



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102526998 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201110463020. 9

A63B 37/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2010-294589 2010. 12. 29 JP

2010-294590 2010. 12. 29 JP

2010-294591 2010. 12. 29 JP

2011-139902 2011. 06. 23 JP

2011-139904 2011. 06. 23 JP

US 5605512 A, 1997. 02. 25,

CN 101534908 A, 2009. 09. 16,

审查员 程三飞

(73) 专利权人 邓禄普体育用品株式会社

地址 日本兵库县神户市中央区胁浜町 3 丁目 6 番 9 号

(72) 发明人 三仓千惠美 新藤绚香 栗原骏
伏原和久

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 徐申民 杜娟

(51) Int. Cl.

A63B 37/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

高尔夫球

(57) 摘要

本课题的目的是为了提供开球击球飞行距离大的高尔夫球。解决手段是发明了一种高尔夫球,其特征在于,具有球核和至少一层以上的包覆所述球状球核的外壳,所述球状球核由橡胶组合物形成,所述橡胶组合物含有(a)基材橡胶、(b)作为共交联剂的碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸以及/或者其金属盐、(c)交联引发剂、(d)碳原子数为1~13的羧酸盐;当(b)作为共交联剂只含有碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸时,所述橡胶组合物进一步含有(e)金属化合物。

1. 一种高尔夫球,其特征在于,具有球状球核和至少一层包覆所述球状球核的外壳,所述球状球核由橡胶组合物形成,

所述橡胶组合物含有 (a) 基材橡胶、(b) 作为共交联剂的碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐、(c) 交联引发剂、(d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐;

当 (b) 作为共交联剂只含有碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸时,所述橡胶组合物进一步含有 (e) 金属化合物;

所述橡胶组合物中,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,含有 15 质量份 ~ 50 质量份的 (b) 碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐,0.2 质量份 ~ 5 质量份的 (c) 交联引发剂,0.5 质量份 ~ 30 质量份的 (d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐。

2. 如权利要求 1 记载的高尔夫球,其中,所述橡胶组合物中,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,含有 1.5 质量份 ~ 20 质量份的 (d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐。

3. 如权利要求 1 记载的高尔夫球,其中,所述球状球核的表面硬度与中心硬度的硬度差以 JIS-C 硬度表示在 30 以上。

4. 如权利要求 1 记载的高尔夫球,其中,所述橡胶组合物中,含有 (b) 作为共交联剂的碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐。

5. 如权利要求 1 记载的高尔夫球,其中,所述 (d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐是脂肪酸盐。

6. 如权利要求 5 记载的高尔夫球,其中,所述脂肪酸盐是脂肪酸锌盐。

7. 如权利要求 1 记载的高尔夫球,其中,所述橡胶组合物进一步含有 (f) 有机硫化合物。

8. 如权利要求 7 记载的高尔夫球,其中,所述 (f) 有机硫化合物是苯硫酚类、二苯二硫化物类、萘硫酚类、秋兰姆二硫化物类或它们的金属盐。

9. 如权利要求 7 记载的高尔夫球,其中,所述橡胶组合物中,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,含有 0.05 质量份 ~ 5 质量份的 (f) 有机硫化合物。

10. 如权利要求 1 ~ 9 任意一项记载的高尔夫球,其中,所述橡胶组合物中,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,含有 20 质量份 ~ 45 质量份的 (b) 碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐。

高尔夫球

技术领域

[0001] 本发明涉及一种开球击球飞行距离大的高尔夫球,更详细地,是涉及一种高尔夫球球核的改良。

背景技术

[0002] 作为延长开球击球(driver shot)时高尔夫球飞行距离的方法,例如有,使用高反弹性球核的方法、使用具有硬度从球核的中心向表面递增的硬度分布的球核的方法。前者有提高高尔夫球初速度的效果,后者有提高击出角度、降低旋转的效果。击出角度高以及低旋转的高尔夫球,其飞行距离会增大。

[0003] 作为提高球核反弹性的技术,例如有专利文献1~6。专利文献1、2中公开了一种具有内核的实心高尔夫球,所述内核相对于橡胶100重量份,混合了作为共交联剂的丙烯酸锌、作为共交联助剂的棕榈酸、硬脂酸或肉豆蔻酸、作为共交联助剂的氧化锌、反应速度阻滞剂。

[0004] 专利文献3中公开了一种由橡胶组合物得到的实心高尔夫球,所述橡胶组合物相对于基材橡胶100重量份,含有15~35重量份的 α , β -不饱和羧酸、7~60重量份的与该 α , β -不饱和羧酸反应形成盐的金属化合物以及1~10重量份的高级脂肪酸金属盐。

[0005] 专利文献4公开了一种高尔夫球,其特征在于,在基材橡胶中,以填充材料、有机过氧化物、 α , β -不饱和羧酸以及/或者其金属盐为必须成分,以其中混合饱和或不饱和脂肪酸铜盐而成的橡胶组合物的交联成型物作为组成部分。

[0006] 专利文献5公开了一种高尔夫球及其组成成分,其中,从含有从聚丁二烯以及与其它弹性体的聚丁二烯混合物所构成的群组中选出的基础弹性体、不饱和单羧酸的至少一种金属盐、自由基引发剂以及非共轭二烯单体的组合物而成形。

[0007] 专利文献6公开了一种高尔夫球的制造方法,其特征在于,橡胶材料中混合不饱和羧酸以及/或者其金属盐,预先制成不饱和羧酸以及/或者其金属盐的母料,利用该母料制成含有所述橡胶材料的橡胶组合物,是以该橡胶组合物的加热成形物作为高尔夫球组成部分的高尔夫球制造方法,所述不饱和羧酸以及/或者其金属盐母料含有下述(A)~(C)。

[0008] (A) 改性聚丁二烯20~100质量%,其乙烯含量为0~2%以及顺式1,4-结合的含量占80%以上,而且具有活性末端,其活性末端被至少1种烷氧基硅烷化合物改性而成

[0009] (B) 上述(A)橡胶成分之外的二烯橡胶80~0质量%

[0010] [上述数字表示以(A)和(B)的总计量为100时的质量%。]

[0011] (C) 不饱和羧酸以及/或者其金属盐

[0012] 例如,专利文献7~10公开了一种具有硬度分布的球核。专利文献7公开了一种双层高尔夫球,其中,在由含有基材橡胶、共交联剂以及有机过氧化物的橡胶组合物形成的球核,与外壳所构成的双层高尔夫球中,该球核以JIS-C型硬度计表示,具有中心硬度1为58~73、距中心5~10mm的硬度2为65~75、距中心15mm的硬度3为74~82、表面硬度4为76~84的硬度分布,硬度2在硬度范围内大致一定,而且,其它满足 $1 < 2 < 3 \leq 4$

的关系。

[0013] 专利文献 8 公开了一种高尔夫球,其中,在具备实心球核和包覆它的外壳层的实心高尔夫球中,所述实心球核由橡胶组合物形成,该橡胶组合物中,相对于含有 60 ~ 100 质量%的含 60%以上的顺式 -1,4- 结合、利用稀土类元素系催化剂合成的聚丁二烯橡胶的橡胶基材 100 质量份,还含有 0.1 ~ 5 质量份的有机硫化合物、不饱和羧酸或其金属盐、无机物填料以及抗老化剂,同时,实心球核的负荷从初期负荷 10kgf 至终负荷 130kgf 时的变形量为 2.0 ~ 4.0mm,而且,实心球核具有如下表所示的硬度分布。

[0014] [表 1]

[0015]

实心球核硬度分布	肖氏 D 硬度
中心	30 ~ 48
距中心 4mm 的部分	34 ~ 52
距中心 8mm 的部分	40 ~ 58
距中心 12mm 的部分 (Q)	43 ~ 61
距表面 2 ~ 3mm 的内侧部分 (R)	36 ~ 54
表面 (S)	41 ~ 59
硬度差 [(Q)-(S)]	1 ~ 10
硬度差 [(S)-(R)]	3 ~ 10

[0016] 专利文献 9 公开了一种实心高尔夫球,在具备实心球核和包覆它的外壳层的实心高尔夫球中,所述实心球核由橡胶组合物形成,该橡胶组合物中,相对于含有 60 ~ 100 质量份的含 60%以上的顺式 -1,4- 结合、利用稀土类元素系催化剂合成的聚丁二烯橡胶的橡胶基材 100 质量份,还含有 0.1 ~ 5 质量份有机硫化合物、不饱和羧酸或其金属盐、无机物填料,同时,实心球核的负荷从初期负荷 10kgf 至终负荷 130kgf 时的变形量为 2.0 ~ 4.0mm,而且,实心球核具有如下表所示的硬度分布。

[0017] [表 2]

[0018]

实心球核硬度分布	肖氏 D 硬度
中心	25 ~ 45
距中心 5 ~ 10mm 的部分	39 ~ 58
距中心 15mm 的部分	36 ~ 55

表面	55 ~ 75
中心与表面的硬度差	20 ~ 50

[0019] 专利文献 10 公开了一种多层实心高尔夫球,其特征在於,具有球核、包覆于球核的包围层、包覆于包围层的中间层、包覆于中间层的在表面形成多数个凹痕的外壳的多层实心高尔夫球中,所述球核以橡胶材料为主材料制成,从球核的中心至球核表面硬度逐渐增加,球核中心与球核表面的硬度差以 JIS-C 硬度表示在 15 以上,而且距球核中心约 15mm 的位置与球核中心的截面硬度平均值设为 (I)、距球核中心 7.5mm 的位置的截面硬度设为 (II) 时,两硬度差 (I)-(II) 以 JIS-C 硬度表示在 ± 2 以内,同时所述包围层、中间层以及外壳的硬度符合外壳硬度 > 中间层硬度 > 包围层硬度的条件。

现有技术

- [0020] 专利文献
- [0021] 专利文献 1 :日本特开昭 61-37178 号公报
- [0022] 专利文献 2 :日本特开昭 61-113475 号公报
- [0023] 专利文献 3 :日本特开昭 61-253079 号公报
- [0024] 专利文献 4 :日本专利特开 2008-212681 号公报
- [0025] 专利文献 5 :日本专利特表 2008-523952 号公报
- [0026] 专利文献 6 :日本专利特开 2009-119256 号公报
- [0027] 专利文献 7 :日本专利特开平 6-154357 号公报
- [0028] 专利文献 8 :日本专利特开 2008-194471 号公报
- [0029] 专利文献 9 :日本专利特开 2008-194473 号公报
- [0030] 专利文献 10 :日本专利特开 2010-253268 号公报

发明内容

[0031] 发明要解决的课题

[0032] 本发明的目的在于提供一种开球击球的飞行距离大的高尔夫球。

[0033] 本发明人以提供飞行性能优异的新型高尔夫球为目的,提出了关于“一种高尔夫球,其特征在於,具有球状球核和至少一层以上的包覆所述球状球核的外壳,所述球状球核由橡胶组合物形成,所述橡胶组合物中含有 (a) 基材橡胶、(b) 作为共交联剂的碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β - 不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐、(c) 交联引发剂、(d) 羧酸盐以及 (e) 有机硫化物;当 (b) 作为共交联剂只含有碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β - 不饱和羧酸时,所述橡胶组合物进一步含有 (f) 金属化合物;所述 (d) 羧酸盐的含量,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,为 10 质量份以上,不满 40 质量份”的申请(日本专利特愿 2010-294589 号)。

[0034] 日本专利特愿 2010-294589 号涉及的发明,其要旨在于球状球核的硬度分布从球核中心向表面大致呈直线增加。因球核硬度分布从球核中心向表面大致呈直线增加,而且外刚内柔构造的幅度渐强,导致旋转量下降,提高了飞行距离的性能。球核硬度分布从球核中心向表面大致直线增加的理由,有如下观点。将球核成形时,对于球核内部的温度,球核中心部较高,靠近球核表面则降低。这是因为交联反应的反应热量在球核中心部积存。在

球核成形时,所述(d)羧酸盐与(b)碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐反应,产生羧酸的金属盐。即,(d)所述羧酸盐与碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐交换阳离子,切断碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐产生的金属交联。该阳离子交换反应在球核内部的温度较高的球核中心部容易发生,靠近表面则逐渐难以发生。换言之,金属交联的切断在球核中心部容易发生,靠近表面则逐渐变得困难。其结果,因为球核内部的交联密度,从球核中心向表面增大,所以认为球核硬度,从球核中心向表面大致直线增加。

[0035] 而且,本发明人经进一步研究,发现通过采用(d)碳原子数为1~13的羧酸盐,球状球核外刚内柔的幅度比以往更强,降低了开球击球的旋转量,从而完成了本发明。

[0036] 解决课题的手段

[0037] 本发明的高尔夫球,其特征不在于,具有球核和至少一层以上的包覆所述球状球核的外壳,所述球状球核由橡胶组合物形成,所述橡胶组合物含有(a)基材橡胶、(b)作为共交联剂的碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸以及/或者其金属盐、(c)交联引发剂、(d)碳原子数为1~13的羧酸盐;当(b)作为共交联剂只含有碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸时,所述橡胶组合物进一步含有(e)金属化合物。本发明通过如上所述的构成,球状球核外刚内柔构造的幅度变强,开球击球的旋转量降低、飞行距离增大。此外,本发明使用的球状球核有时其球核硬度分布的线性会一部分降低,这种情况下,外刚内柔的幅度比以往更加强烈,开球击球的旋转量降低。

[0038] 通过采用(d)碳原子数为1~13的羧酸,球状球核外刚内柔的幅度比以往更强的原因有如下考虑。如上所述,羧酸与碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐交换阳离子,切断由碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸的金属盐产生的金属交联。认为切断该金属交联的作用受到所添加的碳原子数为1~13的羧酸盐摩尔数的影响。同时,碳原子数为1~13的羧酸盐还作为球状球核的增塑剂起作用。若增加所添加碳原子数为1~13的羧酸盐的混合量(质量),球核整体会软化。该增塑效果受到所添加羧酸的混合量(质量)的影响。考虑到这些作用,通过使用碳原子数少(分子量小)的羧酸,与使用碳原子数多(分子量大)的羧酸时相比,在相同的混合量(质量)的情况下,可添加的摩尔数增大。即,可在抑制因增塑效果引起的球状球核整体软化的同时,又提高切断金属交联的作用效果。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可提供一种开球击球飞行距离大的高尔夫球。

附图说明

[0041] 图1:显示本发明实施方式之一所涉及的高尔夫球一部分被切开的截面图。

[0042] 图2:显示球核硬度分布的图表。

[0043] 图3:显示球核硬度分布的图表。

[0044] 图4:显示球核硬度分布的图表。

[0045] 图5:显示球核硬度分布的图表。

[0046] 图6:显示球核硬度分布的图表。

[0047] 图7:显示球核硬度分布的图表。

- [0048] 图 8 :显示球核硬度分布的图表。
[0049] 图 9 :显示球核硬度分布的图表。
[0050] 图 10 :显示球核硬度分布的图表。
[0051] 图 11 :显示球核硬度分布的图表。
[0052] 图 12 :显示球核硬度分布的图表。

具体实施方式

[0053] 本发明的高尔夫球,其特征在于,具有球核和至少一层以上包覆所述球状球核的外壳,所述球状球核由橡胶组合物形成,所述橡胶组合物含有 (a) 基材橡胶、(b) 作为共交联剂的碳原子数介于 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐、(c) 交联引发剂、(d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐;当 (b) 作为共交联剂只含有碳原子数介于 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸时,所述橡胶组合物进一步含有 (e) 金属化合物。

[0054] 首先,对本发明中使用的 (a) 基材橡胶进行说明。作为 (a) 基材橡胶,可使用天然橡胶以及 / 或者合成橡胶,例如,可使用聚丁二烯橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、苯乙烯聚丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM) 等。这些可以单独使用,也可以 2 种以上并用。其中,含有 40 质量%以上,优选 80 质量%以上,更优选 90 质量%的对反弹有利的顺式-1,4-结合的高顺式聚丁二烯特别适宜。

[0055] 所述高顺式聚丁二烯,优选 1,2-乙烯基结合的含量在 2 质量%以下,更优选 1.7 质量%以下,进一步优选 1.5 质量%以下。若 1,2-乙烯基结合的含量过多,有时反弹性会降低。

[0056] 所述高顺式聚丁二烯,以稀土类元素系催化剂合成的物质为宜,特别是,使用采用了作为镧系列稀土类元素化合物的钆化合物的钆系催化剂时,以优异的聚合活性得到 1,4-顺式结合含量高、1,2-乙烯基结合含量低的聚丁二烯橡胶,因而优选。

[0057] 所述高顺式聚丁二烯,门尼粘度 ($ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$) 优选 30 以上,更优选 32 以上,进一步优选 35 以上,优选 140 以下,更优选 120 以下,进一步优选 100 以下,最优选 80 以下。另外,本发明中所说的门尼粘度 ($ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$) 是指,以 JIS K6300 为基准,使用 L 转子,在预热时间 1 分钟、转子旋转时间 4 分钟、 100°C 的条件下所测定的数值。

[0058] 作为所述高顺式聚丁二烯,其分子量分布 M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量) 优选 2.0 以上,更优选 2.2 以上,进一步优选 2.4 以上,最优选 2.6 以上,优选 6.0 以下,更优选 5.0 以下,进一步优选 4.0 以下,最优选 3.4 以下。高顺式聚丁二烯的分子量分布 (M_w/M_n) 若过小,可能会降低操作性,若过大可能会降低反弹性。另外,分子量分布,通过凝胶渗透色谱法 (東ソ-公司制,“HLC-8120GPC”),使用示差折射仪作为检测器,色谱柱:GMHXL (東ソ-公司制)、色谱柱温度: 40°C 、流动相:四氢呋喃的条件下进行测定,是以标准聚苯乙烯作为换算值所计算出来的数值。

[0059] 其次,就 (b) 碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐进行说明。(b) 碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐,是作为共交联剂混合于橡胶组合物中,通过接枝聚合于基材橡胶的分子链,起到对橡胶分子进行交联的作用。本发明中使用的橡胶组合物中,作为共交联剂仅含有碳原子数为 3 ~ 8 个的 α , β -不饱和羧酸时,橡胶组合物作为必须成分进一步含 (e) 金属化合物。因为在橡胶组合物

中,通过用金属化合物中和碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸,可得到实际上与作为共交联剂使用的碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸金属盐时同样的效果。另外,作为共交联剂,碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸及其金属盐并用时,作为任意成分也可以使用 (e) 金属化合物。

[0060] 作为碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸,可列举如:丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、丁烯酸等。

[0061] 作为构成碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸的金属盐的金属,可列举:钠、钾、锂等 1 价金属离子;镁、钙、锌、钡、镉等二价金属离子;铝等 3 价金属离子;锡、锆等其它离子。所述金属成分可单独或者作为 2 种以上混合物使用。这其中,作为所述金属成分,优选镁、钙、锌、钡、镉等二价金属。因为通过使用碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸的二价金属盐,容易在橡胶分子间生成金属交联。特别是,作为二价金属盐,从所得到的高尔夫球的反弹性高来考虑,丙烯酸锌为宜。另外,碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐,可单独或者 2 种以上组合使用。

[0062] (b) 碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐的含量相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,优选 15 质量份以上,更优选 20 质量份以上,优选 50 质量份以下,更优选 45 质量份以下,进一步优选 35 质量份以下。(b) 碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐的含量不满 15 质量份时,为了使由橡胶组合物形成的部件具有适当的硬度,务必要增加后述 (c) 交联引发剂的量,这样将会有降低高尔夫球的反弹性的倾向。另一方面,碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸和 / 或其金属盐的含量若超过 50 质量份,则由橡胶组合物形成的部件过硬,有可能导致高尔夫球击球感的下降。

[0063] (c) 交联引发剂是为了交联 (a) 基材橡胶成分而混合的。作为 (c) 交联引发剂,以有机过氧化物为宜。所述有机过氧化物,具体可列举:过氧化二异丙苯、1,1- 双(叔丁基过氧基)-3,3,5- 三甲基环己烷、2,5- 二甲基-2,5- 二(叔丁基过氧基)己烷、二叔丁基过氧化物等。这些有机过氧化物可以 1 种单独使用,也可以 2 种以上并用。这些当中优选使用过氧化二异丙苯。

[0064] (c) 交联引发剂的含量相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,优选 0.2 质量份以上,更优选 0.5 质量份以上,优选 5.0 质量份以下,更优选 2.5 质量份以下。不满 0.2 质量份时,由橡胶组合物形成的部件过于柔软,高尔夫球的反弹性有下降倾向,若超过 5.0 质量份,则为了保证由橡胶组合物形成的部件有适当的硬度,有必要减少所述 (b) 共交联剂的使用量,这样,高尔夫球的反弹性不够,有可能使耐久性恶化。

[0065] 接着,就 (d) 碳原子数为 1~13 的羧酸盐进行说明。本发明中使用的 (d) 碳原子数为 1~13 的羧酸盐,只要是具有羧基的化合物的盐,就没有特别限定,但不包含作为共交联剂使用的 (b) 碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸的盐。认为 (d) 碳原子数为 1~13 的羧酸盐,球核形成时在球核的中心部,有切断由 (b) 碳原子数为 3~8 个的 α , β - 不饱和羧酸的金属盐产生的金属交联的作用。

[0066] 作为所述 (d) 碳原子数为 1~13 的羧酸盐优选脂肪族羧酸盐(本发明中有时简称“脂肪酸”盐)。作为所述碳原子数为 1~13 的羧酸盐,优选碳原子数为 1~12 的羧酸盐。羧酸盐的碳原子数降低,会有毒性或臭气等问题。另外,碳原子数是指羧酸成分的碳原子数。

[0067] 所述脂肪酸盐可以是饱和脂肪酸盐、不饱和脂肪酸盐中的任意一种,优选饱和脂肪酸盐。作为所述脂肪酸盐的脂肪酸成分具体例,可列举如:丁酸(C4)、戊酸(C5)、己酸(C6)、庚酸(C7)、羊脂酸(辛酸)(C8)、壬酸(C9)、羊蜡酸(癸酸)(C10)、月桂酸(C12)等。所述脂肪酸成分可单独或者作为2种以上混合物使用。作为所述脂肪酸成分,优选羊脂酸(辛酸)(C8)、壬酸(C9)、羊蜡酸(癸酸)(C10)、月桂酸(C12),进一步优选羊脂酸(辛酸)(C8)、羊蜡酸(癸酸)(C10)和月桂酸(C12)。

[0068] 作为上述羧酸盐的阳离子成分,可在金属离子以及有机阳离子中任选一个。作为金属离子,可列举如:钠、钾、锂、银等1价金属离子;镁、钙、锌、钡、镉、铜、钴、镍、锰等2价金属离子;铝、铁等3价金属离子;锡、锆、钛等其它离子。作为所述羧酸盐的阳离子成分,优选锌离子。所述阳离子成分可单独使用或者作为2种以上混合物使用。

[0069] 上述有机阳离子是具有碳链的阳离子。作为上述有机阳离子,未作特别限定,可列举如有机胺离子。作为上述有机胺离子,可列举如:硬脂胺离子、己基胺离子、辛基胺离子、2-乙基己基胺离子等伯胺离子;十二烷基(月桂基)胺离子、十八(烷)基(硬脂)胺离子等仲胺离子;三辛基胺离子等叔胺离子;二辛基二甲基铵离子、二硬脂二甲基铵离子等季铵离子等。这些有机阳离子可以单独使用,也可以2种以上并用。另外,碳原子数为1~13的羧酸盐的碳原子数为羧酸成分中的碳原子数,而不包含有机阳离子中的碳原子数。

[0070] 作为所述(d)碳原子数为1~13的羧酸盐,优选羊脂酸(辛酸)(C8)、壬酸(C9)、羊蜡酸(癸酸)(C10)或月桂酸(C12)的金属盐,进一步优选羊脂酸(辛酸)(C8)、羊蜡酸(癸酸)(C10)和月桂酸(C12)的锌盐。

[0071] 所述(d)碳原子数为1~13的羧酸盐的含量相对于(a)基材橡胶100质量份,优选0.5质量份以上,更优选1.0质量份以上,进一步优选1.5质量份以上,优选30质量份以下,更优选25质量份以下,进一步优选20质量份以下。含量若过少,则添加(d)碳原子数为1~13的羧酸盐的效果不充分,球状球核外刚内柔的幅度有可能变小。另外,若含量过多,所得到的球核硬度有可能会整体性下降,使反弹性降低。再者,为提高作为共交联剂使用的丙烯酸锌向橡胶的分散性,有时会使用碳原子数为1~13的羧酸盐处理丙烯酸锌的表面。如此使用以碳原子数为1~13的羧酸盐对丙烯酸锌进行表面处理时,本发明中,作为表面处理剂的碳原子数为1~13的羧酸盐的量包含在(d)碳原子数为1~13的羧酸盐的含量当中。例如,使用碳原子数为1~13的羧酸盐的表面处理量为10质量%的丙烯酸锌25质量份时,碳原子数为1~13的羧酸盐的量为2.5质量份,丙烯酸锌的量为22.5质量份,作为(d)碳原子数为1~13的羧酸盐的含量,则要将2.5质量份算在内。

[0072] 本发明使用的橡胶组合物,作为共交联剂仅含有碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸时,作为必需成分进一步含有(e)金属化合物。作为上述(e)金属化合物,只要能中和橡胶组合物中的(b)碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸,没有特别限定。作为(e)上述金属化合物,可列举如:氢氧化镁、氢氧化锌、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化铜等金属氢氧化物;氧化镁、氧化钙、氧化锌、氧化铜等金属氧化物;碳酸镁、碳酸锌、碳酸钙、碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾等金属碳酸化物。作为(e)金属化合物优选2价金属化合物,更优选锌化合物。因为2价金属化合物与碳原子数介于3~8个的 α , β -不饱和羧酸反应,形成金属交联。另外,通过使用锌化合物,可得到反弹性高的高尔夫球。可以单独1种使用这些(e)金属化合物,也可以2种以上并用。

[0073] 本发明使用的球核用橡胶组合物优选进一步含有 (f) 有机硫化合物。所述球核用橡胶组合物在 (d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐之外,通过与 (f) 有机硫化合物一并使用,可持续维持球核硬度分布的大致直线性,控制球核外刚内柔构造的幅度。作为 (f) 有机硫化合物,只要是在分子内含有硫原子的有机化合物,则没有特别限定,可列举如:具有硫醇基 (-SH),或者硫原子数为 2 ~ 4 的多硫醚键 (-S-S-、-S-S-S- 或 -S-S-S-S-) 的有机化合物,或它们的金属盐 (-SM、-S-M-S-、-S-M-S-S-、-S-S-M-S-S-、-S-M-S-S-S- 等,M 为金属原子)。另外,(f) 所述有机硫化合物,可在脂肪族化合物(脂肪族硫醇、脂肪族硫羧酸、脂肪族二硫羧酸、脂肪族多硫化物等)、杂环式化合物、脂环式化合物(脂环式硫醇、脂环式硫羧酸、脂环式二硫羧酸、脂环式多硫化物等)以及芳香族化合物中任选一个。作为 (f) 有机硫化合物,可列举如:苯硫酚类、萘硫酚类、多硫化物类、硫羧酸类、二硫羧酸类、次磺酰胺类、秋兰姆(thiuram)类、二硫代氨基甲酸盐、噻唑类等。基于球状球核的硬度分布增大的观点,作为 (f) 有机硫化合物,优选具有硫醇基 (-SH) 的有机硫化合物或其金属盐,优选苯硫酚类、萘硫酚类或它们的金属盐。作为金属盐,可列举如:钠、锂、钾、铜(I)、银(I)等 1 价金属盐;锌、镁、钙、锶、钡、钛(II)、锰(II)、铁(II)、钴(II)、镍(II)、锆(II)、锡(II)等 2 价金属盐。

[0074] 作为苯硫酚类,可列举如:苯硫酚;4-氟苯硫酚、2,5-二氟苯硫酚、2,4,5-三氟苯硫酚、2,4,5,6-四氟苯硫酚、五氟苯硫酚等被氟取代的苯硫酚类;2-氯苯硫酚、4-氯苯硫酚、2,4-二氯苯硫酚、2,5-二氯苯硫酚、2,4,5-三氯苯硫酚、2,4,5,6-四氯苯硫酚、五氯苯硫酚等被氯取代的苯硫酚类;4-溴苯硫酚、2,5-二溴苯硫酚、2,4,5-三溴苯硫酚、2,4,5,6-四溴苯硫酚、五溴苯硫酚等被溴取代的苯硫酚类;4-碘苯硫酚、2,5-二碘苯硫酚、2,4,5-三碘苯硫酚、2,4,5,6-四碘苯硫酚、五碘苯硫酚等被碘取代的苯硫酚类或它们的金属盐。作为金属盐,优选锌盐。

[0075] 作为萘硫醇类(萘硫酚类),可列举如:2-萘硫酚、1-萘硫酚、2-氯-1-萘硫酚、2-溴-1-萘硫酚、2-氟-1-萘硫酚、2-氰基-1-萘硫酚、2-乙酰基-1-萘硫酚、1-氯-2-萘硫酚、1-溴-2-萘硫酚、1-氟-2-萘硫酚、1-氰基-2-萘硫酚、1-乙酰基-2-萘硫酚或它们的金属盐,优选 1-萘硫酚、2-萘硫酚和它们的锌盐。

[0076] 作为次磺酰胺系有机硫化合物,可列举如:正-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、正-羟基二乙烯-2-苯并噻唑次磺酰胺、正-叔-丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。作为秋兰姆系有机硫磺化合物,可列举如:一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化双亚戊基秋兰姆等。作为二硫代氨基甲酸盐类,可列举如:二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铜(II)、二甲基二硫代氨基甲酸铁(III)、二乙基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲等。作为噻唑系有机硫磺化合物,可列举如:2-巯基苯并噻唑(MBT)、二硫化二苯并噻唑(MBTS)、2-巯基苯并噻唑的钠盐、锌盐、铜盐或环己基胺盐、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-吗啉代硫)苯并噻唑等。

[0077] (f) 所述有机硫化合物可单独或二种以上混合使用。

[0078] (f) 有机硫化合物的含量,相对于 (a) 基材橡胶 100 质量份,优选 0.05 质量份以上,更优选 0.1 质量份以上,优选 5.0 质量份以下,更优选 2.0 质量份以下。若不满 0.05 质

量份,则得不到添加(f)有机硫化合物的效果,有可能不会提高高尔夫球的反弹性。另外,若超过5.0质量份,所得到的高尔夫球的压缩变形量增大,有可能降低反弹性。

[0079] 本发明使用的橡胶组合物,根据需要,还可以加入颜料、用于调整重量等的填料、防老剂、塑解剂、软化剂等添加剂。另外,如上所述,本发明中使用的橡胶组合物,作为共交联剂仅含有碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸时,优选橡胶组合物进一步含有(e)金属化合物。

[0080] 作为橡胶组合物中混合的颜料,可列举如:白色颜料、蓝色颜料、紫色颜料等。作为所述白色颜料,优选使用氧化钛。氧化钛的种类虽然没有特别限定,但基于遮盖性良好的理由,优选使用金红石型。另外,氧化钛的含量相对于(a)基材橡胶100质量份,优选0.5质量份以上,更优选2质量份以上,优选8质量份以下,更优选5质量份以下。

[0081] 橡胶组合物含有白色颜料和蓝色颜料也是优选形态。蓝色颜料是为了使白色看起来更鲜艳而混合,可列举如:群青、钴蓝、酞菁蓝等。另外,作为所述紫色颜料,可列举如:葱醌紫、二恶嗪紫、甲基紫等。

[0082] 所述蓝色颜料的含量相对于(a)基材橡胶100质量份,优选0.001质量份以上,更优选0.05质量份以上,优选0.2质量份以下,更优选0.1质量份以下。若不满0.001质量份,则蓝色不明显、看起来有些泛黄,若超过0.2质量份,则过蓝、失去了鲜明的白色外观。

[0083] 作为橡胶组合物中使用的填料,主要是为了调整作为最终产品所得到的高尔夫球的重量,而混合的重量调节剂,可根据需要混合。作为所述填料,可列举氧化锌、硫酸钡、碳酸钙、氧化镁、钨粉末、钼粉末等无机填料。所述填料的含量相对于基材橡胶100质量份,优选0.5质量份以上,更优选1质量份以上,优选30质量份以下,更优选25质量份以下,进一步优选20质量份以下。填料的含量若不满0.5质量份,则很难调整重量,若超过30质量份,则橡胶成分的重量百分比变小、有降低反弹性的倾向。

[0084] 所述防老剂的含量相对于(a)基材橡胶100质量份,优选0.1质量份以上,1质量份以下。另外,塑解剂的含量相对于(a)基材橡胶100质量份,优选0.1质量份以上,5质量份以下。

[0085] 本发明使用的橡胶组合物,是混合(a)基材橡胶、(b)碳原子数为3~8个的 α , β -不饱和羧酸以及/或者其金属盐、(c)交联引发剂、(d)碳原子数为1~13的羧酸盐以及根据需要其它的添加剂,经混炼得到。混炼方法没有特别限定,例如可使用混炼辊筒、本伯里密炼机、捏合机等公知的混炼机进行混炼。

[0086] 本发明的高尔夫球具有的球状核,可通过将混炼后的橡胶组合物在金属模具内成形获得。成形球状核的温度优选120℃以上,更优选150℃以上,进一步优选160℃以上,优选170℃以下。成形温度若超过170℃,球核表面硬度有降低倾向。另外,成形时的压力优选2.9MPa~11.8MPa。成形时间优选10分钟~60分钟。

[0087] 上述球状核,将球核半径以12.5%的间隔平均划分,测量该平均划分的9个点的硬度,对这些硬度与到球核中心的距离进行作图时,通过最小二乘法求出线形近似曲线的 R^2 优选在0.95以上。 R^2 若为0.95以上,则球核的硬度分布的直线性高、降低了开球击球旋转量、提高了飞行距离的性能。

[0088] 对于球状核的硬度,将球状核的任意半径以12.5%的间隔平均划分,测定该平均划分的9个点的JIS-C硬度。即,在距球核中心的距离为0%(球核中心)、12.5%、

25%、37.5%、50%、62.5%、75%、87.5%、100%（球核表面）的9个点处测定JIS-C硬度。接着，将按上述测定的JIS-C硬度作为纵坐标轴、距球核中心的距离（%）作为横坐标轴，将测定结果作曲线制成图表。本发明中，由该曲线通过最小二乘法求出的线形近似曲线 R^2 优选0.95以上。通过最小二乘法求出的线形近似曲线的 R^2 是判断所得到曲线的直线性的指标。本发明中， R^2 若在0.95以上，则意味该球状球核的硬度分布大致呈直线。使用硬度分布大致直线状球状球核的高尔夫球，可降低开球击球的旋转量。其结果，开球击球的飞行距离增大。所述线形近似曲线的 R^2 更优选0.96以上。通过提高直线性，开球击球的飞行距离会更大。

[0089] 所述球状球核的表面硬度 H_s 和中心硬度 H_o 的硬度差(H_s-H_o)，以JIS-C硬度表示，优选27以上，更优选28以上，进一步优选30以上，特别优选31以上，最优选32以上，优选80以下，更优选70以下，进一步优选60以下。若球核表面与球核中心的硬度差大，可获得较高击出角度以及较低旋转、飞行距离大的高尔夫球。

[0090] 球状球核的中心硬度 H_o ，以JIS-C硬度表示，优选30以上，更优选40以上，进一步优选45以上。球状球核的中心硬度 H_o 以JIS-C硬度表示不满30时，有时会因过软而降低反弹性。另外，球状球核的中心硬度 H_o ，以JIS-C硬度表示，优选70以下，更优选65以下，进一步优选60以下。所述中心硬度 H_o 以JIS-C硬度表示若超过70，则过硬、有降低击球感的倾向。

[0091] 球状球核的表面硬度 H_s ，以JIS-C硬度表示，优选76以上，更优选78以上，进一步优选80以上，优选100以下，更优选95以下。若以JIS-C硬度表示，将所述球状球核的表面硬度定为76以上，则球状球核不会变的过软，可获得良好的反弹性。另外，若以JIS-C硬度表示，将所述球状球核的表面硬度定为100以下，则球状球核不会过硬、可获得良好的击球感。

[0092] 所述球状球核的直径，优选34.8mm以上，更优选36.8mm以上，进一步优选38.8mm以上，优选42.2mm以下，更优选41.8mm以下，进一步优选41.2mm以下、最优选40.8mm以下。所述球状球核的直径若在34.8mm以上，则外壳的厚度不会过厚，反弹性会更好。另一方面，球状球核的直径若在42.2mm以下，则外壳不会过薄，更能发挥外壳的功能。

[0093] 所述球状球核，直径为34.8mm~42.2mm时，从初期负荷98N的负荷状态到终负荷1275N的负荷时为止的压缩变形量（朝压缩方向的中心收缩量），优选2.0mm以上，更优选2.8mm以上，优选6.0mm以下，更优选5.0mm以下。所述压缩变形量若在2.0mm以上，则击球感更好，若在6.0mm以下，则反弹性更好。

[0094] 本发明的高尔夫球外壳是由含有树脂成分的外壳用组合物形成。作为所述树脂成分，可列举如：离聚物树脂、BASF日本（股份公司）以商品名“エラストラン（注册商标）”贩卖的热塑性聚氨基甲酸酯弹性体、アルケマ（股份公司）以商品名“ペバックス（注册商标）”贩卖的热塑性聚酰胺弹性体、東レ・デュポン（股份公司）以商品名“ハイトレル（注册商标）”贩卖的热塑性聚酯弹性体、三菱化学（股份公司）以商品名“ラバロン（注册商标）”贩卖的热塑性苯乙烯弹性体等。

[0095] 作为所述离聚物树脂，可列举如：烯烃与碳原子数为3~8个的 α ， β -不饱和羧酸的二元共聚物中的羧基至少一部分被金属离子所中和的物质，烯烃与碳原子数为3~8个的 α ， β -不饱和羧酸以及 α ， β -不饱和羧酸酯的三元共聚物的羧基至少一部分被金

属离子中和的物质,或者它们的混合物。作为所述烯烃,优选碳原子数为 2~8 个的烯烃,可列举如:乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯等,特别优选乙烯。作为碳原子数为 3~8 个的 α , β -不饱和羧酸,可列举如:丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、丁烯酸等,特别优选丙烯酸或者甲基丙烯酸。另外,作为 α , β -不饱和羧酸酯,可使用如:丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸等的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、异丁酯等,特别优选丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这其中,作为所述离聚物树脂,优选乙烯-(甲基)丙烯酸二元共聚物的金属离子中和物、乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯三元共聚物的金属离子中和物。

[0096] 所述离聚物树脂的具体例若以商品名示例,可列举三井デュポンポリケミカル(股份公司)所贩卖的“ハイミラン(Himilan)(注册商标)(可列举如: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 AM3711(Mg)等,作为三元共聚物离聚物树脂有ハイミラン 1856(Na)、ハイミラン 1855(Zn)等”。

[0097] 进一步,作为デュポン公司贩卖的离聚物树脂,可列举“サーリン(Surlin)(注册商标)(可列举如: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)等,作为三元共聚物离聚物树脂有サーリン 8120(Na)、サーリン 8320(Na)、サーリン 9320(Zn)、サーリン 6320(Mg)、HPF1000(Mg)、HPF2000(Mg)等”。

[0098] 另外,作为エクソンモービル化学(股份公司)所贩卖的离聚物树脂,可列举:“アイオテック(Iotek)(注册商标)(可列举如: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)等,作为三元共聚物离聚物树脂有アイオテック 7510(Zn)、アイオテック 7520(Zn)等”。

[0099] 另外,所述离聚物树脂的商品名后的括号内所记载的 Na、Zn、Li、Mg 等,表示它们的中和金属离子的金属种类。所述离聚物树脂可单独使用,也可以 2 种以上混合使用。

[0100] 构成本发明高尔夫球外壳的外壳用组合物,作为树脂成分,优选含有热塑性聚氨基甲酸酯弹性体或离聚物树脂。使用离聚物树脂时,优选与热塑性苯乙烯弹性体并用。外壳用组合物树脂成分中的聚氨基甲酸酯或离聚物树脂的含有率,优选 50 质量%以上,更优选 60 质量%以上,进一步优选 70 质量%以上。

[0101] 所述外壳用组合物,除上述树脂成分之外,在无损外壳性能的范围内还可以含有白色颜料(例如氧化钛)、蓝色颜料、红色颜料等颜料成分、氧化锌、碳酸钙和硫酸钡等重量调节剂、分散剂、防老剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、荧光材料或荧光增白剂等。

[0102] 所述白色颜料(例如氧化钛)的含量相对于构成外壳的树脂成分 100 质量份,优选 0.5 质量份以上,更优选 1 质量份以上,优选 10 质量份以下,更优选 8 质量份以下。通过使白色颜料的含量为 0.5 质量份以上,可赋予外壳遮盖性。另外,若白色颜料的含量超过 10 质量份,有时会降低得到的外壳的耐久性。

[0103] 所述外壳用组合物的板坯(slab)硬度,优选根据期望的高尔夫球性能作适当设定。例如,重视飞行距离的距离型高尔夫球时,外壳用组合物的板坯硬度以肖氏 D 硬度表示,优选 50 以上,更优选 55 以上,优选 80 以下,更优选 70 以下。通过将外壳用组合物的板坯硬度设为 50 以上,在开球击球以及铁头球棒击球时,可得到高击出角度、低旋转的高尔

夫球,从而提高飞行距离。另外,通过将外壳用组合物的硬度设为 80 以下,可得到耐久性优异的高尔夫球。另外,重视控制性的旋转 (spin) 型高尔夫球时,外壳用组合物的板坯硬度以肖氏 D 硬度表示,优选不满 50,优选 20 以上,更优选 25 以上。外壳用组合物的板坯硬度以肖氏 D 硬度表示,若不满 50,所得到的高尔夫球,其通过本发明的球核,在谋求高飞行距离化的开球击球的同时,近距离击球时旋转量将提高、在果岭上容易停下。另外,可通过将板坯硬度设为 20 以上,可提高耐擦伤性能。有多个外壳层时,构成各层外壳用组合物的板坯硬度,只要在上述范围之内,可以相同也可以不同。

[0104] 作为成形本发明高尔夫球外壳的方法,可列举如:由外壳用组合物成形为中空壳状的壳、再以多个壳包覆球核压缩成形的方法(优选由外壳用组合物成形为中空壳状的半壳、以 2 枚半壳包覆球核压缩成形的方法),或者,将外壳用组合物在球核上直接注射模塑成形的方法。

[0105] 通过压缩成形方法而成形外壳时,半壳成形也可以通过压缩成形法或注射模塑成形法中任意方法进行,但适宜的是压缩成形法。作为压缩成形外壳用组合物而成形为半壳的条件,可列举如:在 1MPa 以上、20MPa 以下的压力,相对于外壳用组合物的开始流动的温度,成形温度为 -20°C 以上, 70°C 以下。通过设定所述成形条件,可成形为厚度均匀的半壳。作为使用半壳来成形外壳的方法,可列举如:以 2 枚半壳包覆球核压缩成形的方法。作为压缩成形半壳来成形为外壳的条件,可列举如:以 0.5MPa 以上,25MPa 以下的成形压力,相对于外壳用组合物的开始流动的温度,成形温度为 -20°C 以上, 70°C 以下。通过设定上述成形条件,可成形为外壳厚度均匀的高尔夫球外壳。

[0106] 注射模塑成形外壳用组合物而成形为外壳时,可使用挤压所得到的颗粒状的外壳用组合物进行注射模塑成形,或者,将基材树脂成分和颜料等外壳用材料干燥混合,直接注射模塑成形。作为外壳成形用上下金属模具,优选使用具有半球状模腔、带有小突起、小突起的一部分还兼作可进退的固定针。通过注射模塑成形进行的外壳的成形,通过推出固定针,投入球核并使其固定之后,注入外壳用组合物,进行冷却,可成形外壳,例如在以 9MPa ~ 15MPa 的压力固定好形状的金属模具内,0.5 秒 ~ 5 秒内注入加热至 200°C ~ 250°C 的外壳用组合物,然后在 10 秒 ~ 60 秒内冷却并打开模具。

[0107] 成形外壳时,通常在表面形成被称为凹痕的凹坑。凹痕的总数优选 200 个以上 500 个以下。凹痕总数不满 200 个时,难以获得凹痕的效果。另外,若凹痕的总数超过 500 个,则每个凹痕的尺寸变小,难以获得凹痕的效果。所形成的凹痕形状(平面看形状),没有特别限定,可单独使用或 2 种以上组合使用圆形、大致的三角形、大致的四角形、大致的五角形、大致的六角形等多边形、其它不定形状。

[0108] 所述外壳的厚度,优选 4.0mm 以下,更优选 3.0mm 以下,进一步优选 2.0mm 以下。外壳的厚度若在 4.0mm 以下,所得到的高尔夫球的反弹性和击球感会更好。所述外壳的厚度,优选 0.3mm 以上,更优选 0.5mm 以上,进一步优选 0.8mm 以上,特别优选 1.0mm 以上。若外壳的厚度不满 0.3mm,有时会降低外壳的耐久性和耐磨性。多个外壳层时,多个外壳层的合计厚度优选在上述范围。

[0109] 将成形完外壳的高尔夫球主体,从金属模具中取出,可根据需要,优选进行去毛刺、洗净、喷砂等表面处理。另外,还可根据期望,涂膜或形成标记。所述涂膜的膜厚,没有特别限定,优选 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选 $7\mu\text{m}$ 以上,优选 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步

优选 30 μm 以下。膜厚若不满 5 μm , 因持续使用, 涂膜容易磨损消失, 若膜厚超过 50 μm , 则会降低凹痕的效果, 从而降低高尔夫球的飞行性能。

[0110] 本发明的高尔夫球, 直径为 40mm ~ 45mm 时, 从负荷初期负荷 98N 的状态至负荷终负荷 1275N 时的压缩变形量 (向压缩方向的收缩量), 优选为 2.0mm 以上, 更优选 2.4mm 以上, 进一步优选 2.5mm 以上, 最优选 2.8mm 以上, 优选 5.0mm 以下, 更优选 4.5mm 以下, 进一步优选 3.6mm 以下。所述压缩变形量在 2.0mm 以上的高尔夫球, 硬度过硬, 击球感良好。另一方面, 通过压缩变形量设为 5.0mm 以下, 反弹性增高。

[0111] 本发明高尔夫球的构造, 只要具有球状球核和包覆所述球状球核的一层以上的外壳, 就没有特别限定。图 1 是显示本发明实施方式之一所涉及的高尔夫球 2 一部分被切开的模型截面图。高尔夫球 2 具有球状球核 4 和包覆球状球核 4 的外壳 12。在该外壳的表面形成多个凹痕 14。在该高尔夫球 2 的表面, 凹痕 14 之外的部分为打击面 (land) 16。该高尔夫球 2, 在外壳 12 的外侧设有涂料层以及标记层, 但是省略了这些层的图示。

[0112] 所述球状球核优选单层结构。单层结构的球状球核, 在多层结构的界面受到打击时无能量损失, 可提高反弹性。另外, 外壳可以是一层以上的结构, 也可以具有单层结构, 或者至少二层以上的多层结构。作为本发明的高尔夫球, 可列举如: 由球状球核和包覆所述球状球核而配置的单层外壳构成的双层高尔夫球; 具有球状球核和包覆所述球状球核而配置的 2 层以上外壳的多层高尔夫球 (含三层高尔夫球); 具有球状球核、在所述球核周围设置的含丝橡胶层, 和包覆所述含丝橡胶层而设置的外壳的卷丝高尔夫球等。上述任意结构的高尔夫球都适用于本发明。

[0113] 实施例

[0114] 下面将根据实施例对本发明作详细说明, 但本发明并不被限定于下述实施例, 只要是不超出本发明宗旨范围的变更, 任何实施方式都包含在本发明的范围之内。

[0115] [评价方法]

[0116] (1) 压缩变形量 (mm)

[0117] 对球核或者高尔夫球, 测定其从初期负荷 98N 的负荷状态至终负荷 1275N 的负荷时在压缩方向的变形量 (在压缩方向上球核或者高尔夫球收缩的量)。

[0118] (2) 反弹系数

[0119] 用各个球核或高尔夫球以 40m/ 秒的速度冲击 198.4g 的金属圆柱物, 测定冲击前后, 所述圆柱物以及球核或高尔夫球的速度, 从各个速度以及质量, 计算出球核或高尔夫球的反弹系数。每个球核或高尔夫球各测定 12 个, 取其平均值作为该球核或高尔夫球的反弹系数。另外, 反弹系数, 在表 3 ~ 表 4 中以与高尔夫球 (球核) No. 11 的反弹系数的差显示, 在表 5 ~ 表 6 中以与高尔夫球 (球核) No. 22 的反弹系数的差显示。

[0120] (3) 板坯硬度 (肖氏 D 硬度)

[0121] 使用外壳用组合物, 通过注射模塑成形, 制成厚度大约为 2mm 的薄片, 在 23°C 保存 2 周。为了不受测定基板等的影响, 对该薄片, 以 3 张以上重叠的状态, 使用按照 ASTM-D2240 规定的、具备弹簧式硬度计肖氏 D 型的、高分子计器公司制自动橡胶硬度计 P1 型, 进行测定。

[0122] (4) 球核硬度分布 (JIS-C 硬度)

[0123] 使用具备弹簧式硬度计 JIS-C 型高分子计器公司制自动橡胶硬度计 P1 型, 测定球

核表面部分的 JIS-C 硬度作为球核表面硬度。另外,将球核切成半球状,测定切断面的中心以及从中心到规定的距离处的硬度。另外,测定从中心到规定距离的 4 个点的硬度,通过取其平均值算出球核硬度。

[0124] (5) 开球击球飞行距离 (m) 以及旋转量 (rpm)

[0125] 在ゴルフラボラトリー公司制的挥杆机器人 M/C 上,装上金属头制 W#1 木杆 (SRI 体育运动公司制、XXIO S ロフト 11°),以杆头速度 40m/秒打击高尔夫球,测定刚打击后的高尔夫球旋转速度以及飞行距离 (从发射起始点到静止地点的距离)。每个高尔夫球测定 12 次,取其平均值作为该高尔夫球的测定值。另外,刚击球后的高尔夫球的旋转速度,通过对被击的高尔夫球进行连续拍照来测定。开球击球的飞行距离以及旋转量,在表 3~表 4 中以与高尔夫球 (球核)No. 11 的差显示,在表 5~表 6 中以与高尔夫球 (球核)No. 22 的差显示。

[0126] [高尔夫球的制作]

[0127] (1) 球核的制作

[0128] 通过混炼辊筒,混炼如表 3~表 6 所示混入的橡胶组合物,在具有半球状模腔的上下金属模具内以 170°C、20 分钟加热加压,得到直径 39.8mm 的球状球核。

[0129] [表 3]

[0130]

高尔夫球 No.		1	2	3	4	5	6
橡胶组合物(质量份)	BR730	100	100	100	100	100	100
	Sanceler SR	29	29	29	29	23	23
	氧化锌	5	5	5	5	5	5
	硫酸钡	适量	适量	适量	适量	适量	适量
	2-萘硫酚	0.32	0.32	0.32	0.32	-	-
	辛酸锌(C8)	2.5	5	-	-	5	-
	月桂酸锌(C12)	-	-	5	10	-	5
	硬脂酸锌(C18)	-	-	-	-	-	-
	过氧化二异丙苯	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
球核硬度分布(JIS-C)	球核中心硬度	47.7	47.6	53.9	50.4	45.8	52.2
	12.5%处硬度	54.6	54.2	61.4	53.4	51.4	58.6
	25%处硬度	63.1	57.9	66.6	58.6	57.9	64.1
	37.5%处硬度	66.4	60.5	69.9	61.1	61.4	67.3
	50%处硬度	67.2	62.5	70.6	63.3	63.5	69.2
	62.5%处硬度	68.6	68.5	70.2	68.1	68.9	73.5
	75%处硬度	73.6	75.1	76.8	74.9	77.0	78.0
	87.5%处硬度	78.4	78.5	81.1	77.2	79.4	79.0
	表面硬度	83.3	81.6	84.9	80.4	83.8	82.7
	表面硬度-中心硬度	35.6	34.0	31.0	30.0	38.0	30.5
	近似曲线的 R ²	0.95	0.99	0.94	0.99	0.99	0.98
	近似曲线的斜率	0.32	0.34	0.27	0.31	0.38	0.29
球核反弹系数	0.007	-0.007	0.016	0.000	-0.007	0.004	
球核压缩变形量(mm)	4.09	4.58	3.82	4.49	4.32	3.93	
外壳用组合物	A	A	A	A	A	A	
外壳硬度(肖氏 D)	65	65	65	65	65	65	
外壳厚度(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
球	开球击球旋转量(rpm)	-60	-110	-40	-80	-110	-80
	开球击球飞行距离(m)	3.0	4.0	2.1	2.9	2.0	1.5
	反弹系数	0.007	-0.007	0.016	0.000	-0.007	0.004
	压缩变形量(mm)	3.39	3.88	3.12	3.79	3.62	3.23

[0131] [表 4]

[0132]

高尔夫球 No.		7	8	9	10	11
橡胶组合物(质量份)	BR730	100	100	100	100	100
	Sanceler SR	29	27	29	29	23
	氧化锌	5	5	5	5	5
	硫酸钡	适量	适量	适量	适量	适量
	2-萘硫酚	-	0.32	0.32	0.32	-
	辛酸锌(C8)	-	-	-	-	-
	月桂酸锌(C12)	15	-	-	-	-
	硬脂酸锌(C18)	-	5	20	-	-
	过氧化二异丙苯	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
球核硬度分布(JIS-C)	球核中心硬度	47.2	63.0	54.9	56.5	58.7
	12.5%处硬度	51.0	66.0	58.1	62.0	63.1
	25%处硬度	55.5	68.3	61.4	65.9	66.7
	37.5%处硬度	58.8	69.6	63.4	67.0	68.3
	50%处硬度	62.3	69.9	65.9	66.8	68.5
	62.5%处硬度	68.1	70.2	70.4	66.5	68.3
	75%处硬度	76.0	77.9	75.0	73.4	73.0
	87.5%处硬度	81.4	80.5	77.3	79.0	76.0
	表面硬度	86.5	84.3	80.5	84.1	81.2
	表面硬度-中心硬度	39.3	21.3	25.6	27.6	22.5
	近似曲线的 R ²	0.98	0.91	0.99	0.89	0.92
	近似曲线的斜率	0.40	0.20	0.26	0.23	0.19
球核反弹系数	-0.020	0.004	-0.021	0.012	0.000	
球核压缩变形量(mm)	4.41	4.08	4.19	4.06	4.22	
外壳用组合物	A	A	A	A	A	
外壳硬度(肖氏 D)	65	65	65	65	65	
外壳厚度(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
球	开球击球旋转量(rpm)	-120	50	-60	-10	0
	开球击球飞行距离(m)	2.5	-1.8	2.0	1.5	0.0
	反弹系数	-0.020	0.004	-0.021	0.009	0.000
	压缩变形量(mm)	3.71	3.38	3.49	3.36	3.52

[0133] [表 5]

[0134]

高尔夫球 No.		12	13	14	15	16	17
橡胶组合物(质量份)	BR730	100	100	100	100	100	100
	Sanceler SR	29	29	29	29	23	23
	氧化锌	5	5	5	5	5	5
	硫酸钡	适量	适量	适量	适量	适量	适量
	2-萘硫酚	0.32	0.32	0.32	0.32	-	-
	辛酸锌(C8)	2.5	5	-	-	5	-
	月桂酸锌(C12)	-	-	5	10	-	5
	硬脂酸锌(C18)	-	-	-	-	-	-
	过氧化二异丙苯	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
球核硬度分布(JIS C)	球核中心硬度	47.7	47.6	53.9	50.4	45.8	52.2
	12.5%处硬度	54.6	54.2	61.4	53.4	51.4	58.6
	25%处硬度	63.1	57.9	66.6	58.6	57.9	64.1
	37.5%处硬度	66.4	60.5	69.9	61.1	61.4	67.3
	50%处硬度	67.2	62.5	70.6	63.3	63.5	69.2
	62.5%处硬度	68.6	68.5	70.2	68.1	68.9	73.5
	75%处硬度	73.6	75.1	76.8	74.9	77.0	78.0
	87.5%处硬度	78.4	78.5	81.1	77.2	79.4	79.0
	表面硬度	83.3	81.6	84.9	80.4	83.8	82.7
	表面硬度-中心硬度	35.6	34.0	31.0	30.0	38.0	30.5
	近似曲线的R ²	0.95	0.99	0.94	0.99	0.99	0.98
	近似曲线的斜率	0.32	0.34	0.27	0.31	0.38	0.29
球核反弹系数	0.007	-0.007	0.016	0.000	-0.007	0.004	
球核压缩变形量(mm)	4.09	4.58	3.82	4.49	4.32	3.93	
外壳用组合物	B	B	B	B	B	B	
外壳硬度(肖氏 D)	47	47	47	47	47	47	
外壳厚度(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
球	开球击球旋转量(rpm)	-60	-110	-40	-80	-110	-80
	开球击球飞行距离(m)	3.0	4.0	2.1	2.9	2.0	1.5
	反弹系数	0.007	-0.007	0.016	0.000	-0.007	0.004
	压缩变形量(mm)	3.89	4.38	3.62	4.29	4.12	3.73

[0135] [表 6]

[0136]

高尔夫球 No.		18	19	20	21	22
橡胶组合物(质量份)	BR730	100	100	100	100	100
	Sanceler SR	29	27	29	29	23
	氧化锌	5	5	5	5	5
	硫酸钡	适量	适量	适量	适量	适量
	2-萘硫醇	-	0.32	0.32	0.32	-
	辛酸锌(C8)	-	-	-	-	-
	月桂酸锌(C12)	15	-	-	-	-
	硬脂酸锌(C18)	-	5	20	-	-
	过氧化二异丙苯	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
球核硬度分布(JISC)	球核中心硬度	47.2	63.0	54.9	56.5	58.7
	12.5%处硬度	51.0	66.0	58.1	62.0	63.1
	25%处硬度	55.5	68.3	61.4	65.9	66.7
	37.5%处硬度	58.8	69.6	63.4	67.0	68.3
	50%处硬度	62.3	69.9	65.9	66.8	68.5
	62.5%处硬度	68.1	70.2	70.4	66.5	68.3
	75%处硬度	76.0	77.9	75.0	73.4	73.0
	87.5%处硬度	81.4	80.5	77.3	79.0	76.0
	表面硬度	86.5	84.3	80.5	84.1	81.2
	表面硬度-中心硬度	39.3	21.3	25.6	27.6	22.5
	近似曲线的 R ²	0.98	0.91	0.99	0.89	0.92
	近似曲线的斜率	0.40	0.20	0.26	0.23	0.19
球核反弹系数		-0.020	0.004	-0.021	0.012	0.000
球核压缩变形量(mm)		4.41	4.08	4.19	4.06	4.22
外壳用组合物		B	B	B	B	B
外壳硬度(肖氏 D)		47	47	47	47	47
外壳厚度(mm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
球	开球击球旋转量(rpm)	-120	50	-60	-10	0
	开球击球飞行距离(m)	2.5	-1.8	2.0	1.5	0.0
	反弹系数	-0.020	0.004	-0.021	0.009	0.000
	压缩变形量(mm)	4.21	3.88	3.99	3.86	4.02

[0137] BR730 :JSR 公司制、高顺式聚丁二烯(顺式-1,4-结合的含量=96 质量%,1,2-乙烯结合的含量=1.3 质量%,门尼粘度(ML₁₊₄(100℃))=55,分子量分布(Mw/Mn)=3)

[0138] Sanceler SR :三新化学工业公司制丙烯酸锌(10 质量%硬脂酸表面涂层品)

[0139] 氧化锌 :东邦亚铅公司制“银岭 R”

- [0140] 硫酸钡：堺化学公司制“硫酸钡 BD”，将最终得到的高尔夫球质量调整为 45.4g
- [0141] 2-萘硫酚 (2-Thio naphthol)：东京化成工业公司制
- [0142] 过氧化二异丙苯：日油公司制，“パークミル（注册商标）D（过氧化二异丙苯）”
- [0143] 辛酸锌：三津和化学药品公司制（纯度 99% 以上）
- [0144] 月桂酸锌：三津和化学药品公司制（纯度 99% 以上）
- [0145] 肉豆蔻酸锌：日油公司制（纯度 90% 以上）
- [0146] 硬脂酸锌：和光纯药公司制（纯度 99% 以上）
- [0147] (2) 外壳的制作

[0148] 其次，通过双轴混练型挤压机，挤压如表 7 所示混入的外壳用材料，制成颗粒状外壳用组合物。挤压以螺旋径 45mm、螺旋转速 200rpm、螺旋 L/D = 35 的条件进行。混合物在挤压机的模位置以 150 ~ 230℃ 加热。将得到的外壳用组合物，在按上述方法得到的球状球核上进行注射模塑成形，制成具有球状球核和包覆所述球核的外壳的高尔夫球。

[0149] [表 7]

[0150]

外壳用组合物 No.	A	B
Himilan 1605	50	-
Himilan 1706	50	-
Elastollan XNY97A	-	100
氧化钛	4	4
板坯硬度（肖氏 D）	65	47

[0151] 混合：质量份

[0152] ハイミラン 1605 (Himilan 1605)：三井デュポンポリケミカル公司制的钠离子中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物系离聚物树脂

[0153] ハイミラン 1706 (Himilan 1706)：三井デュポンポリケミカル公司制的锌离子中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物系离聚物树脂

[0154] エラストラン XNY97A (Elastollan XNY97A)：BASF 日本公司制热塑性聚氨基甲酸乙酯弹性体

[0155] 从表 3 ~ 6 的结果可知，具有球核和至少一层以上的包覆所述球状球核的外壳的高尔夫球，其开球击球的飞行距离均大，该高尔夫球的所述球核含有 (a) 基材橡胶、(b) 作为共交联剂的碳原子数介于 3 ~ 8 个的 α , β - 不饱和羧酸以及 / 或者其金属盐、(c) 交联引发剂、(d) 碳原子数为 1 ~ 13 的羧酸盐。这样的高尔夫球中的任意一个，。

[0156] 产业上的可利用性

[0157] 本发明的高尔夫球，开球击球的飞行距离大。

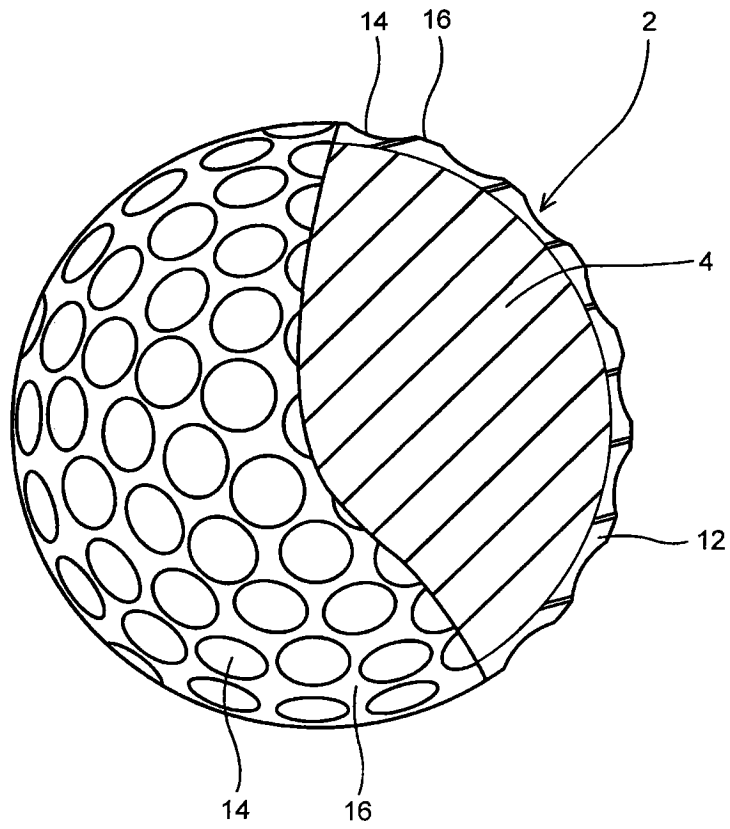


图 1

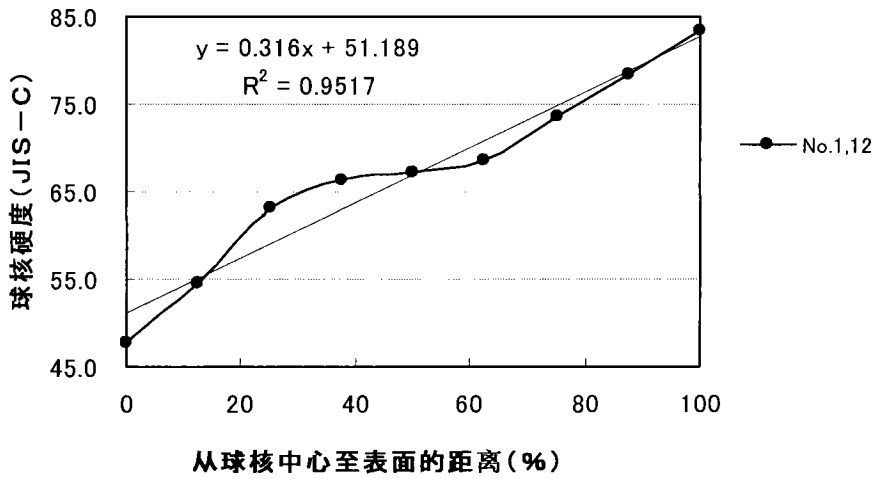


图 2

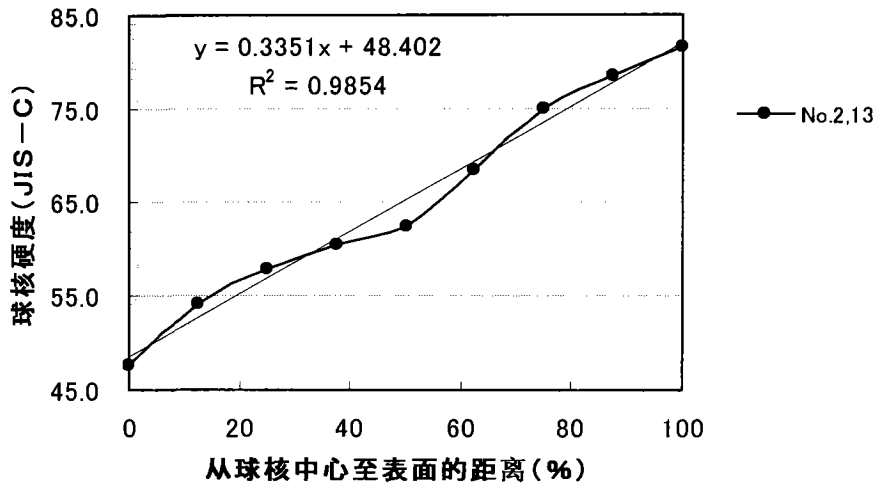


图 3

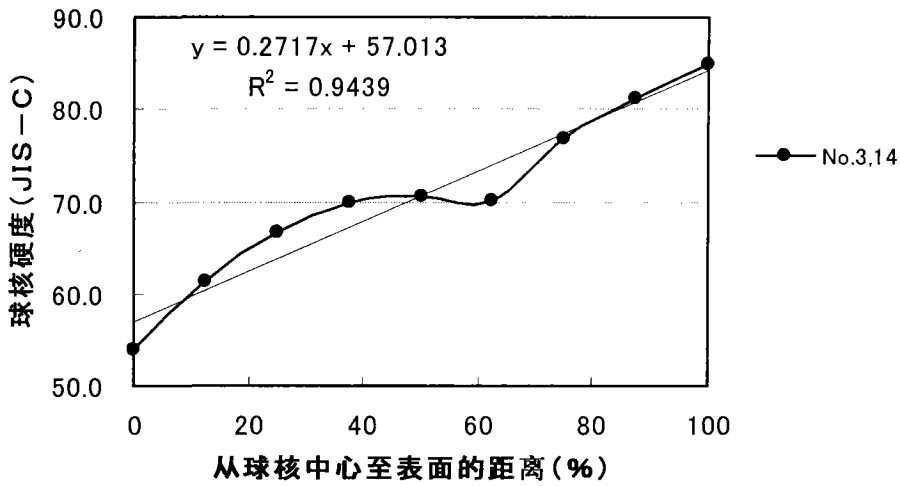


图 4

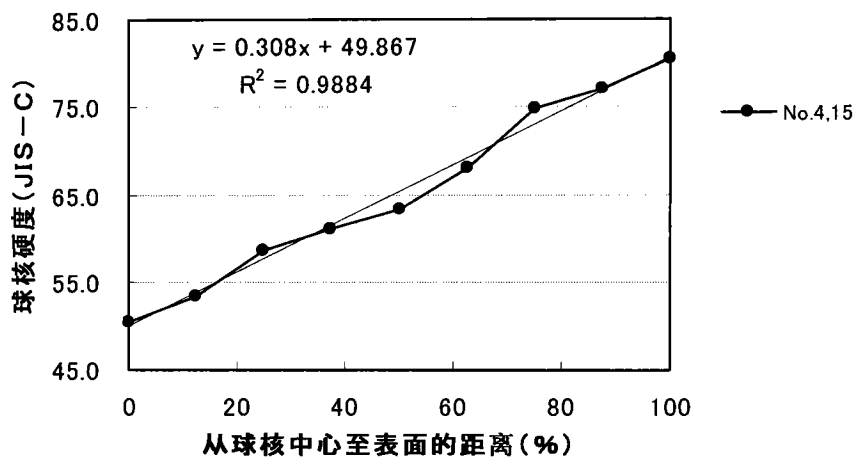


图 5

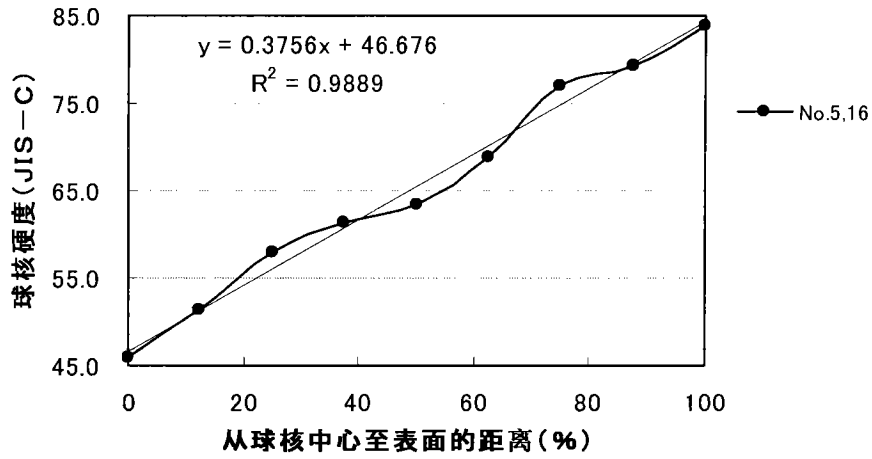


图 6

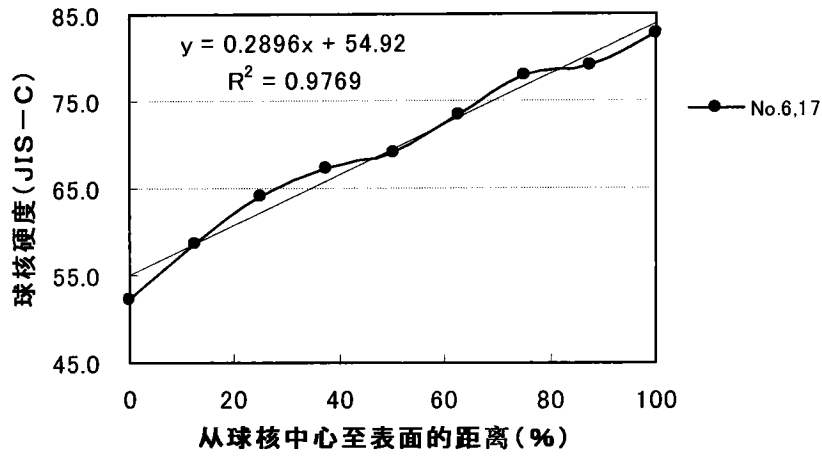


图 7

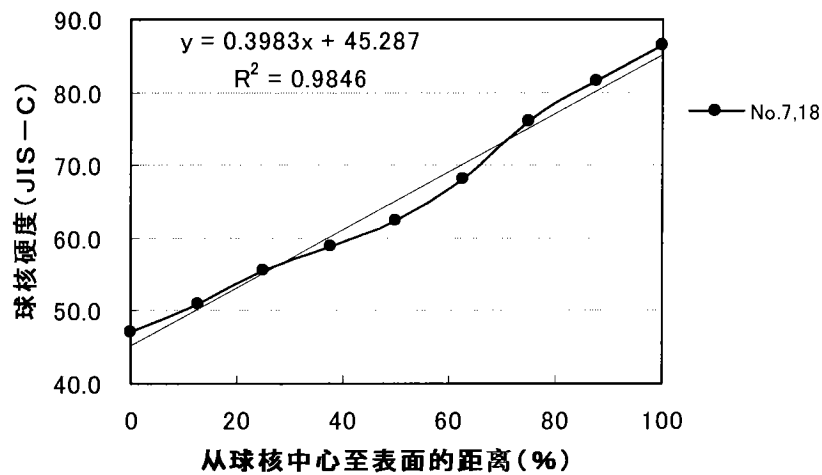


图 8

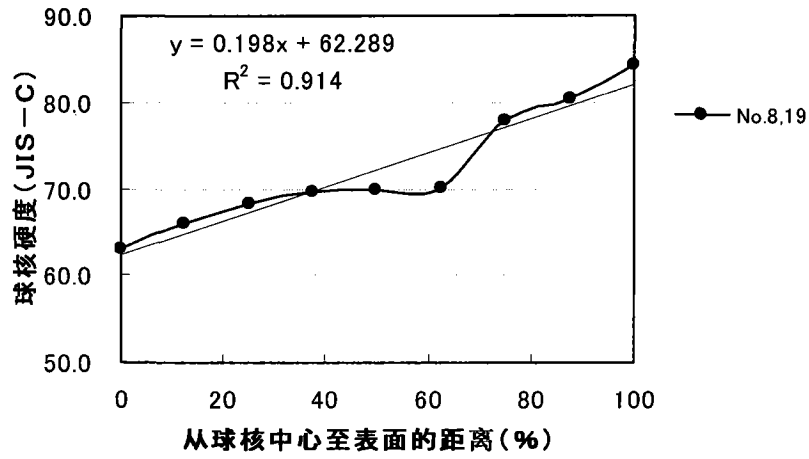


图 9

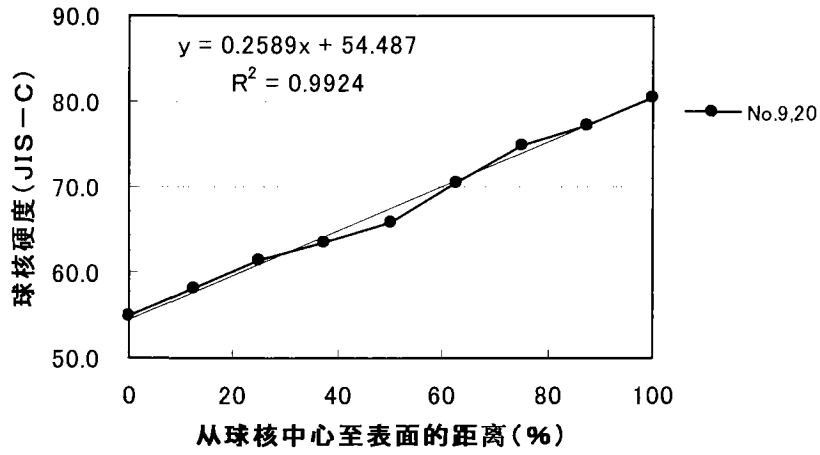


图 10

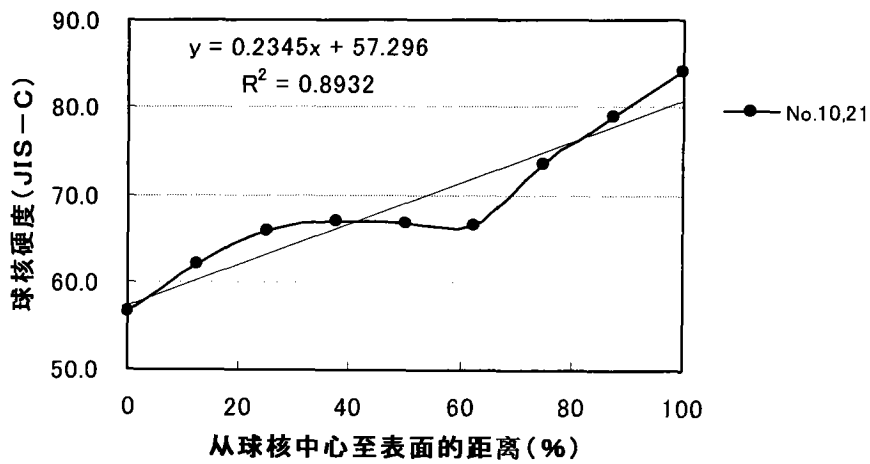


图 11

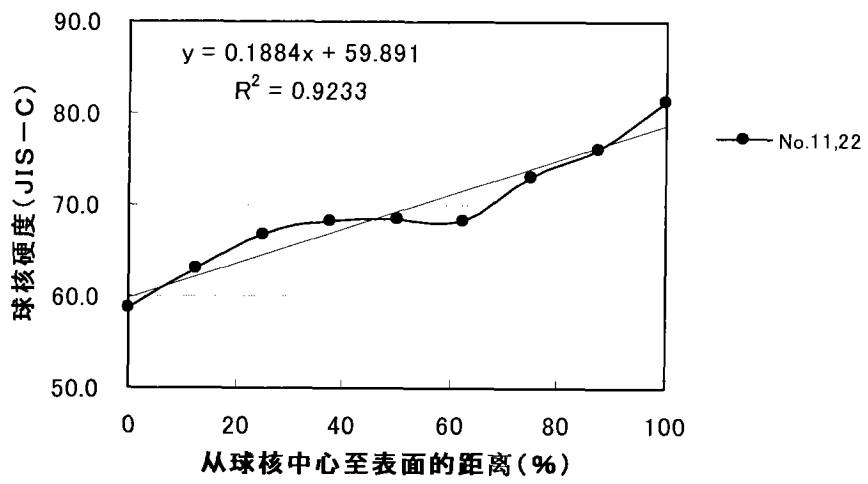


图 12