

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-138658

(P2014-138658A)

(43) 公開日 平成26年7月31日(2014.7.31)

(51) Int.Cl.  
A63B 37/04 (2006.01)

F I  
A63B 37/04

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-8547 (P2013-8547)  
(22) 出願日 平成25年1月21日 (2013.1.21)

(71) 出願人 504017809  
ダンロップスポーツ株式会社  
兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号  
(74) 代理人 100125184  
弁理士 二口 治  
(72) 発明者 阪峯 良太  
兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号  
住友ゴム工業株式会社内  
(72) 発明者 三倉 千恵美  
兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号  
住友ゴム工業株式会社内  
(72) 発明者 新藤 絢香  
兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号  
住友ゴム工業株式会社内

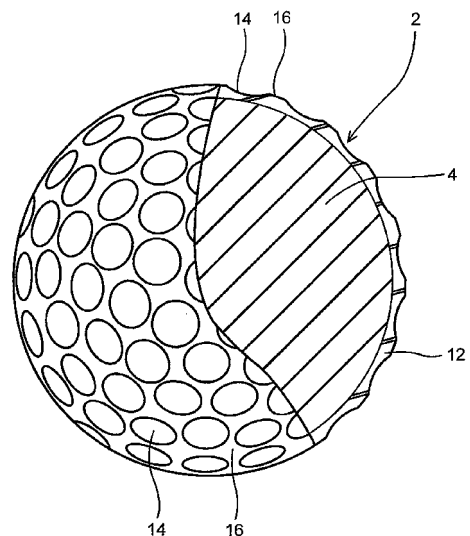
(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ドライバーショットのスピンの量が小さいゴルフボールを提供する。

【解決手段】 球状コア4と球状コア4を被覆する少なくとも一層以上のカバー12とを有するゴルフボールであって、球状コア4が、(a) 基材ゴム、(b) 共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩、(c) 架橋開始剤および(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を含有し、前記(b) 共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸のみを含有する場合には、さらに(e) 金属化合物を含有するゴム組成物から形成されている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

球状コアと前記球状コアを被覆する少なくとも一層以上のカバーとを有するゴルフボールであって、

前記球状コアが、(a) 基材ゴム、(b) 共架橋剤として炭素数が 3 ~ 8 個の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸および/またはその金属塩、(c) 架橋開始剤および(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を含有し、前記(b) 共架橋剤として炭素数が 3 ~ 8 個の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸のみを含有する場合には、さらに(e) 金属化合物を含有するゴム組成物から形成されていることを特徴とするゴルフボール。

## 【請求項 2】

前記(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩が有する複素環が、単環状である請求項 1 に記載のゴルフボール。

## 【請求項 3】

前記(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩が有する複素環が、4 員環、5 員環または 6 員環である請求項 1 または 2 に記載のゴルフボール。

## 【請求項 4】

前記(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩は、複素環の構成原子としてヘテロ原子を 1 個有し、この複素環上のヘテロ原子に対して 2 位、3 位にカルボキシル基が結合している請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のゴルフボール。

## 【請求項 5】

前記(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の含有量が、(a) 基材ゴム 100 質量部に対して、1 質量部以上 10 質量部以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のゴルフボール。

## 【請求項 6】

前記ゴム組成物が、さらに、(f) 有機硫黄化合物を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のゴルフボール。

## 【請求項 7】

前記(f) 有機硫黄化合物が、チオフェノール類および/またはその金属塩、チオナフトール類および/またはその金属塩、ジフェニルポリスルフィド類、ならびに、チウラムジスルフィド類よりなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 6 に記載のゴルフボール。

## 【請求項 8】

前記(f) 有機硫黄化合物の含有量が、(a) 基材ゴム 100 質量部に対して、0.05 質量部 ~ 5 質量部である請求項 6 または 7 に記載のゴルフボール。

## 【請求項 9】

前記(b) 炭素数が 3 ~ 8 個の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸および/またはその金属塩の含有量が、(a) 基材ゴム 100 質量部に対して、15 質量部 ~ 50 質量部である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ドライバーショットのスピニング量が低いゴルフボールに関するものであり、より詳細には、ゴルフボールのコアの改良に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ドライバーショットのゴルフボールの飛距離を伸ばす方法として、例えば、反発性の高いコアを用いる方法と、コアの中心から表面に向かって、硬度が高くなる硬度分布を有するコアを用いる方法がある。前者は、ゴルフボールの初速を高める効果があり、後者は、打出角を高くして、低スピニングにする効果がある。高打出角および低スピニングのゴルフボール

10

20

30

40

50

は、飛距離が大きくなる。

【 0 0 0 3 】

コアの反発性を高める技術として、例えば、特許文献 1 ~ 6 がある。特許文献 1、2 には、ゴム 1 0 0 重量部に対して、共架橋剤としてアクリル酸亜鉛と、共架橋助剤としてパルミチン酸、ステアリン酸またはミリスチン酸と、共架橋助剤として酸化亜鉛と、反応速度遅延剤とを配合した内核を有するソリッドゴルフボールが開示されている。

【 0 0 0 4 】

特許文献 3 には、基材ゴム 1 0 0 重量部に対して、  
 , - 不飽和カルボン酸 1 5 ~ 3 5 重量部、該  
 , - 不飽和カルボン酸と反応して塩を形成する金属化合物 7 ~ 6 0 重量部および高級脂肪酸金属塩 1 ~ 1 0 重量部を含有するゴム組成物より得られるソリッドゴルフボールが開示されている。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 4 には、基材ゴムに、充填材、有機過酸化物、  
 , - 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩を必須成分とし、これに飽和又は不飽和脂肪酸の銅塩が配合されてなるゴム組成物の架橋成型物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボールが開示されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 5 には、ポリブタジエン及び他のエラストマーとのポリブタジエンの混合物からなる群より選択されたベースエラストマー、不飽和のモノカルボン酸の少なくとも一つの金属の塩、フリーラジカル開始剤、並びに、非共役ジエンの単量体を含む組成物から成形された、ゴルフボール、又はその構成成分が開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

特許文献 6 には、ゴム材料に不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩を混合した不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩のマスターバッチを予め作成し、このマスターバッチを使用して上記ゴム材料を含むゴム組成物を作成し、このゴム組成物の加熱成形物をゴルフボールの構成要素とするゴルフボールの製造方法であって、上記不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩のマスターバッチが、下記 ( A ) ~ ( C ) を含有することを特徴とするゴルフボールの製造方法が開示されている。

( A ) ビニル含量 0 ~ 2 % 及びシス 1 , 4 - 結合含量 8 0 % 以上有し、かつ活性末端を有するポリブタジエンであって、その活性末端が少なくとも 1 種のアルコキシシラン化合物で変性される変性ポリブタジエン

30

2 0 ~ 1 0 0 質量 %

( B ) 上記 ( A ) ゴム成分以外のジエン系ゴム 8 0 ~ 0 質量 %

[ 上記数字は、( A ) と ( B ) との合計量を 1 0 0 とした場合の質量 % を示す。 ]

( C ) 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩

【 0 0 0 8 】

例えば、特許文献 7 ~ 1 0 は、硬度分布を有するコアを開示する。特許文献 7 には、基材ゴム、共架橋剤および有機過酸化物を含有するゴム組成物から形成されたコアと、カバーとからなるツーピースゴルフボールにおいて、該コアが J I S - C 型硬度計による表示において、中心硬度 1 : 5 8 ~ 7 3、中心から 5 ~ 1 0 mm での硬度 2 : 6 5 ~ 7 5、中心から 1 5 mm での硬度 3 : 7 4 ~ 8 2、表面硬度 4 : 7 6 ~ 8 4 の硬度分布を有し、硬度 2 が硬度範囲内でほぼ一定で、かつ、その他が 1 < 2 < 3 4 なる関係を満足するツーピースゴルフボールが開示されている。

40

【 0 0 0 9 】

特許文献 8 には、ソリッドコアと、これを被覆するカバー層とを具備するソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、シス - 1 , 4 - 結合を 6 0 % 以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンゴムを 6 0 ~ 1 0 0 質量 % 含むゴム基材 1 0 0 質量部に対して、有機硫黄化合物 0 . 1 ~ 5 質量部、不飽和カルボン酸又はその金属塩、無機充填剤及び老化防止剤を含むゴム組成物から形成されると共に、ソリッドコアの初期荷重 1 0 k g f から終荷重 1 3 0 k g f まで負荷したときの変形量が 2 . 0 ~ 4 .

50

0 mmであり、かつソリッドコアが下記表の硬度分布を有するゴルフボールが開示されている。

【 0 0 1 0 】

【 表 1 】

ソリッドコア硬度分布	ショアD硬度
中心	30~48
中心から4mm離れた部分	34~52
中心から8mm離れた部分	40~58
中心から12mm離れた部分(Q)	43~61
表面から2~3mm内側の部分(R)	36~54
表面(S)	41~59
硬度差[(Q)-(S)]	1~10
硬度差[(S)-(R)]	3~10

10

20

【 0 0 1 1 】

特許文献 9 には、ソリッドコアと、これを被覆するカバー層とを具備するソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、シス - 1 , 4 - 結合を 6 0 % 以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンゴムを 6 0 ~ 1 0 0 質量部含むゴム基材 1 0 0 質量部に対して、有機硫黄化合物 0 . 1 ~ 5 質量部、不飽和カルボン酸又はその金属塩、無機充填剤を含むゴム組成物から形成されると共に、ソリッドコアの初期荷重 1 0 k g f から終荷重 1 3 0 k g f まで負荷したときの変形量が 2 . 0 ~ 4 . 0 mm であり、かつソリッドコアが下記表の硬度分布を有するソリッドゴルフボールが開示されている。

【 0 0 1 2 】

【 表 2 】

ソリッドコア硬度分布	ショアD硬度
中心	25~45
中心から5~10mm離れた部分	39~58
中心から15mm離れた部分	36~55
表面	55~75
中心と表面との硬度差	20~50

30

40

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 0 には、コアと、これを被覆する包囲層と、これを被覆する該中間層と、これを被覆し、表面に多数のディンプルが形成されたカバーとを備えたマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、上記コアがゴム材を主材として形成され、コアの中心からコア表面まで硬度が漸次増加し、コア中心とコア表面との硬度差が J I S - C 硬度で 1 5 以上であり、かつコア中心から約 1 5 mm 離れた位置とコア中心との断面硬度の平均値を ( I ) 、コア中心から約 7 . 5 mm 離れた位置の断面硬度を ( I I ) とした場合、両硬度差 ( I ) - ( I I ) が J I S - C 硬度で  $\pm 2$  以内であると共に、上記の包囲層、中間層及びカ

50

バーの硬度が、カバー硬度 > 中間層硬度 > 包囲層硬度の条件を満たすことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボールが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開昭61-37178号公報

【特許文献2】特開昭61-113475号公報

【特許文献3】特開昭61-253079号公報

【特許文献4】特開2008-212681号公報

【特許文献5】特表2008-523952号公報

【特許文献6】特開2009-119256号公報

【特許文献7】特開平6-154357号公報

【特許文献8】特開2008-194471号公報

【特許文献9】特開2008-194473号公報

【特許文献10】特開2010-253268号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、ドライバーショットのスピン量が低いゴルフボールを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明のゴルフボールは、球状コアと前記球状コアを被覆する少なくとも一層以上のカバーとを有するゴルフボールであって、前記球状コアが、(a)基材ゴム、(b)共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩、(c)架橋開始剤および(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を含有し、前記(b)共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸のみを含有する場合には、さらに(e)金属化合物を含有するゴム組成物から形成されていることを特徴とする。本発明のゴルフボールは、上記のように構成されることにより、球状コアの表面硬度が中心硬度より高い外剛内柔構造の度合いが高くなる。外剛内柔構造の度合いが強い球状コアを有するゴルフボールは、ドライバーショットのスピン量が低下して、ドライバーショットの飛距離が大きくなることが期待される。

【0017】

本発明に用いられるゴム組成物における(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の作用は、以下のように考えられる。ゴム組成物に配合される(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩は、コア内部でイオンクラスターを形成してゴム分子鎖を金属架橋すると考えられている。このゴム組成物に、(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を配合することにより、前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩が、(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩が形成するイオンクラスターとカチオンを交換し、炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩による金属架橋を切断する。このカチオンの交換反応は、コア内部温度が高いコア中心部において起こりやすく、表面にむかって起こりにくくなる。ゴム組成物の硬化反応の反応熱は、コア中心部で溜まりやすく、コアを成形する際のコア内部温度は、コア中心部で高く、コア表面に向かって低下するからである。すなわち、(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩による金属架橋の切断は、コア中心部において起こりやすく、表面に向かって起こりにくくなる。その結果、コア内部の架橋密度が、コア中心から表面に向かって高くなるので、硬度が、コア中心から表面に向かって増加するものと考えられる。

【0018】

前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩が有する複素環は、単環状

が好ましく、4員環、5員環または6員環であることがより好ましい。前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩は、複素環の構成原子としてヘテロ原子を1個有し、この複素環上のヘテロ原子に対して2位、3位にカルボキシル基が結合しているものが好ましい。前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、1質量部以上10質量部以下が好ましい。

#### 【0019】

前記ゴム組成物は、さらに、(f)有機硫黄化合物を含有することが好ましい。前記(f)有機硫黄化合物としては、チオフェノール類および/またはその金属塩、チオナフトール類および/またはその金属塩、ジフェニルポリスルフィド類、または、チウラムジスルフィド類が好適である。前記(f)有機硫黄化合物の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、0.05質量部～5質量部が好ましい。前記(b)炭素数が3～8個の、  
、  
-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、15質量部～50質量部が好ましい。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0020】

本発明によれば、ドライバーショットのスピンの量が低いゴルフボールを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係るゴルフボールが示された一部切り欠き断面図。

20

【図2】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図3】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図4】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図5】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図6】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図7】コアの硬度分布を示したグラフ。

【図8】コアの硬度分布を示したグラフ。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0022】

本発明のゴルフボールは、球状コアと前記球状コアを被覆する少なくとも一層以上のカバーとを有するゴルフボールであって、前記球状コアが、(a)基材ゴム、(b)共架橋剤として炭素数が3～8個の、  
、  
-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩、(c)架橋開始剤および(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を含有し、前記(b)共架橋剤として炭素数が3～8個の、  
、  
-不飽和カルボン酸のみを含有する場合には、さらに(e)金属化合物を含有するゴム組成物から形成されていることを特徴とする。

30

#### 【0023】

まず、本発明で使用する(a)基材ゴムについて説明する。(a)基材ゴムとしては、天然ゴムおよび/または合成ゴムを使用することができ、例えば、ポリブタジエンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPM)などを使用できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、特に、反発に有利なシス-1,4-結合を、40質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上有するハイシスポリブタジエンが好適である。

40

#### 【0024】

前記ハイシスポリブタジエンは、1,2-ビニル結合の含有量が2質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.7質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。1,2-ビニル結合の含有量が多すぎると反発性が低下する場合がある。

#### 【0025】

前記ハイシスポリブタジエンは、希土類元素系触媒で合成されたものが好適であり、特

50

に、ランタン系希土類元素化合物であるネオジム化合物を用いたネオジム系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましい。

【0026】

前記ハイシスポリブタジエンは、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}(100)$ ) が、30以上であることが好ましく、より好ましくは32以上、さらに好ましくは35以上であり、140以下が好ましく、より好ましくは120以下、さらに好ましくは100以下、最も好ましくは80以下である。なお、本発明でいうムーニー粘度 ( $ML_{1+4}(100)$ ) とは、JIS K 6300に準じて、ローターを使用し、予備加熱時間1分間、ローターの回転時間4分間、100の条件下にて測定した値である。

10

【0027】

前記ハイシスポリブタジエンとしては、分子量分布  $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が、2.0以上であることが好ましく、より好ましくは2.2以上、さらに好ましくは2.4以上、最も好ましくは2.6以上であり、6.0以下であることが好ましく、より好ましくは5.0以下、さらに好ましくは4.0以下、最も好ましくは3.4以下である。ハイシスポリブタジエンの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が小さすぎると作業性が低下し、大きすぎると反発性が低下するおそれがある。なお、分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (東ソー社製、「HLC-8120GPC」) により、検知器として示差屈折計を用いて、カラム: GMHXL (東ソー社製)、カラム温度: 40、移動相: テトラヒドロフランの条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した値である。

20

【0028】

次に、(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩について説明する。(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩は、共架橋剤として、ゴム組成物に配合されるものであり、基材ゴム分子鎖にグラフト重合することによって、ゴム分子を架橋する作用を有する。本発明で使用するゴム組成物が、共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸のみを含有する場合、ゴム組成物は、必須成分として、(e)金属化合物をさらに含有する。ゴム組成物中で炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸を金属化合物で中和することにより、共架橋剤として炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩を使用する場合と実質的に同様の効果が得られるからである。また、共架橋剤として、炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸とその金属塩とを併用する場合には、任意成分として、(e)金属化合物を用いてもよい。

30

【0029】

炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸等を挙げることができる。

【0030】

炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩を構成する金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどの一価の金属イオン; マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、カドミウムなどの二価の金属イオン; アルミニウムなどの三価の金属イオン; 錫、ジルコニウムなどのその他のイオンが挙げられる。前記金属成分は、単独または2種以上の混合物として使用することもできる。これらの中でも、前記金属成分としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、カドミウムなどの二価の金属が好ましい。炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の二価の金属塩を用いることにより、ゴム分子間に金属架橋が生じやすくなるからである。特に、二価の金属塩としては、得られるゴルフボールの反発性が高くなるということから、アクリル酸亜鉛が好適である。なお、炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用しても良い。

40

【0031】

(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩の含有

50

量は、(a) 基材ゴム 100 質量部に対して、15 質量部以上が好ましく、20 質量部以上がより好ましく、50 質量部以下が好ましく、45 質量部以下がより好ましく、35 質量部以下がさらに好ましい。(b) 炭素数が 3 ~ 8 個の、- 不飽和カルボン酸および/またはその金属塩の含有量が 15 質量部未満では、ゴム組成物から形成される部材を適当な硬さとするために、後述する(c) 架橋開始剤の量を増加しなければならず、ゴルフボールの反発性が低下する傾向がある。一方、炭素数が 3 ~ 8 個の、- 不飽和カルボン酸および/またはその金属塩の含有量が 50 質量部を超えると、ゴム組成物から形成される部材が硬くなりすぎて、ゴルフボールの打球感が低下するおそれがある。

【0032】

(c) 架橋開始剤は、(a) 基材ゴム成分を架橋するために配合されるものである。(c) 架橋開始剤としては、有機過酸化物が好適である。前記有機過酸化物は、具体的には、ジクミルパーオキサイド、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、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ - t - ブチルパーオキサイドなどの有機過酸化物が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でもジクミルパーオキサイドが好ましく用いられる。

10

【0033】

(c) 架橋開始剤の含有量は、(a) 基材ゴム 100 質量部に対して、0.2 質量部以上が好ましく、より好ましくは 0.5 質量部以上であって、5.0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 2.5 質量部以下である。(c) 架橋開始剤の含有量が、0.2 質量部未満では、ゴム組成物から形成される部材が柔らかくなりすぎて、ゴルフボールの反発性が低下する傾向があり、5.0 質量部を超えると、ゴム組成物から形成される部材を適切な硬さにするために、前述した(b) 共架橋剤の使用量を減量する必要がある、ゴルフボールの反発性が不足したり、耐久性が悪くなるおそれがある。

20

【0034】

本発明に用いられるゴム組成物は、(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩を含有する。前記(d) 複素環を有するカルボン酸は、一分子中に、複素環構造と、この複素環に直接結合する少なくとも一つのカルボキシル基を有する。

【0035】

本発明において、複素環構造は、環構造を構成する原子として、炭素原子に加えて、炭素原子以外の原子(ヘテロ原子)を少なくとも一つ含む。複素環構造が含むヘテロ原子の種類は、1 種でもよいし、2 種以上でもよい。前記ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられ、これらの中でも酸素原子、硫黄原子が好ましい。また、複素環構造中のヘテロ原子の個数は特に限定されないが、2 個以下が好ましく、1 個がより好ましい。

30

【0036】

前記複素環構造としては、三員環構造、四員環構造、五員環構造、六員環構造、七員環構造などの単環状構造；縮合環構造；などが挙げられる。これらの中でも、複素環構造としては、単環状のものが好ましく、四員環、五員環、六員環がより好ましい。前記三員環構造としては、例えば、エチレンイミン、エチレンオキシド、エチレンスルフィド、1H - アジリン、2H - アジリン、アセチレンオキシド、アセチレンスルフィドなどの構造が挙げられる。前記四員環構造としては、例えば、アザシクロブタン、1, 3 - プロピレンオキシド、トリメチレンスルフィド、アゼトなどの構造が挙げられる。前記五員環構造としては、例えば、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリンなどの構造が挙げられる。前記六員環構造としては、例えば、ペリリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、ピリジン、ピラジン、モルホリン、チアジンなどの構造が挙げられる。前記七員環構造としては、例えば、アゼパン、オキセパン、チエパン、アゼピン、オキセピン、チエピンなどの構造が挙げられる。前記縮合環構造としては、例えば、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イ

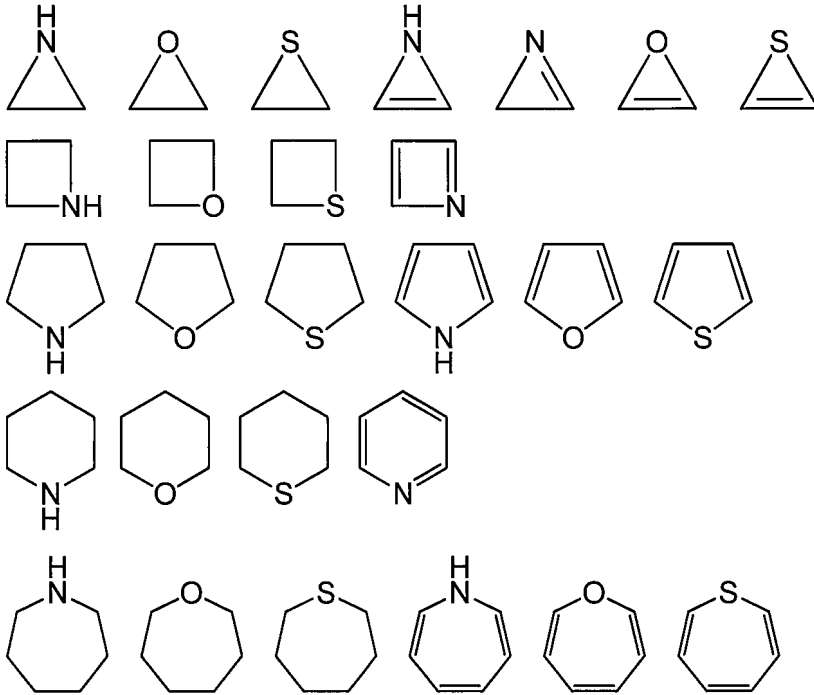
40

50

ソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、クロメン、イソクロメンなどの構造が挙げられる。前記複素環構造としては、芳香族性を有するものが好ましい。芳香族性を有するものとしては、ピロール、フラン、チオフェンなどが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

【化 1】

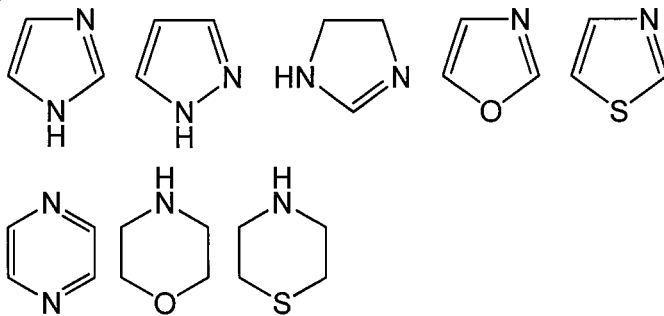


10

20

【 0 0 3 8 】

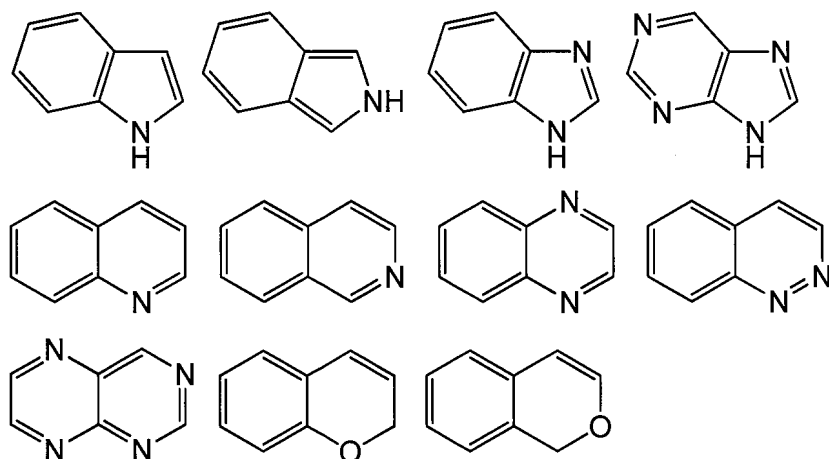
【化 2】



30

【 0 0 3 9 】

## 【化 3】



10

## 【0040】

前記(d)複素環を有するカルボン酸は、複素環構造に置換基としてカルボキシル基のみを有する化合物でもよいし、カルボキシル基の他に、この複素環構造に直接結合する置換基を有していてもよい。なお、置換基は、複素環構造を構成する窒素原子に結合してもよい。前記置換基としては、例えば、ハロゲン、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、アルコキシル基、置換されていてもよいアミノ基、シアノ基、チオカルボキシル基が挙げられる。

20

## 【0041】

ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

## 【0042】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられ、これらの中でも、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基、フルオレニル基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基などが挙げられる。アルキルアリール基としては、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基などが挙げられる。

30

## 【0043】

アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基などが挙げられ、これらの中でも、炭素数1~6のアルコキシル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~4のアルコキシル基である。

## 【0044】

置換されていてもよいアミノ基としては、アミノ基の中の少なくとも1個の水素原子が、アルキル基またはアリール基で置換されたアミノ基が好ましい。前記置換されていてもよいアミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基などが挙げられる。

40

## 【0045】

(d)複素環を有するカルボン酸の塩のカチオン成分としては、アンモニウムイオン、金属イオン、および、有機陽イオンのいずれであってもよい。金属イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、銀などの1価の金属イオン；マグネシウム、カル

50

シウム、亜鉛、バリウム、カドミウム、銅、コバルト、ニッケル、マンガンなどの2価の金属イオン；アルミニウム、鉄などの3価の金属イオン；錫、ジルコニウム、チタンなどのその他のイオンが挙げられる。前記金属イオンとしては、亜鉛イオンが好ましい。前記金属イオンは、単独または2種以上の混合物であってもよい。

【0046】

前記有機陽イオンとは、炭素鎖を有する陽イオンである。前記有機陽イオンとしては、特に限定されず、例えば、有機アンモニウムイオンが挙げられる。前記有機アンモニウムイオンとしては、例えば、ステアリルアンモニウムイオン、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオンなどの1級アンモニウムイオン、ドデシル(ラウリル)アンモニウムイオン、オクタデシル(ステアリル)アンモニウムイオンなどの2級アンモニウムイオン；トリオクチルアンモニウムイオンなどの3級アンモニウムイオン；ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムイオンなどが挙げられる。これらの有機陽イオンは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0047】

(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の具体例としては、例えば、アジリジンカルボン酸、グリシド酸、チランカルボン酸、オキシレンカルボン酸などの三員複素環を有するカルボン酸；アゼチジンカルボン酸、オキセタンカルボン酸、チエタンカルボン酸などの四員複素環を有するカルボン酸；ピロリジンカルボン酸、テトラヒドロフランカルボン酸、テトラヒドロチオフェンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸(2-テノイル酸)、イミダゾールカルボン酸、ピラゾールカルボン酸、オキサゾールカルボン酸、チアゾールカルボン酸などの五員複素環を有するカルボン酸；ピペリジンカルボン酸、テトラヒドロピランカルボン酸、テトラヒドロチオピランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、ピラジンカルボン酸、モルホリンカルボン酸などの六員複素環を有するカルボン酸；ヘキサメチレンイミンカルボン酸、オキセパンカルボン酸などの七員複素環を有するカルボン酸；インドールカルボン酸、イソインドールカルボン酸、ベンゾイミダゾールカルボン酸、キノリンカルボン酸、イソキノリンカルボン酸、ベンゾピランカルボン酸などの縮合複素環を有するカルボン酸；およびこれらの塩が挙げられる。これらの(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0048】

これらの中でも、(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩としては、複素環の構成原子としてヘテロ原子を1個有し、この複素環上のヘテロ原子に対して2位、3位にカルボキシル基が結合しているものが好ましく、2位に結合していることがより好ましい。ヘテロ原子の付近にカルボキシル基が存在することにより、ヘテロ原子が有する非共有電子対と、カルボキシル基中の酸素原子が有する非共有電子対との作用により、カチオンの交換反応がより進行しやすくなると考えられる。

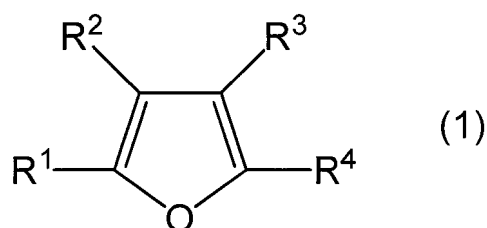
【0049】

前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩としては、下記式(1)または(2)で表される化合物および/またはその塩が特に好ましい。

40

【0050】

【化4】

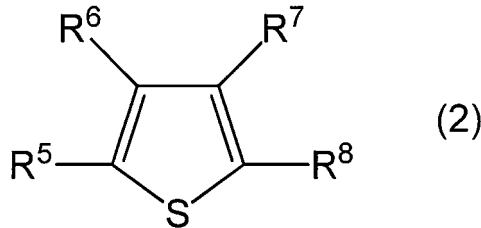


50

[式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、カルボキシル基、ハロゲン、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、アルコキシル基、置換されていてもよいアミノ基、シアノ基、チオカルボキシル基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも一つはカルボキシル基である。]

【0051】

【化5】



10

[式(2)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、カルボキシル基、ハロゲン、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、アルコキシル基、置換されていてもよいアミノ基、シアノ基、チオカルボキシル基を表す。ただし、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つはカルボキシル基である。]

【0052】

前記式(1)で表される化合物としては、例えば、2-フランカルボン酸、3-フランカルボン酸、5-クロロフラン-2-カルボン酸、5-ブromoフラン-2-カルボン酸、5-ヨードフラン-2-カルボン酸、4,5-ジブromo-2-フランカルボン酸、3,5-ジブromo-2-フランカルボン酸、3-メチル-2-フランカルボン酸、2-メチル-3-フランカルボン酸、5-メチル-2-フランカルボン酸、2,4-ジメチル-3-フランカルボン酸、2,5-ジメチル-3-フランカルボン酸、5-フェニル-2-フランカルボン酸、5-(ヒドロキシメチル)フラン-2-カルボン酸、5-ベンジル-3-(ヒドロキシメチル)-2-フランカルボン酸、5-メトキシメチル-2-フランカルボン酸、2-エトキシメチル-5-メチル-3-フランカルボン酸、5-(エトキシメチル)-2-メチル-3-フランカルボン酸、5-アミノフラン-2-カルボン酸などが挙げられる。

20

30

【0053】

前記式(2)で表される化合物としては、2-テノイル酸、3-テノイル酸、5-クロロチオフェン-2-カルボン酸、5-ブromoチオフェン-2-カルボン酸、5-ヨードチオフェン-2-カルボン酸、3,5-ジブromo-2-チオフェンカルボン酸、2,4,5-トリブromo-3-チオフェンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-チオフェンカルボン酸、4-ヒドロキシ-2-チオフェンカルボン酸、3-メチルチオフェン-2-カルボン酸、4-メチルチオフェン-2-カルボン酸、5-メチル-3-チオフェンカルボン酸、5-メチル-2-チオフェンカルボン酸、5-フェニルチオフェン-2-カルボン酸、5-ベンジル-2-チオフェンカルボン酸、4-ベンジル-2-チオフェンカルボン酸、3-ベンジル-2-チオフェンカルボン酸、3-メトキシチオフェン-2-カルボン酸、5-(メトキシメチル)-2-チオフェンカルボン酸、5-アミノ-2-チオフェンカルボン酸などが挙げられる。

40

【0054】

前記(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩と(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸および/またはその金属塩との質量比((d)/(b))は、0.02以上が好ましく、より好ましくは0.03以上、さらに好ましくは0.04以上であり、0.67以下が好ましく、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.25以下である。前記質量比((d)/(b))が、0.02以上であれば(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩による低スピン化の効果がより大きくなり、0.67以下であれば得られるコアの硬度低下が抑制され、反発性がより良好となる。

50

## 【0055】

(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の含有量は、(a) 基材ゴム100質量部に対して、1.0質量部以上が好ましく、より好ましくは1.2質量部以上であり、10質量部以下が好ましく、9質量部以下が好ましく、より好ましくは8質量部以下である。(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩の含有量が、1.0質量部未満では、添加量が少ないため効果が得られにくい傾向があり、10質量部超では、得られるコアの硬度が全体的に低下して、反発性が低下するおそれがある。

## 【0056】

本発明に用いられるゴム組成物が、共架橋剤として炭素数が3~8個の、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$  - 不飽和カルボン酸のみを含有する場合、ゴム組成物は、必須成分として(e) 金属化合物をさらに含有する。前記(e) 金属化合物としては、ゴム組成物中において(b) 炭素数が3~8個の、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$  - 不飽和カルボン酸を中和することができるものであれば、特に限定されない。前記(e) 金属化合物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化銅などの金属水酸化物；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化銅などの金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウムなどの金属炭酸化物が挙げられる。前記(e) 金属化合物として好ましいのは、二価金属化合物であり、より好ましくは亜鉛化合物である。二価金属化合物は、炭素数が3~8個の、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$  - 不飽和カルボン酸と反応して、金属架橋を形成するからである。また、亜鉛化合物を用いることにより、反発性の高いゴルフボールが得られる。(e) 金属化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。(e) 金属化合物の含有量は、所望とする(b) 炭素数が3~8個の、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$  - 不飽和カルボン酸の中和度に応じて、適宜調整すればよい。

## 【0057】

本発明に用いられるゴム組成物は、さらに(f) 有機硫黄化合物を含有することが好ましい。前記ゴム組成物が(d) 複素環を有するカルボン酸および/またはその塩に加えて、(f) 有機硫黄化合物を併用することにより、コアの外剛内柔構造の度合を、より高度に制御することができる。

## 【0058】

前記(f) 有機硫黄化合物としては、分子内に硫黄原子を有する有機化合物であれば、特に限定されず、例えば、チオール基(-SH)、または、硫黄数が2~4のポリスルフィド結合(-S-S-、-S-S-S-、または、-S-S-S-S-)を有する有機化合物、あるいはこれらの金属塩(-SM、-S-M-S-、-S-M-S-S-、-S-S-M-S-S-、-S-M-S-S-S-など、Mは金属原子)を挙げることができる。金属塩としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、銅(I)、銀(I)などの1価の金属塩、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン(II)、マンガン(II)、鉄(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、ジルコニウム(II)、スズ(II)等の2価の金属塩が挙げられる。また、(f) 有機硫黄化合物は、脂肪族化合物(脂肪族チオール、脂肪族チオカルボン酸、脂肪族ジチオカルボン酸、脂肪族ポリスルフィドなど)、複素環式化合物、脂環式化合物(脂環式チオール、脂環式チオカルボン酸、脂環式ジチオカルボン酸、脂環式ポリスルフィドなど)、および、芳香族化合物のいずれであってもよい。

## 【0059】

前記(f) 有機硫黄化合物としては、例えば、チオール類(チオフェノール類、チオナフトール類)、ポリスルフィド類、チオカルボン酸類、ジチオカルボン酸類、スルフェンアミド類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チアゾール類などを挙げることができる。

## 【0060】

チオール類としては、例えば、チオフェノール類、チオナフトール類が挙げられる。前記チオフェノール類としては、例えば、チオフェノール；2-フルオロチオフェノール、

10

20

30

40

50

4 - フルオロチオフェノール、2, 4 - ジフルオロチオフェノール、2, 5 - ジフルオロチオフェノール、2, 6 - ジフルオロチオフェノール、2, 4, 5 - トリフルオロチオフェノール、2, 4, 5, 6 - テトラフルオロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノールなどのフルオロ基で置換されたチオフェノール類；2 - クロロチオフェノール、4 - クロロチオフェノール、2, 4 - ジクロロチオフェノール、2, 5 - ジクロロチオフェノール、2, 6 - ジクロロチオフェノール、2, 4, 5 - トリクロロチオフェノール、2, 4, 5, 6 - テトラクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノールなどのクロロ基で置換されたチオフェノール類；2 - プロモチオフェノール、4 - プロモチオフェノール、2, 4 - ジプロモチオフェノール、2, 5 - ジプロモチオフェノール、2, 6 - ジプロモチオフェノール、2, 4, 5 - トリプロモチオフェノール、2, 4, 5, 6 - テトラプロモチオフェノール、ペンタプロモチオフェノールなどのプロモ基で置換されたチオフェノール類；2 - ヨードチオフェノール、4 - ヨードチオフェノール、2, 4 - ジヨードチオフェノール、2, 5 - ジヨードチオフェノール、2, 6 - ジヨードチオフェノール、2, 4, 5 - トリヨードチオフェノール、2, 4, 5, 6 - テトラヨードチオフェノール、ペンタヨードチオフェノールなどのヨード基で置換されたチオフェノール類；または、これらの金属塩が挙げられる。金属塩としては、亜鉛塩が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0061】

前記チオナフトール類（ナフタレンチオール類）としては、2 - チオナフトール、1 - チオナフトール、1 - クロロ - 2 - チオナフトール、2 - クロロ - 1 - チオナフトール、1 - プロモ - 2 - チオナフトール、2 - プロモ - 1 - チオナフトール、1 - フルオロ - 2 - チオナフトール、2 - フルオロ - 1 - チオナフトール、1 - シアノ - 2 - チオナフトール、2 - シアノ - 1 - チオナフトール、1 - アセチル - 2 - チオナフトール、2 - アセチル - 1 - チオナフトール、またはこれらの金属塩を挙げることができ、2 - チオナフトール、1 - チオナフトール、またはこれらの金属塩が好ましい。

## 【0062】

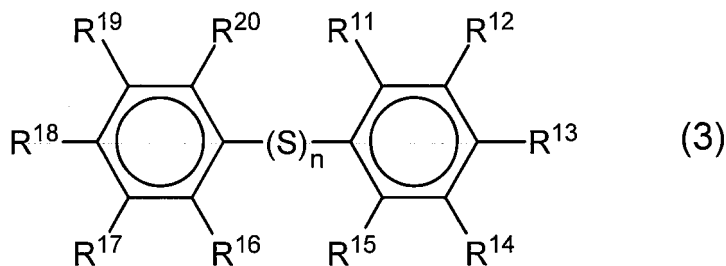
金属塩としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、銅（I）、銀（I）などの1価の金属塩、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン（II）、マンガン（II）、鉄（II）、コバルト（II）、ニッケル（II）、ジルコニウム（II）、スズ（II）等の2価の金属塩が挙げられ、好ましくは2価の金属塩、より好ましくは亜鉛塩である。金属塩の具体的としては、例えば、1 - チオナフトールの亜鉛塩、2 - チオナフトールの亜鉛塩が挙げられる。

## 【0063】

ポリスルフィド類とは、ポリスルフィド結合を有する有機硫黄化合物であり、例えば、ジスルフィド類、トリスルフィド類、テトラスルフィド類が挙げられる。前記ポリスルフィド類としては、式（3）で表されるジフェニルポリスルフィドが好ましい。

## 【0064】

## 【化6】



[式（3）中、 $R^{11} \sim R^{20}$  は、それぞれ独立してHまたは置換基を表し、 $n$  は2～4の整数を表す。]

## 【0065】

上記式（3）において、置換基は、ハロゲン基（F、Cl、Br、I）、アルキル基、

カルボキシル基 ( - C O O H ) またはそのエステル ( - C O O R )、ホルミル基 ( - C H O )、アシル基 ( - C O R )、ハロゲン化カルボニル基 ( - C O X )、スルホ基 ( - S O <sub>3</sub> H ) またはそのエステル ( - S O <sub>3</sub> R )、ハロゲン化スルホニル基 ( - S O <sub>2</sub> X )、スルフィノ基 ( - S O <sub>2</sub> H )、アルキルスルフィニル基 ( - S O R )、カルバモイル基 ( - C O N H <sub>2</sub> )、ハロゲン化アルキル基、シアノ基 ( - C N )、および、アルコキシ基 ( - O R ) よりなる群から選択される少なくとも一種である。R は、アルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。上記式 ( 3 ) において、n は 2 または 3 が好ましく、より好ましくは 2 ( ジフェニルジスルフィド類 ) である。

【 0 0 6 6 】

上記式 ( 3 ) で表される有機硫黄化合物の例示としては、ジフェニルジスルフィドの他  
 ; ビス ( 2 - フルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 4 - フルオロフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2, 4 - ジフルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 5 - ジフルオロフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 6 - ジフルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4,  
 5 - トリフルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( ペンタフルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2 - クロロフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 4 - クロロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4 - ジクロロフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 5 - ジクロロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 6 - ジクロロフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5 - トリクロロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5, 6 -  
 テトラクロロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタクロロフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2 - プロモフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 4 - プロモフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2, 4 - ジプロモフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 5 - ジプロモフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2, 6 - ジプロモフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5 - トリプロモフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5, 6 - テトラプロモフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタプロモフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2 - ヨードフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 4 - ヨードフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 4 - ジヨードフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 5 - ジヨードフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 6 - ジヨードフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5 - トリヨードフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5, 6 - テトラヨードフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタヨードフェニル )  
 ジスルフィド等のハロゲン基で置換されたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - メチルフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5 - トリメチルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタメチルフェニル )  
 ジスルフィド、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 5 - トリ - t -  
 ブチルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタ - t - ブチルフェニル ) ジスルフィド等のアルキル基  
 で置換されたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - カルボキシフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2, 4, 6 - トリカルボキシフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタカルボキシフェニル )  
 ジスルフィド等のカルボキシル基で置換されたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - メトキシカルボ  
 ニルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 6 - トリメトキシカルボニルフェニル ) ジスル  
 フィド、ビス ( ペンタメトキシカルボニルフェニル ) ジスルフィド等のアルコキシカルボ  
 ニル基で置換されたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - ホルミルフェニル ) ジスル  
 フィド、ビス ( 2, 4, 6 - トリホルミルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタホルミル  
 フェニル ) ジスルフィド等のホルミル基で置換されたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4  
 - アセチルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 6 - トリアセチルフェニル ) ジスル  
 フィド、ビス ( ペンタアセチルフェニル ) ジスルフィド等のアシル基で置換されたジフェ  
 ニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - クロロカルボニルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4,  
 6 - トリ ( クロロカルボニル ) フェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタ ( クロロカルボ  
 ニル ) フェニル ) ジスルフィド等のハロゲン化カルボニル基で置換されたジフェニルジス  
 ルフィド類 ; ビス ( 4 - スルホフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2, 4, 6 - トリスルホフェ  
 ニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタスルホフェニル ) ジスルフィド等のスルホ基で置換さ  
 れたジフェニルジスルフィド類 ; ビス ( 4 - メトキシスルホニルフェニル ) ジスルフィド、  
 ビス ( 2, 4, 6 - トリメトキシスルホニルフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタメト

キシスルホニルフェニル)ジスルフィド等のアルコキシスルホニル基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-クロロスルホニルフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリ(クロロスルホニル)フェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタ(クロロスルホニル)フェニル)ジスルフィド等のハロゲン化スルホニル基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-スルフィノフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリスルフィノフェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタスルフィノフェニル)ジスルフィド等のスルフィノ基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-メチルスルフィニルフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリ(メチルスルフィニル)フェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタ(メチルスルフィニル)フェニル)ジスルフィド等のアルキルスルフィニル基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-カルバモイルフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリカルバモイルフェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタカルバモイルフェニル)ジスルフィド等のカルバモイル基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-トリクロロメチルフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリ(トリクロロメチル)フェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタ(トリクロロメチル)フェニル)ジスルフィド等のハロゲン化アルキル基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-シアノフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリシアノフェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタシアノフェニル)ジスルフィド等のシアノ基で置換されたジフェニルジスルフィド類;ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド、ビス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ジスルフィド、ビス(ペンタメトキシフェニル)ジスルフィド等のアルコキシ基で置換されたジフェニルジスルフィド類;等の1種類の置換基で置換された化合物が挙げられる。

【0067】

さらに、上記式(3)で表される有機硫黄化合物の例示としては、少なくとも1つの1種類の上記置換基に加えて、例えば、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、水酸基(-OH)、フェニルチオ基(-SPh)等で置換された化合物が挙げられ、具体的にはビス(4-クロロ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルボキシ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルボキシ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルボキシ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルボキシ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシカルボニル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシカルボニル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシカルボニル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシカルボニル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-ホルミル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-ホルミル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-ホルミル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-ホルミル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロカルボニル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロカルボニル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロカルボニル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロカルボニル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルホ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルホ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルホ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルホ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシスルホニル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシスルホニル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス

10

20

30

40

50

(4-メトキシスルホニル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシスルホニル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロスルホニル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロスルホニル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロスルホニル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-クロロスルホニル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルフィノ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルフィノ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルフィノ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-スルフィノ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチルスルフィニル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチルスルフィニル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メチルスルフィニル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルバモイル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルバモイル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルバモイル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-カルバモイル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-トリクロロメチル-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-トリクロロメチル-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-トリクロロメチル-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-トリクロロメチル-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-シアノ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-シアノ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-シアノ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-シアノ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシ-2-ニトロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシ-2-アミノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシ-2-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシ-2-フェニルチオフェニル)ジスルフィド等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0068】

さらに、上記式(3)で表される有機硫黄化合物の例示としては、2種類以上の前述の置換基で置換された化合物が挙げられ、具体的にはビス(4-アセチル-2-クロロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-メチルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-カルボキシフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-メトキシカルボニルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-ホルミルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-クロロカルボニルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-スルホフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-メトキシスルホニルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-クロロスルホニルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-スルフィノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-メチルスルフィニルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-カルバモイルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-トリクロロメチルフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-シアノフェニル)ジスルフィド、ビス(4-アセチル-2-メトキシフェニル)ジスルフィド等が挙げられる。

【0069】

チオカルボン酸類としては、例えば、ナフタレンチオカルボン酸が挙げられる。ジチオカルボン酸類としては、例えば、ナフタレンジチオカルボン酸が挙げられる。スルフェンアミド類としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドが挙げられる。

【0070】

チウラム類としては、例えば、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどのチウラムモノスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラムテトラスルフィド類；が挙げられる。ジチオカルバミン酸塩類としては、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオ

カルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅 ( I I )、ジメチルジチオカルバミン酸鉄 ( I I I )、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルなどを挙げる事ができる。チアゾール類としては、例えば、2 - メルカプトベンゾチアゾール ( M B T )、ジベンゾチアジルスルフィド ( M B T S )、2 - メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、亜鉛塩、銅塩、または、シクロヘキシルアミン塩、2 - ( 2 , 4 - ジニトロフェニル ) メルカプトベンゾチアゾール、2 - ( 2 , 6 - ジエチル - 4 - モリホリノチオ ) ベンゾチアゾールなどを挙げる事ができる。

【 0 0 7 1 】

( f ) 有機硫黄化合物としては、チオフェノール類および / またはその金属塩、チオナフトール類および / またはその金属塩、ジフェニルジスルフィド類、チウラムジスルフィド類が好ましく、より好ましくは 2 , 4 - ジクロロチオフェノール、2 , 6 - ジフルオロチオフェノール、2 , 6 - ジクロロチオフェノール、2 , 6 - ジブromoチオフェノール、2 , 6 - ジヨードチオフェノール、2 , 4 , 5 - トリクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール、1 - チオナフトール、2 - チオナフトール、ジフェニルジスルフィド、ビス ( 2 , 6 - ジフルオロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2 , 6 - ジクロロフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2 , 6 - ジブromoフェニル ) ジスルフィド、ビス ( 2 , 6 - ジヨードフェニル ) ジスルフィド、ビス ( ペンタブromoフェニル ) ジスルフィドである。

【 0 0 7 2 】

( f ) 有機硫黄化合物の含有量は、( a ) 基材ゴム 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 5 質量部以上が好ましく、より好ましくは 0 . 1 質量部以上であって、5 . 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 2 . 0 質量部以下である。( f ) 有機硫黄化合物の含有量が、0 . 0 5 質量部未満では、( f ) 有機硫黄化合物を添加した効果が得られず、ゴルフボールの反発性が向上しないおそれがある。また、5 . 0 質量部を超えると、得られるゴルフボールの圧縮変形量が大きくなって、反発性が低下するおそれがある。

【 0 0 7 3 】

前記 ( f ) 有機硫黄化合物を配合する場合、前記 ( d ) 複素環を有するカルボン酸および / またはその塩と ( f ) 有機硫黄化合物との質量比 ( ( d ) / ( f ) ) は、2 以上が好ましく、より好ましくは 5 以上、さらに好ましくは 1 0 以上であり、1 0 0 以下が好ましく、より好ましくは 9 0 以下、さらに好ましくは 8 0 以下である。

【 0 0 7 4 】

本発明に用いられるゴム組成物は、必要に応じて、顔料、重量調整などのための充填剤、老化防止剤、しゃく剤、軟化剤などの添加剤を含有してもよい。ゴム組成物に配合される顔料としては、例えば、白色顔料、青色顔料、紫色顔料などを挙げる事ができる。

【 0 0 7 5 】

前記白色顔料としては、酸化チタンを使用することが好ましい。酸化チタンの種類は、特に限定されないが、隠蔽性が良好であるという理由から、ルチル型を用いることが好ましい。また、酸化チタンの含有量は、( a ) 基材ゴム 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 質量部以上が好ましく、より好ましくは 2 質量部以上であって、8 質量部以下が好ましく、より好ましくは 5 質量部以下である。

【 0 0 7 6 】

ゴム組成物が白色顔料と青色顔料とを含有することも好ましい態様である。青色顔料は、白色を鮮やかに見せるために配合され、例えば、群青、コバルト青、フタロシアニンブルーなどを挙げる事ができる。また、前記紫色顔料としては、例えば、アントラキノンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、メチルバイオレットなどを挙げる事ができる。

【 0 0 7 7 】

前記青色顔料の含有量は、( a ) 基材ゴム 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 0 1 質量部以上が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 質量部以上であって、0 . 2 質量部以下が好まし

10

20

30

40

50

く、より好ましくは0.1質量部以下である。0.001質量部未満では、青みが不十分で、黄色味がかかった色に見え、0.2質量部を超えると、青くなりすぎて、鮮やかな白色外観ではなくなる。

#### 【0078】

ゴム組成物に用いる充填剤としては、主として最終製品として得られるゴルフボールの重量を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。前記充填剤として特に好ましいのは、酸化亜鉛である。酸化亜鉛は、加硫助剤として機能して、球状コア全体の硬度を高めるものと考えられる。前記充填剤の含有量は、基材ゴム100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、より好ましくは1質量部以上であって、30質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましい。充填剤の含有量が0.5質量部未満では、重量調整が難しくなり、30質量部を超えるとゴム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からである。

10

#### 【0079】

前記老化防止剤の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、0.1質量部以上、1質量部以下であることが好ましい。また、しゃく解剤の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、0.1質量部以上、5質量部以下であることが好ましい。

#### 【0080】

本発明で使用するゴム組成物は、(a)基材ゴム、(b)炭素数が3~8個の不飽和カルボン酸および/またはその金属塩、(c)架橋開始剤、(d)複素環を有するカルボン酸および/またはその塩、および、必要に応じてその他の添加剤などを混合して、混練することにより得られる。混練の方法は、特に限定されず、例えば、混練ロール、パンバリーミキサー、ニーダーなどの公知の混練機を用いて行えばよい。

20

#### 【0081】

本発明のゴルフボールが有する球状コアは、混練後のゴム組成物を金型内で成形することにより得ることができる。球状コアに成形する温度は、120以上が好ましく、150以上がより好ましく、170以下が好ましい。成形温度が170を超えると、コア表面硬度が低下する傾向がある。また、成形時の圧力は、2.9MPa~11.8MPaが好ましい。成形時間は、10分間~60分間が好ましい。

30

#### 【0082】

前記球状コアの表面硬度 $H_s$ と中心硬度 $H_o$ との硬度差( $H_s - H_o$ )は、JIS-C硬度で、25以上であり、より好ましくは27以上、さらに好ましくは30以上であり、80以下が好ましく、より好ましくは70以下、さらに好ましくは60以下である。コア表面とコア中心の硬度差が大きいと、高打出角および低スピンの飛距離が大きいゴルフボールが得られる。

#### 【0083】

球状コアの中心硬度 $H_o$ は、JIS-C硬度で、30以上が好ましく、より好ましくは40以上、さらに好ましくは45以上である。球状コアの中心硬度 $H_o$ がJIS-C硬度で30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、球状コアの中心硬度 $H_o$ は、JIS-C硬度で70以下が好ましく、より好ましくは65以下であり、さらに好ましくは60以下である。前記中心硬度 $H_o$ がJIS-C硬度で70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からである。

40

#### 【0084】

球状コアの表面硬度 $H_s$ は、JIS-C硬度で、76以上が好ましく、より好ましくは78以上であり、100以下が好ましく、より好ましくは95以下である。前記球状コアの表面硬度を、JIS-C硬度で76以上とすることにより、球状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、前記球状コアの表面硬度をJIS-C硬度で100以下とすることにより、球状コアが硬くなり過ぎず、良好な打球感が得られる。

50

## 【0085】

前記球状コアは、コア半径を12.5%間隔で等分した9点で測定した硬度と、コア中心からの距離とをプロットしたときに、最小二乗法によって求めた線形近似曲線の $R^2$ が0.85以上であることが好ましい。球状コアの硬度は、球状コアの任意の半径を12.5%間隔で等分した9点でJIS-C硬度を測定する。すなわち、コア中心からの距離が0%（コア中心）、12.5%、25%、37.5%、50%、62.5%、75%、87.5%、100%（コア表面）の9点において、JIS-C硬度を測定する。次に、上記のように測定されたJIS-C硬度を縦軸とし、コア中心からの距離（%）を横軸として、測定結果をプロットしてグラフを作成する。本発明では、このプロットから最小二乗法により求めた線形近似曲線の $R^2$ が、0.85以上であることが好ましい。最小二乗法によって求めた線形近似曲線の $R^2$ は、得られたプロットの直線性を指標するものである。本発明において、 $R^2$ が0.85以上であれば、球状コアの硬度分布が略直線であることを意味する。硬度分布が略直線状である球状コアを用いたゴルフボールは、ドライバーショットのスピニング量が低下する。その結果、ドライバーショットの飛距離が大きくなる。前記線形近似曲線の $R^2$ は、0.90以上がより好ましく、0.95以上がさらに好ましい。直線性が高まることによって、ドライバーショットの飛距離がより大きくなる。

10

## 【0086】

前記球状コアの直径は、34.8mm以上が好ましく、より好ましくは36.8mm以上、さらに好ましくは38.8mm以上であり、42.2mm以下が好ましく、41.8mm以下がより好ましく、さらに好ましくは41.2mm以下であり、最も好ましくは40.8mm以下である。前記球状コアの直径が34.8mm以上であれば、カバーが厚くなり過ぎず、反発性がより良好となる。一方、球状コアの直径が42.2mm以下であれば、カバーが薄くなり過ぎず、カバーの機能がより発揮される。

20

## 【0087】

前記球状コアは、直径34.8mm～42.2mm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、2.0mm以上が好ましく、より好ましくは2.8mm以上、6.0mm以下が好ましく、より好ましくは5.0mm以下である。前記圧縮変形量が、2.0mm以上であれば打球感がより良好となり、6.0mm以下であれば、反発性がより良好となる。

30

## 【0088】

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。前記樹脂成分としては、例えば、アイオノマー樹脂、BASFジャパン（株）から商品名「エラストラン（登録商標）」で市販されている熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アルケマ（株）から商品名「ペパックス（登録商標）」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）」で市販されている熱可塑性ポリエステルエラストマー、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が挙げられる。

40

## 【0089】

前記アイオノマー樹脂としては、例えば、オレフィンと炭素数3～8個の、-不飽和カルボン酸との二元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの、オレフィンと炭素数3～8個の、-不飽和カルボン酸と、-不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの、あるいは、これらの混合物を挙げることができる。前記オレフィンとしては、炭素数が2～8個のオレフィンが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等を挙げることができ、特にエチレンが好ましい。前記炭素数が3～8個の、-不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられ、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。また、-不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチルエステル等が用いられ、特にアクリル酸エステルまたはメタクリル酸

50

エステルが好ましい。これらのなかでも、前記アイオノマー樹脂としては、エチレン - (メタ)アクリル酸二元共重合体の金属イオン中和物、エチレン - (メタ)アクリル酸 - (メタ)アクリル酸エステル三元共重合体の金属イオン中和物が好ましい。

【0090】

前記アイオノマー樹脂の具体例を商品名で例示すると、三井・デュボンポリケミカル(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AM3711(Mg)などが挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、ハイミラン1856(Na)、ハイミラン1855(Zn)など)」が挙げられる。

10

【0091】

さらにデュボン社から市販されているアイオノマー樹脂としては、「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)などが挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、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)など)」が挙げられる。

20

【0092】

またエクソンモービル化学(株)から市販されているアイオノマー樹脂としては、「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)などが挙げられ、三元共重合体アイオノマー樹脂としては、アイオテック7510(Zn)、アイオテック7520(Zn)など)」が挙げられる。

【0093】

なお、前記アイオノマー樹脂の商品名の後の括弧内に記載したNa、Zn、Li、Mgなどは、これらの中和金属イオンの金属種を示している。前記アイオノマー樹脂は、単独で若しくは2種以上を混合して使用しても良い。

【0094】

本発明の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、熱可塑性ポリウレタンエラストマーまたはアイオノマー樹脂を含有することが好ましい。アイオノマー樹脂を使用する場合には、熱可塑性スチレンエラストマーを併用することも好ましい。カバー用組成物の樹脂成分中のポリウレタンまた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%以上がさらに好ましい。

30

【0095】

前記カバー用組成物は、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、蛍光材料また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。

40

【0096】

前記白色顔料(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、0.5質量部以上が好ましく、より好ましくは1質量部以上であって、10質量部以下が好ましく、より好ましくは8質量部以下である。白色顔料の含有量を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することができる。また、白色顔料の含有量が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からである。

【0097】

前記カバー用組成物のスラブ硬度は、所望のゴルフボールの性能に応じて適宜設定する

50

ことが好ましい。例えば、飛距離を重視するディスタンス系のゴルフボールの場合、カバー用組成物のスラブ硬度は、ショアD硬度で50以上が好ましく、55以上がより好ましく、80以下が好ましく、70以下がより好ましい。カバー用組成物のスラブ硬度を50以上にすることにより、ドライバーショットおよびアイアンショットにおいて、高打出角で低スピンのゴルフボールが得られ、飛距離が大きくなる。また、カバー用組成物のスラブ硬度を80以下とすることにより、耐久性に優れたゴルフボールが得られる。

【0098】

また、コントロール性を重視するスピン系のゴルフボールの場合、カバー用組成物のスラブ硬度は、ショアD硬度で、50未満が好ましく、20以上が好ましく、25以上がより好ましい。カバー用組成物のスラブ硬度が、ショアD硬度で50未満であれば、ドライバーショットでは、本発明のコアにより、高飛距離化が図れるとともに、アプローチショットのスピン量が高くなり、グリーン上で止まりやすいゴルフボールが得られる。また、スラブ硬度を20以上とすることにより、耐擦過傷性が向上する。複数のカバー層の場合は、各層を構成するカバー用組成物のスラブ硬度は、上記範囲内であれば、同一あるいは異なっても良い。

10

【0099】

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方法（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方法を挙げることができる。

20

【0100】

圧縮成形法によりカバーを成形する場合、ハーフシェルの成形は、圧縮成形法または射出成形法のいずれの方法によっても行うことができるが、圧縮成形法が好適である。カバー用組成物を圧縮成形してハーフシェルに成形する条件としては、例えば、1MPa以上、20MPa以下の圧力で、カバー用組成物の流動開始温度に対して、-20以上、70以下の成形温度を挙げることができる。前記成形条件とすることによって、均一な厚みをもつハーフシェルを成形できる。ハーフシェルを用いてカバーを成形する方法としては、例えば、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を挙げることができる。ハーフシェルを圧縮成形してカバーに成形する条件としては、例えば、0.5MPa以上、25MPa以下の成形圧力で、カバー用組成物の流動開始温度に対して、-20以上、70以下の成形温度を挙げることができる。前記成形条件とすることによって、均一な厚みを有するゴルフボールカバーを成形できる。

30

【0101】

カバー用組成物を射出成形してカバーを成形する場合、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、ピンブル付きで、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、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、例えば、9MPa~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秒~5秒で注入し、10秒~60秒間冷却して型開きすることにより行う。

40

【0102】

カバーには、通常、表面にディンプルと呼ばれるくぼみが形成される。ディンプルの総数は、200個以上500個以下が好ましい。ディンプルの総数が200個未満では、ディンプルの効果が得られにくい。また、ディンプルの総数が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

50

以上を組合せて使用してもよい。

【0103】

前記カバーの厚みは、4.0 mm以下が好ましく、より好ましくは3.0 mm以下、さらに好ましくは2.0 mm以下である。カバーの厚みが4.0 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、0.3 mm以上が好ましく、0.5 mm以上がより好ましく、さらに好ましくは0.8 mm以上、特に好ましくは1.0 mm以上である。カバーの厚みが0.3 mm未満では、カバーの耐久性や耐摩耗性が低下する場合がある。複数のカバー層の場合は、複数のカバー層の合計厚みが上記範囲であることが好ましい。

【0104】

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。前記塗膜の膜厚は、特に限定されないが、5 μm以上が好ましく、7 μm以上がより好ましく、50 μm以下が好ましく、40 μm以下がより好ましく、30 μm以下がさらに好ましい。膜厚が5 μm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、膜厚が50 μm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からである。

【0105】

本発明のゴルフボールは、直径40 mm～45 mmの場合、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）は、2.0 mm以上であることが好ましく、より好ましくは2.4 mm以上であり、さらに好ましくは2.5 mm以上であり、最も好ましくは2.8 mm以上であり、5.0 mm以下であることが好ましく、より好ましくは4.5 mm以下である。前記圧縮変形量が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、圧縮変形量を5.0 mm以下にすることにより、反発性が高くなる。

【0106】

本発明のゴルフボールの構造は、球状コアと、前記球状コアを被覆する一層以上のカバーとを有するものであれば、特に限定されない。図1は、本発明の一実施形態に係るゴルフボール2が示された一部切り欠き断面図である。ゴルフボール2は、球状コア4と、球状コア4を被覆するカバー12とを有する。このカバーの表面には、多数のディンプル14が形成されている。このゴルフボール2の表面のうち、ディンプル14以外の部分は、ランド16である。このゴルフボール2は、カバー12の外側にペイント層およびマーク層を備えているが、これらの層の図示は省略されている。

【0107】

前記球状コアは、単層構造であることが好ましい。単層構造の球状コアは、多層構造の界面における打撃時のエネルギーロスがなく、反発性が向上するからである。また、カバーは、一層以上の構造であればよく、単層構造、あるいは、少なくとも二層以上の多層構造を有していてもよい。本発明のゴルフボールとしては、例えば、球状コアと前記球状コアを被覆するように配設された単層のカバーとからなるツーピースゴルフボール；球状コアと前記球状コアを被覆するように配設された二層以上のカバーを有するマルチピースゴルフボール（スリーピースゴルフボールを含む）；球状コアと前記球状コアの周囲に設けられた糸ゴム層と、前記糸ゴム層を被覆するように配設されたカバーとを有する糸巻きゴルフボールなどを挙げることができる。上記いずれの構造のゴルフボールにも本発明を好適に利用できる。

【実施例】

【0108】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の変更、実施の態様は、いずれも本発明の範囲内に含まれる。

【0109】

## [ 評価方法 ]

## ( 1 ) 圧縮変形量 ( m m )

コアまたはゴルフボールに初期荷重 9 8 N を負荷した状態から終荷重 1 2 7 5 N を負荷したときまでの圧縮方向の変形量 ( 圧縮方向にコアまたはゴルフボールが縮む量 ) を測定した。

## 【 0 1 1 0 】

## ( 2 ) スラブ硬度 ( ショア D 硬度 )

カバー用組成物を用いて、射出成形により、厚み約 2 m m のシートを作製し、2 3 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 - D 2 2 4 0 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 P 1 型を用いて測定した。

10

## 【 0 1 1 1 】

## ( 3 ) コア硬度分布 ( J I S - C 硬度 )

スプリング式硬度計 J I S - C 型を備えた高分子計器社製自動ゴム硬度計 P 1 型を用いて、コアの表面部において測定した J I S - C 硬度をコア表面硬度とした。また、コアを半球状に切断し、切断面の中心、および、中心から所定の距離において硬度を測定した。なお、コア硬度は、コア断面の中心から所定の距離の 4 点で硬度を測定して、これらを平均することにより算出した。

## 【 0 1 1 2 】

## ( 4 ) ドライバースピン量 ( r p m )

ゴルフラボトリー社製のスイングロボット M / C に、メタルヘッド製 W # 1 ドライバー ( ダンロップスポーツ社製、X X I O S ロフト 1 1 ° ) を取り付け、ヘッドスピード 4 0 m / 秒でゴルフボールを打撃し、打撃直後のゴルフボールのスピン速度を測定した。測定は、各ゴルフボールについて 1 2 回ずつ行って、その平均値をそのゴルフボールの測定値とした。なお、打撃直後のゴルフボールのスピン速度は、打撃されたゴルフボールを連続写真撮影することによって測定した。ドライバースピン量は、ゴルフボール ( コア ) N o . 6 との差で示した。

20

## 【 0 1 1 3 】

## [ ゴルフボールの作製 ]

## ( 1 ) コアの作製

表 3 に示す配合のゴム組成物を混練ロールにより混練し、半球状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 3 9 . 8 m m の球状コアを得た。

30

## 【 0 1 1 4 】

【表 3】

ゴルフボールNo.		1	2	3	4	5	6	7
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100	100	100
	サンセラーSR	29	29	41	29	29	23	24
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1
	2-テノイル酸	1.8	3.6	7.2	-	-	-	-
	2-フランカルボン酸	-	-	-	1.6	3.1	-	-
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
コア硬度分布 (JIS-C)	中心硬度	49.7	46.7	51.9	50.4	51.3	57.7	57.6
	12.5%地点硬度	60.2	54.7	57.5	61.1	57.0	63.2	63.6
	25%地点硬度	66.8	61.7	60.9	67.1	62.3	66.5	68.2
	37.5%地点硬度	69.1	64.9	64.3	68.7	65.3	67.7	69.3
	50%地点硬度	69.9	65.7	67.0	68.1	65.3	67.7	69.6
	62.5%地点硬度	69.9	67.1	69.7	68.4	67.8	68.2	68.4
	75%地点硬度	76.9	76.3	72.8	75.6	75.2	73.5	75.1
	87.5%地点硬度	78.9	79.3	77.1	76.8	75.4	76.1	82.5
	表面硬度	84.4	84.7	82.2	83.3	82.3	81.4	86.9
	表面硬度-中心硬度	34.7	38.0	30.3	32.9	31.0	23.7	29.3
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.91	0.96	0.99	0.88	0.96	0.92	0.89
	近似曲線の勾配	0.29	0.34	0.28	0.26	0.28	0.20	0.25
コア圧縮変形量(mm)		4.00	4.20	4.10	3.95	4.17	4.29	4.00
カバー硬度(ショアD)		65	65	65	65	65	65	65
カバー厚み(mm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ボール評価	ドライバースピン量(rpm)	-40	-80	-30	-30	-70	0	-20
	圧縮変形量(mm)	3.30	3.50	3.40	3.25	3.47	3.59	3.30

## 【0115】

BR730: JSR社製、ハイシスポリブタジエン(シス-1,4-結合含有量=96質量%、1,2-ビニル結合含有量=1.3質量%、ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>(100))=55、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)=3)

サンセラーSR: 三新化学工業社製、アクリル酸亜鉛(10質量%ステアリン酸コーティング品)

酸化亜鉛: 東邦亜鉛社製、「銀嶺R」

硫酸バリウム: 堺化学社製「硫酸バリウムBD」、最終的に得られるゴルフボールの質量が45.4gとなるように調整した。

2-チオナフトール: 東京化成工業社製

2-テノイル酸: 東京化成工業社製(純度98質量%以上)

2-フランカルボン酸: 東京化成工業社製(純度98質量%以上)

ジクミルパーオキサイド: 日油社製、「パークミル(登録商標)D(ジクミルパーオキサ

イド) 」

【 0 1 1 6 】

( 2 ) カバーの作製

次に、表 4 に示した配合のカバー用材料を、二軸混練型押出機により押し出して、ペレット状のカバー用組成物を調製した。押出は、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 で行った。配合物は、押出機のダイの位置で 1 5 0 ~ 2 3 0 に加熱された。得られたカバー用組成物を上述のようにして得られた球状コア上に射出成形して、球状コアと前記コアを被覆するカバーを有するゴルフボールを作製した。

【 0 1 1 7 】

【 表 4 】

カバー用組成物		
配合	ハイミラン1605	50
	ハイミラン1706	50
	酸化チタン	4
スラブ硬度(ショアD)		65

配合:質量部

ハイミラン 1 6 0 5 : 三井・デュポンポリケミカル社製、ナトリウムイオン中和エチレン - メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂

ハイミラン 1 7 0 6 : 三井・デュポンポリケミカル社製、亜鉛イオン中和エチレン - メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂

【 0 1 1 8 】

表 3 の結果から、球状コアが、( a ) 基材ゴム、( b ) 共架橋剤として炭素数が 3 ~ 8 個の、 - 不飽和カルボン酸および / またはその金属塩、( c ) 架橋開始剤および ( d ) 複素環を有するカルボン酸および / またはその塩を含有するゴム組成物から形成されているゴルフボールは、いずれもドライバーショットのスピン量が小さい。ドライバーショットのスピン量が小さいゴルフボールは、飛距離が大きくなることが期待される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 9 】

本発明のゴルフボールは、ドライバーショットのスピン量が小さい。

【 符号の説明 】

【 0 1 2 0 】

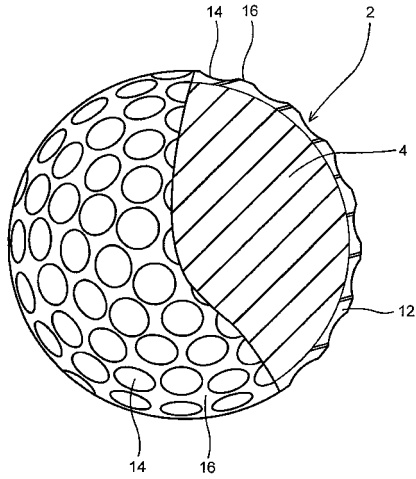
2 : ゴルフボール、 4 : 球状コア、 1 2 : カバー、 1 4 : ディンプル、 1 6 : ランド

10

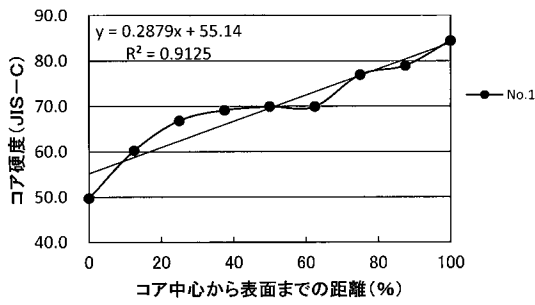
20

30

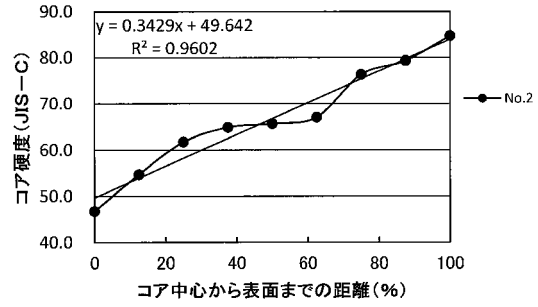
【 図 1 】



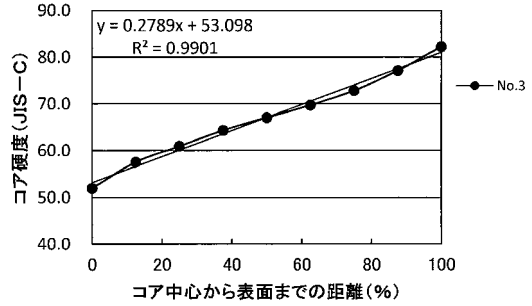
【 図 2 】



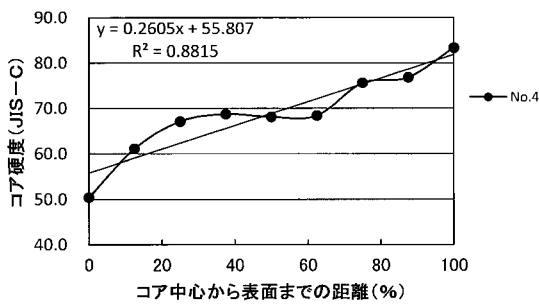
【 図 3 】



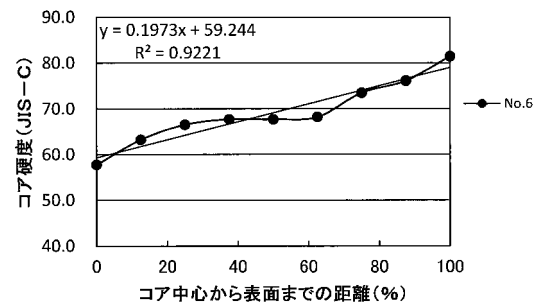
【 図 4 】



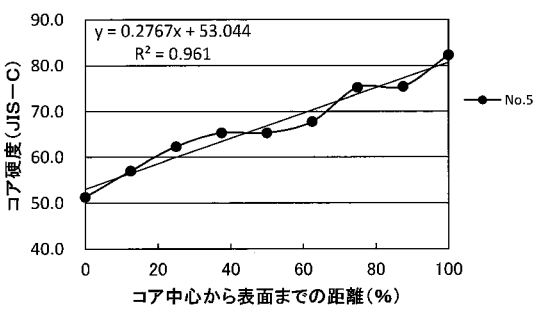
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】

