-\phi}}{1-\phi} \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)}$$

として求められる。

#### 【0034】

モノスルフィド結合の架橋密度 ( $\gamma_M$ ) 算出のための測定は、テトラヒドロフランとベンゼンとの 1 : 1 混合液に LiAlH 触媒を加えて試験片を膨潤させる以外は、前述の架橋密度 ( $\gamma_T$ ) の測定と同様の方法にて行われる。また、架橋密度 ( $\gamma_M$ ) の算出は、前述の数式 (III) に準じてなされる。この際、数式 (III) における ( $\gamma_T$ ) は ( $\gamma_M$ ) に置換される。

#### 【0035】

加硫促進剤の量に対する硫黄の量の質量比、すなわち (硫黄量 / 加硫促進剤量) の値は、0.8 / 1 以上 8 / 1 以下が好ましい。この値が 0.8 / 1 未満であると、系ゴム 6 にお

10

20

30

40

50

けるモノスルフィド結合の比率が多くなり（すなわちポリスルフィド結合の比率が少なくなり）、延伸時の結晶化が助長されてしまうことがある。この観点から、この値は1/1以上がより好ましく、2/1以上が特に好ましい。逆に、この値が8/1を超えると、ブルーミングによって糸ゴム6の諸物性が低下してしまうことがある。この観点から、この値は5/1以下がより好ましく、4/1以下が特に好ましい。

**【0036】**

硫黄の配合量は、ゴム100部に対して0.5部以上7部以下が好ましい。硫黄の配合量が0.5部未満であると、糸ゴム6の架橋密度が低くなって引張強度が不十分となってしまうことがある。この観点から、硫黄の配合量は1部以上が特に好ましい。逆に、硫黄の配合量が7部を超えると、糸ゴム6の破断時伸び（EB）が小さくなり、巻き付け時に十分な延伸が困難となってしまうことがある。この観点から、硫黄の配合量は4部以下が特に好ましい。なお、本明細書において「部」で示される数値は、質量が基準とされたときの比を意味する。

10

**【0037】**

加硫促進剤の配合量は、ゴム100部に対して0.3部以上3部以下が好ましい。加硫促進剤の配合量が0.3部未満であると、糸ゴム6の架橋密度が低くなって引張強度が不十分となってしまうことがある。この観点から、加硫促進剤の配合量は0.5部以上が特に好ましい。逆に、加硫促進剤の配合量が3部を超えると、糸ゴム6の破断時伸び（EB）が小さくなり、巻き付け時に十分な延伸が困難となってしまうことがある。この観点から、加硫促進剤の配合量は2部以下が特に好ましい。

20

**【0038】**

糸ゴム6に用いられるゴム組成物には、前述の硫黄、加硫促進剤の他、架橋助剤として酸化亜鉛等が配合されてもよく、さらにクレー等の充填剤、オイル等の軟化剤、老化防止剤、その他の添加剤等が適量配合されても良い。

**【0039】**

糸ゴム6の厚みは0.35mm以上0.6mm以下が好ましく、0.4mm以上0.55mm以下が特に好ましい。厚みが上記範囲未満であると、延伸時に糸切れが生じやすくなってしまうことがある。逆に、厚みが上記範囲を超えると、巻かれる際に糸ゴム6が伸びにくく、このためコア5における糸ゴム6の密度が小さくなってしまうことがある。糸ゴム6の密度が小さなコア5が用いられたゴルフボール1は硬度が低く、反発性能が劣ったものになってしまう。なお、糸ゴム6の厚みは、便宜上架橋ゴムシートの段階で測定されてもよい。

30

**【0040】**

糸ゴム6は、好ましくは混練工程、押出工程、架橋工程及び裁断工程を経て得られる。まず混練工程では、ゴム、架橋剤、添加剤等が混練され、ゴム組成物が得られる。混練には、ニーダー、バンバリーミキサー等の密閉式混練機やオープンロール等が用いられる。

**【0041】**

次に、押出工程では、混練工程で得られたゴム組成物が押出機のシリンダーに投入され、ヘッド部の口金から押し出される。口金開口はスリット状であり、ゴム組成物はシート状に押し出される。押し出された未架橋ゴムシートは、通常、例えばローラ加工等によって薄肉化される。ローラヘッド押出機が用いられ、押出とローラ加工とがワンパスで行われるのが、生産性の観点から好ましい。もちろん、押出後のカレンダー工程によって薄肉化が達成されてもよい。

40

**【0042】**

架橋工程では、未架橋ゴムシートが架橋されて架橋ゴムシートとなる。好ましくは、連続架橋装置によって架橋がなされる。この連続架橋装置は、熱ローラとこの熱ローラに圧接されたベルトとを備えたものである。未架橋ゴムシートは、熱ローラとベルトとの間を通される。この際、未架橋ゴムシートは加圧されつつ加熱され、架橋する。連続架橋装置が用いられることにより、架橋ゴムシートの表面粗さが小さくなる。このような連続架橋装置としては、米国アダムソン（Adams on）社のロートキュア（Rote - Cure

50

)式装置、ドイツ国ベルストルフ(B e r s t o r f f)社のオーマ(A U M A)式装置等が挙げられる。この連続架橋装置では、未架橋ゴムシートが常に熱ローラと当接しつつ架橋される。従って、例えば未架橋ゴムシートがローラに何重にも巻き取られて加硫缶で架橋される場合のように、内寄りのシートと外寄りのシートとの熱回りが異なって物性にばらつきが生じてしまうことがない。もちろん、上記加硫缶等によって架橋ゴムシートが得られてもよい。

#### 【0043】

架橋ゴムシートは、裁断工程において所定幅に裁断される。裁断には、既知のカッター装置が用いられ得る。こうして、糸ゴム6が得られる。この糸ゴム6がセンター2に巻き付けられて、コア5が得られる。一方、アイオノマー樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、  
10  
パラタ等を主成分とする半球状のハーフシェルが成型され、2個のハーフシェルがコア5に貼り合わされる。そして、これらが共に半球状のキャビティを備えた上型及び下型からなる金型に投入され、加圧・加熱されて外皮層4が成型される。もちろん、例えば射出成型法等によって外皮層4が成型されてもよい。外皮層4の成型温度が140以上の高温であっても、糸ゴム6は非塩基性加硫促進剤を多く含むゴム組成物からなるので、この糸ゴム6の熱劣化が抑制される。

#### 【0044】

##### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明の効果が明らかにされるが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきではないことはもちろんである。  
20

#### 【0045】

##### [実施例1]

3%のトランス1,4結合と92%のシス1,4結合を含む合成ポリイソプレン(シェル社の商品名「IR309」)85部、天然ゴム(ペールクレープ)15部、酸化亜鉛(堺化学社の商品名「亜鉛華1号」)0.5部、老化防止剤としての2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(大内新興化学工業社の商品名「ノクラック200」)1部、硫黄3.0部、アミン系加硫促進剤である1,3-ジフェニルグアニジン(大内新興化学工業社の商品名「ノクセラード」)0.2部及び非塩基性加硫促進剤であるジベンゾチアジルスルフィド(大内新興化学工業社の商品名「ノクセラードMP」)0.7部をニーダーに投入し、混練してゴム組成物を得た。  
30

#### 【0046】

このゴム組成物をリボン状とし、これをローラヘッド押出機のシリンダーに投入した。そして、厚みが4mmで幅が200mmの口金を備えたヘッド部からこのゴム組成物を押し出し、幅が300mmであり、厚みが0.5mmである未架橋ゴムシートを得た。なお、シリンダー内の温度は70とし、ヘッド部の温度を90とし、ロール温度を90とし、スクリュウの回転数を20rpmとした。

#### 【0047】

こうして得られた未架橋ゴムシートを連続架橋装置(米国アダムソン社のロートキュア式装置)を用いて連続架橋し、架橋ゴムシートを得た。架橋温度は150であり、加圧力は0.2MPaであり、架橋時間は7分であった。この架橋ゴムシートを幅が2mmとなるように裁断し、糸ゴムを得た。  
40

#### 【0048】

一方、ポリブタジエン(日本合成ゴム社の商品名「BR01」)100部、酸化亜鉛(前述の「亜鉛華1号」)5部、硫酸バリウム75部、スルフェンアミド系加硫促進剤としてのN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(大内新興化学工業社の商品名「ノクセラードCZ」)0.2部及び硫黄9部をニーダーに投入し、混練してゴム組成物を得た。このゴム組成物を、それぞれ半球状のキャビティを備えた上型及び下型からなる金型に投入し、150で30分間架橋して、直径が32mmのセンターを得た。このセンターに、延伸率が1000%となるように延伸しつつ糸ゴムを巻き付けて、直径が39mmのコアを得た。  
50

## 【 0 0 4 9 】

アイオノマー樹脂（三井デュボンポリケミカル社の商品名「ハイミラン 1 6 0 5」）5 0 部、他のアイオノマー樹脂（三井デュボンポリケミカル社の商品名「ハイミラン 1 6 5 2」）5 0 部及び酸化チタン 2 部からなる樹脂組成物を用い、射出成型法にて厚みが 2 mm である半球状のハーフシェルを成型した。このハーフシェル 2 個をコアに貼り合わせ、半球状のキャピティを備えた上型及び下型からなる金型に投入して 1 6 0 で 3 分間加圧・加熱し、外皮層を成型した。この外皮層に既知の方法にて塗装を施し、実施例 1 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 0 】

## [ 実施例 2 及び比較例 1 ]

ゴム及び加硫促進剤の配合量を下記の表 1 に示されるように変量させた他は実施例 1 と同様にして、実施例 2 及び比較例 1 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 1 】

## [ 実施例 3 及び 4 並びに比較例 2 ]

加硫促進剤の配合量を下記の表 1 に示されるように変量させた他は実施例 1 と同様にして、実施例 3 及び 4 並びに比較例 2 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 比較例 3 及び 4 ]

ノクセラード M P に代えて他の非塩基性加硫促進剤である N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（前述の「ノクセラード C Z」）を用い、加硫促進剤の配合量を下記の表 1 に示されるように変量させた他は実施例 1 と同様にして、比較例 3 及び 4 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 3 】

## [ 実施例 5 及び 6 ]

硫黄及び加硫促進剤の配合量を下記の表 1 に示されるように変量させた他は実施例 1 と同様にして、実施例 5 及び 6 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 4 】

## [ 実施例 7 ]

ノクセラード M P に代えて他の非塩基性加硫促進剤である N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（前述の「ノクセラード C Z」）を用い、硫黄及び加硫促進剤の配合量を下記の表 1 に示されるように変量させた他は実施例 1 と同様にして、実施例 7 のゴルフボールを得た。

## 【 0 0 5 5 】

## [ ボールの反発係数の測定 ]

各ゴルフボールに、質量が 2 0 0 g であるアルミニウム製の中空円柱を 4 0 m / s の速度で衝突させた。そして、衝突前後における中空円柱の速度及び衝突後のゴルフボールの速度を計測し、運動量保存の法則に従ってゴルフボールの反発係数を求めた。1 0 個のゴルフボールについて測定された平均値が、下記の表 1 に示されている。

## 【 0 0 5 6 】

## [ 圧縮変形量の測定 ]

コアにまず初荷重 9 8 N を掛け、徐々に荷重を高めて終荷重として 1 2 7 4 N を掛け、この初荷重から終荷重までのコアの変形量を測定した。同様の方法で、ゴルフボールの変形量も測定した。そして、コアの変形量からゴルフボールの変形量を減じた値を算出し、「圧縮変形量の差」とした。なお、コア及びゴルフボールの変形量は、それぞれ 1 0 個ずつのサンプルに付いて測定した値の平均値を用いた。この結果が、下記の表 1 に示されている。

## 【 0 0 5 7 】

## [ 加硫時間の測定 ]

各系ゴムに用いたゴム組成物を、加硫測定機（オリエンテック社の商品名「I I I 型キュラスト」）による加硫試験に供し、加硫曲線を求めた。そして T 9 0 を求め、これに 3 分

10

20

30

40

50

を加えた値を加硫時間とした。この結果が、下記の表 1 に示されている。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

表1 評価結果

(配合単位：部)

	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 1	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	実施例 5	比較例 5	実施例 6	比較例 6	実施例 7
合成ポリイソブレン	50	70	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
天然ゴム	50	25	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
酸化亜鉛	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.15	1.0	1.0	1.0	1.0
アミン系加硫促進剤 D	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1	0.7	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	—
非塩基性加硫促進剤 DMP	1.0	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	—	—	0.7	1.0	0.7	1.0	0.5
非塩基性加硫促進剤 CZ	—	—	—	—	—	—	0.2	0.5	—	—	—	—	0.5
非塩基性加硫促進剤の比率(質量%)	83	78	58	78	83	87	22	50	70	70	77	77	100
アミン系加硫促進剤の比率(質量%)	17	22	42	22	17	13	78	50	30	30	23	23	0
硫黄量/加硫促進剤量	2.5	3.3	3.3	3.3	2.5	3.8	3.3	3.0	1.15	0.77	0.77	0.77	3.0
ボールの反撥係数	0.7869	0.8014	0.7952	0.8096	0.8189	0.8157	0.7861	0.7910	0.8060	0.8074	0.8074	0.8074	0.8228
コアの圧縮変形量(mm) A	2.66	2.69	2.61	2.72	2.66	2.75	2.65	2.68	2.71	2.77	2.77	2.77	2.69
ボールの圧縮変形量(mm) B	2.71	2.74	2.96	2.77	2.65	2.73	3.25	3.06	2.81	2.82	2.82	2.82	2.59
圧縮変形量の差(mm) A-B	-0.05	-0.05	-0.35	-0.05	+0.01	+0.02	-0.60	-0.38	-0.10	-0.05	-0.05	-0.05	+0.10
加硫時間(min)	9	9	7	9	9	14	7	8	7	7	7	7	30

【0059】

表1において、比較例1のゴルフボールの反撥係数が低いのは、合成ポリイソブレンの配

含量が少ないからである。また、比較例 2、3 及び 4 のゴルフボールの反発係数が低いのは、非塩基性加硫促進剤の比率が少なくアミン系加硫促進剤の比率が多いので、外皮層成型時に糸ゴムが熱劣化を起こしたためである。これに対し、合成ポリイソプレンの配合量が 60 質量% 以上であり、全加硫促進剤に占める非塩基性加硫促進剤の比率が 66 質量% 以上である各実施例のゴルフボールは、反発性能に優れている。これらの評価結果より、本発明の優位性が明らかにされる。

【0060】

【発明の効果】

以上説明されたように、本発明の糸ゴムでは、延伸時の結晶化及び外皮層成型時の熱劣化が起こりにくい。この糸ゴムが用いられたゴルフボールは、反発性能に優れる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施形態にかかるゴルフボールが示された斜視図である。

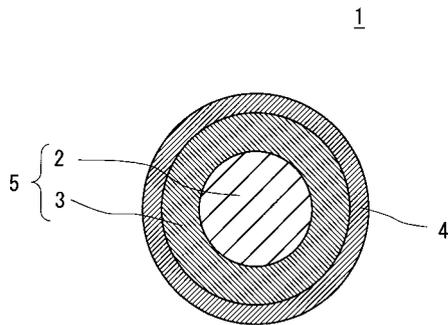
【図 2】図 2 は、図 1 のゴルフボールの糸巻き層に用いられている糸ゴムが示された斜視図である。

【符号の説明】

- 1・・・ゴルフボール
- 2・・・センター
- 3・・・糸巻き層
- 4・・・外皮層
- 5・・・コア
- 6・・・糸ゴム

20

【図 1】



【図 2】

