

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5687053号  
(P5687053)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015.3.18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015.1.30)

(51) Int.Cl. F I  
**A 6 3 B 37/00 (2006.01)**  
 A 6 3 B 37/00 5 3 8  
 A 6 3 B 37/00 5 1 2

請求項の数 9 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2010-294590 (P2010-294590)	(73) 特許権者	504017809 ダンロップスポーツ株式会社
(22) 出願日	平成22年12月29日 (2010.12.29)		兵庫県神戸市中央区脇浜町三丁目6番9号
(65) 公開番号	特開2012-139416 (P2012-139416A)	(74) 代理人	100125184 弁理士 二口 治
(43) 公開日	平成24年7月26日 (2012.7.26)	(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
審査請求日	平成25年11月27日 (2013.11.27)	(72) 発明者	伏原 和久 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	山田 幹生 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【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、前記球状コアは、(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、(d) 炭素数が4~30のカルボン酸(炭素数が3~8個の、  
 - 不飽和カルボン酸を除く)および/またはその塩を含有し、(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(f) 金属化合物を含有するゴム組成物から形成され、前記ゴム組成物は、(a) 基材ゴム100質量部に対して、(d) 炭素数が4~30のカルボン酸(炭素数が3~8個の、  
 - 不飽和カルボン酸を除く)および/またはその塩を7.5質量部~40質量部含有し、

前記球状コアは、前記(d) 炭素数が4~30のカルボン酸(炭素数が3~8個の、  
 - 不飽和カルボン酸を除く)および/またはその塩の作用によって、前記球状コアの半径を12.5%間隔で等分した9点で測定したJIS-C硬度を、コア中心からの距離(%)に対してプロットしたときに、このプロットから最小二乗法によって求めた線形近似曲線のR<sup>2</sup>が0.95以上であることが達成されるように形成され、コア中心硬度が、JIS-C硬度で30以上、62.3以下であり、コア表面硬度とコア中心硬度との硬度差が、JIS-C硬度で15以上であることを特徴とするゴルフボール。

【請求項2】

前記ゴム組成物は、(a) 基材ゴム100質量部に対して、(d) カルボン酸(炭素数

が3～8個の、        -不飽和カルボン酸を除く)および/またはその塩を10質量部～40質量部含有する請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項3】

前記ゴム組成物は、(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金属塩を含有する請求項1または2に記載のゴルフボール。

【請求項4】

(d)前記カルボン酸および/またはその塩は、脂肪酸および/または脂肪酸塩である請求項1～3のいずれか一項に記載のゴルフボール。

【請求項5】

前記ゴム組成物は、さらに(e)有機硫黄化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載のゴルフボール。

【請求項6】

(e)前記有機硫黄化合物は、チオフェノール類、ジフェニルジスルフィド類、チオナフトール類、チウラムジスルフィド類、または、これらの金属塩である請求項5に記載のゴルフボール。

【請求項7】

前記ゴム組成物は、(a)基材ゴム100質量部に対して、(e)有機硫黄化合物を0.05質量部～5質量部含有する請求項5または6に記載のゴルフボール。

【請求項8】

前記ゴム組成物は、(a)基材ゴム100質量部に対して、(b)炭素数が3～8個の、        -不飽和カルボン酸および/またはその金属塩を15質量部～50質量部含有するものである請求項1～7のいずれか一項に記載のゴルフボール。

【請求項9】

コア表面硬度とコア中心硬度との硬度差が、JIS-C硬度で18以上である請求項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、飛行性能に優れた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、低スピンの効果がある。高打出角および低スピンのゴルフボールは、飛距離が大きくなる。

【0003】

コアの反発性を高める技術として、例えば、特許文献1～4がある。特許文献1には、アクリル酸亜鉛を共架橋剤としてゴム100重量部に対して25～45重量部配合するとき、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をアクリル酸亜鉛に対して5～25重量%、共架橋助剤として酸化亜鉛をアクリル酸亜鉛に対して20重量%以上、反応速度遅延剤をアクリル酸亜鉛に対して1～3重量%配合した内核を有し、ボールコンプレッションがPGA表示で80～95であることを特徴とするソリッドゴルフボールが開示されている。

【0004】

特許文献2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

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 5 】

特許文献 3 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形成された、ゴルフボール、又はその構成成分が開示されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 4 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 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 7 】

例えば、特許文献 5 ~ 8 は、硬度分布を有するコアを開示する。特許文献 5 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 m m での硬度 2 : 6 5 ~ 7 5、中心から 1 5 m m 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。

【 0 0 0 8 】

特許文献 6 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 . 0 m m 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 0 9 】

10

20

30

【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

## 【0010】

特許文献7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60%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60~100質量部含むゴム基材100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10kgfから終荷重130kgfまで負荷したときの変形量が2.0~4.0mm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。

20

## 【0011】

【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

## 【0012】

特許文献8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JIS-C硬度で15以上であり、かつコア中心から約15mm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7.5mm離れた位置の断面硬度を(II)とした場合、両硬度差(I)-(II)がJIS-C硬度で±2以内であると共に、上記の包囲層、中間層及びカバーの硬度が、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。

40

【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開昭61-37178号公報

【特許文献2】特開2008-212681号公報

【特許文献3】特表2008-523952号公報

【特許文献4】特開2009-119256号公報

【特許文献5】特開平6-154357号公報

【特許文献6】特開2008-194471号公報

【特許文献7】特開2008-194473号公報

【特許文献8】特開2010-253268号公報

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、ドライバーショットの飛距離が大きいゴルフボールを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0015】

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のカバーとを有するゴルフボールであって、球状コアの半径を12.5%間隔で等分した9点で測定したJIS-C硬度を、コア中心からの距離(%)に対して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0.95以上であり、コア表面硬度とコア中心硬度との硬度差が、JIS-C硬度で15以上であることを特徴とする。

20

【0016】

本発明は、上記のように構成されることにより、球状コアの硬度分布が、コア中心から表面に向かってほぼ直線的に増加するところに要旨がある。コア硬度分布が、コア中心から表面に向かってほぼ直線的に増加し、かつ、外剛内柔構造の度合いが強くなることにより、ドライバースピンの量が低下して、ドライバーショットの飛距離が大きくなる。

## 【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、ドライバーショットの飛距離が大きいゴルフボールを提供することができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

【0018】

【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模式的断面図。

【図2】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図3】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図4】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図5】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図6】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図7】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図8】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図9】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図10】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図11】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図12】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図13】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図14】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図15】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図16】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図17】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

40

50

【図18】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図19】球状コアの硬度分布を示したグラフ。

【図20】球状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】

【0019】

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のカバーとを有するゴルフボールであって、球状コアの半径を12.5%間隔で等分した9点で測定したJIS-C硬度を、コア中心からの距離(%)に対して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0.95以上であり、コア表面硬度とコア中心硬度との硬度差が、JIS-C硬度で15以上であることを特徴とする。

10

【0020】

以下、図面を参照しながら、本発明のゴルフボールの詳細について説明するが、本発明は、図面に示された態様に限定されるものではない。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。

【0021】

本発明では、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。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硬度を測定することにより、コア硬度分布の直線性の精度を一層高めることができる。

20

【0022】

例えば、図7～図10に示した様に、コア硬度は、コア中心からの距離が40%ぐらいまでの領域では、上に凸のなだらかな曲線に沿って上昇し、コア中心からの距離が40%～60%ぐらいの領域で平坦になり、コア中心からの距離が60%以上の領域では、コア表面に向かって上昇する傾向がある。このようなコア硬度分布を有する場合に、例えば、コア中心からの距離が0%(コア中心)、約50%、約87%、100%(コア表面)の4点の硬度を測定して、コア硬度分布の直線性を議論したとしても、40%以下のコア硬度の緩やかな上昇部分や40%～60%のコア硬度の平坦部分の影響が考慮されにくくなる。そのため、本発明では、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硬度を測定して、コア硬度分布の直線性の精度を高める。

30

【0023】

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、0.95以上である。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0.95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ン量が低下する。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、0.96以上がより好ましい。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。

40

【0024】

前記球状コアの表面硬度 $H_s$ と中心硬度 $H_0$ との硬度差( $H_s - H_0$ )は、JIS-C硬度で、15以上が好ましく、18以上がより好ましく、22以上がさらに好ましく、50以下が好ましく、45以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。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

50

られる。

【0025】

前記球状コアの中心硬度H0は、JIS-C硬度で、30以上であることが好ましく、より好ましくは40以上、さらに好ましくは45以上、さらに好ましくは50以上である。球状コアの中心硬度H0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H0は、JIS-C硬度で70以下であることが好ましく、より好ましくは65以下である。前記中心硬度H0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。

【0026】

前記球状コアの表面硬度Hsは、JIS-C硬度で、78以上が好ましく、より好ましくは80以上であり、100以下が好ましく、より好ましくは95以下、さらに好ましくは90以下である。前記球状コアの表面硬度を、JIS-C硬度で78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。

10

【0027】

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、カバーの厚みが厚くなり過ぎず、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

【0028】

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(圧縮方向にセンターが縮む量)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4.5mm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。

【0029】

本発明のゴルフボールは、球状コアを被覆する少なくとも一層のカバーを有する。前記カバーは、少なくとも一層であればよく、例えば、単層カバー、内層カバーと外層カバーとからなる二層カバー、三層以上の多層カバーを挙げることができる。

30

【0030】

前記カバーの厚みは、4.0mm以下が好ましく、より好ましくは3.0mm以下、さらに好ましくは2.0mm以下である。カバーの厚みが4.0mm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、0.3mm以上が好ましく、0.5mm以上がより好ましく、さらに好ましくは0.8mm以上、特に好ましくは1.0mm以上である。カバーの厚みが0.3mm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。

40

【0031】

本発明のゴルフボールのカバーの硬度は、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、カバーの硬度は、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。カバーの硬度を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、飛距離が向上する。また、カバーの硬度を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。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、カバーの硬度は、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。カバーの硬度が、ショアD硬度で50未満であれば、ドラ

50

イバーショットでは、本発明のコアにより、高飛距離化がはかれるとともに、アプローチショットのスピンの量が高くなり、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、カバーの硬度を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。なお、カバーの硬度は、カバー用組成物をスラブに成形して測定した硬度である。

#### 【0032】

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。カバーに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種以上を組合せて使用してもよい。

#### 【0033】

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少なくとも一層のカバーとを有するものであれば、特に限定されない。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、少なくとも一層の構造であればよく、単層構造、あるいは、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。

#### 【0034】

本発明のゴルフボールは、直径40mm~45mmの場合、初期荷重98Nを負荷した状態から終荷重1275Nを負荷したときの圧縮変形量(圧縮方向に縮む量)は、2.0mm以上であることが好ましく、より好ましくは2.4mm以上であり、さらに好ましくは2.5mm以上であり、最も好ましくは2.8mm以上であり、4.0mm以下であることが好ましく、より好ましくは3.8mm以下であり、さらに好ましくは3.6mm以下である。前記圧縮変形量が2.5mm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4.0mm以下にすることにより、反発性が高くなる。

#### 【0035】

本発明のゴルフボールの球状コアは、(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、(d)カルボン酸および/またはその塩を含有し、(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(f)金属化合物を含有するゴム組成物から形成されることが好ましい。また、前記ゴム組成物は、さらに(e)有機硫黄化合物を含有することが好ましい。前記ゴム組成物から形成される球状コアは、コア硬度分布が、コア中心から表面に向かってほぼ直線的に増加しやすい。

#### 【0036】

前記ゴム組成物から形成される球状コアの硬度分布が、コア中心から表面に向かってほぼ直線的に増加する理由は、以下のように考えられる。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。基材ゴムの架橋反応の反応熱がコア中心部で溜まるからである。(d)前記カルボン酸および/またはその塩は、コア成形時において(b)炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩と反応する。すなわち、炭素数が3~8個の、-不飽和カルボン酸の金属塩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。この力

10

20

30

40

50

チオンの交換反応は、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。言い換えると、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、コア硬度が、コア中心から表面に向かってほぼ直線的に増加するものと考えられる。そして、(d)カルボン酸および/またはその塩とともに(e)有機硫黄化合物を用いることにより、硬度分布の勾配を制御することができ、コアの外剛内柔構造の度合を一層高めることができる。

【0037】

(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(EPDM)などを使用できる。これらは単独で用いても良いし、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。

10

【0038】

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。

【0039】

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、特に、ランタン系列希土類元素化合物であるネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、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。

20

【0040】

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 K6300に準じて、L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。

30

【0041】

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。

40

【0042】

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、(f)金属化合物をさらに含有することが好ましい。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

50

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、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸とその金属塩とを併用する場合においても(f)金属化合物を用いてもよい。

【0043】

炭素数が3～8個の、 $\alpha$ -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。

【0044】

炭素数が3～8個の、 $\alpha$ -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1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3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、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸および/またはその金属塩は、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0045】

(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、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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。

【0046】

(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、ジクミルパーオキシド、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-ブチルパーオキシ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シドが好ましく用いられる。

【0047】

(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。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少する必要があり、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。

【0048】

本発明で使用し得る(d)カルボン酸および/またはその塩について説明する。本発明で使用する(d)カルボン酸および/またはその塩は、コア成形時にコア中心部において、(b)炭素数が3～8個の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸の金属塩による金属架橋を切断する作用を有するものと考えられる。(d)前記カルボン酸は、カルボキシル基を有する化合物であれば、特に限定されないが、共架橋剤として使用する(b)炭素数が3～8個の

10

20

30

40

50

、 - 不飽和カルボン酸は含まれないものとする。

【0049】

(d) 前記カルボン酸は、炭素数が3～8個の、 - 不飽和カルボン酸の金属塩とチオン成分を交換できるものであれば、脂肪族カルボン酸(本発明において、単に「脂肪酸」と称する場合がある)または芳香族カルボン酸のいずれであってもよい。前記カルボン酸としては、炭素数が4～30のカルボン酸が好ましく、炭素数が9～30のカルボン酸がより好ましく、炭素数が14～28のカルボン酸がさらに好ましい。

【0050】

前記脂肪酸は、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであっても良いが、飽和脂肪酸であることが好ましい。前記脂肪酸の具体例としては、例えば、酪酸(C4)、吉草酸(C5)、カプロン酸(C6)、エナント酸(C7)、カプリル酸(C8)、ペラルゴン酸(C9)、カプリン酸(C10)、ラウリン酸(C12)、ミリスチン酸(C14)、ミリストレイン酸(C14)、ペンタデシル酸(C15)、パルミチン酸(C16)、パルミトレイン酸(C16)、マルガリン酸(C17)、ステアリン酸(C18)、エライジン酸(C18)、バクセン酸(C18)、オレイン酸(C18)、リノール酸(C18)、リノレン酸(C18)、12-ヒドロキシステアリン酸(C18)、アラキジン酸(C20)、ガドレイン酸(C20)、アラキドン酸(C20)、エイコセン酸(C20)、ベヘニン酸(C22)、エルカ酸(C22)、リグノセリン酸(C24)、ネルボン酸(C24)、セロチン酸(C26)、モンタン酸(C28)、メリシン酸(C30)などを挙げる。前記脂肪酸は、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、前記脂肪酸として好ましいのは、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、または、オレイン酸である。

【0051】

芳香族カルボン酸は、芳香環とカルボキシル基とを有する化合物であれば特に限定されない。芳香族カルボン酸の具体例としては、例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘメリット酸(ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸)、トリメリット酸(ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸)、トリメシン酸(ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸)、メロファン酸(ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸)、プレーニト酸(ベンゼン-1,2,3,5-テトラカルボン酸)、ピロメリット酸(ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸)、メリット酸(ベンゼンヘキサカルボン酸)、ジフェン酸(ビフェニル-2,2'-ジカルボン酸)、トルイル酸(メチル安息香酸)、キシリル酸、プレーニチル酸(2,3,4-トリメチル安息香酸)、 - イソジュリル酸(2,3,5-トリメチル安息香酸)、ジュリル酸(2,4,5-トリメチル安息香酸)、 - イソジュリル酸(2,4,6-トリメチル安息香酸)、 - イソジュリル酸(3,4,5-トリメチル安息香酸)、クミン酸(4-イソプロピル安息香酸)、ウビト酸(5-メチルイソフタル酸)、 - トルイル酸(フェニル酢酸)、ヒドロアトロパ酸(2-フェニルプロパン酸)、ヒドロケイ皮酸(3-フェニルプロパン酸)などを挙げる。ことができる。

【0052】

また、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはオキソ基で置換された芳香族カルボン酸としては、例えば、サリチル酸(2-ヒドロキシ安息香酸)、アニス酸(メトキシ安息香酸)、クレソチン酸(ヒドロキシ(メチル)安息香酸)、o-ホモサリチル酸(2-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸)、m-ホモサリチル酸(2-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸)、p-ホモサリチル酸(2-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸)、o-ピロカテク酸(2,3-ジヒドロキシ安息香酸)、 - レソルシル酸(2,4-ジヒドロキシ安息香酸)、 - レソルシル酸(2,6-ジヒドロキシ安息香酸)、プロトカテク酸(3,4-ジヒドロキシ安息香酸)、 - レソルシル酸(3,5-ジヒドロキシ安息香酸)、パニリン酸(4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸)、イソパニリン酸(3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸)、ベラトルム酸(3,4-ジメトキシ安息香酸)、o-ベラトルム酸(2,3-ジメトキシ安息香酸)、オルセリン酸(2,4-ジヒドロキシ-6-メチル

10

20

30

40

50

安息香酸)、m-ヘミピン酸(4,5-ジメトキシフタル酸)、没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸)、シリング酸(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシ安息香酸)、アサロン酸(2,4,5-トリメトキシ安息香酸)、マンデル酸(ヒドロキシ(フェニル)酢酸)、バニルマンデル酸(ヒドロキシ(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)酢酸)、ホモアニス酸((4-メトキシフェニル)酢酸)、ホモゲンチジン酸((2,5-ジヒドロキシフェニル)酢酸)、ホモプロトカテク酸((3,4-ジヒドロキシフェニル)酢酸)、ホモバニリン酸((4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)酢酸)、ホモイソバニリン酸((3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)酢酸)、ホモベラトルム酸((3,4-ジメトキシフェニル)酢酸)、o-ホモベラトルム酸((2,3-ジメトキシフェニル)酢酸)、ホモフタル酸(2-(カルボキシメチル)安息香酸)、ホモイソフタル酸(3-(カルボキシメチル)安息香酸)、ホモテレフタル酸(4-(カルボキシメチル)安息香酸)、フタロン酸(2-(カルボキシカルボニル)安息香酸)、イソフタロン酸(3-(カルボキシカルボニル)安息香酸)、テレフタロン酸(4-(カルボキシカルボニル)安息香酸)、ベンジル酸(ヒドロキシジフェニル酢酸)、アトロラクチン酸(2-ヒドロキシ-2-フェニルプロパン酸)、トロパ酸(3-ヒドロキシ-2-フェニルプロパン酸)、メリロット酸(3-(2-ヒドロキシフェニル)プロパン酸)、フロレト酸(3-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸)、ヒドロカフェー酸(3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン酸)、ヒドロフェルラ酸(3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン酸)、ヒドロイソフェルラ酸(3-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)プロパン酸)、p-クマル酸(3-(4-ヒドロキシフェニル)アクリル酸)、ウンベル酸(3-(2,4-ジヒドロキシフェニル)アクリル酸)、カフェー酸(3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)アクリル酸)、フェルラ酸(3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)アクリル酸)、イソフェルラ酸(3-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)アクリル酸)、シナピン酸(3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)アクリル酸)などを挙げることができる。

10

20

## 【0053】

(d)前記カルボン酸塩としては、上述したカルボン酸の塩を用いることができる。カルボン酸塩のカチオン成分としては、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、マンガンなどの二価の金属イオン；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。前記カチオン成分は、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。

30

## 【0054】

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。

40

## 【0055】

(d)前記カルボン酸塩としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、または、オレイン酸のカリウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、鉄塩、銅塩、ニッケル塩、コバルト塩が特に好ましい。

## 【0056】

(d)前記カルボン酸および/またはその塩の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、より好ましくは7.5質量部以上、さらに好ましく

50

は10質量部以上で、特に好ましくは12質量部以上あって、40質量部または40質量部未満が好ましく、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは20質量部以下である。5質量部未満では、(d)カルボン酸および/またはその塩を添加した効果が十分ではなく、コア硬度分布の直線性が低下するおそれがある。また、含有量が40質量部を超えると、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。

【0057】

(d)前記カルボン酸および/またはその塩として、カルボン酸塩のみを使用する場合には、カルボン酸塩の含有量を以下のようにすることがさらに好ましい。(d)前記カルボン酸塩の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、より好ましくは12質量部以上であって、40質量部未満が好ましく、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは25質量部以下である。(d)カルボン酸塩の含有量が10質量部未満では、(d)カルボン酸塩を添加した効果が十分ではなく、コア硬度分布の直線性が低下するおそれがある。また、含有量が40質量部以上になると、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。

10

【0058】

なお、共架橋剤として使用されるアクリル酸亜鉛の表面は、ゴムへの分散性を向上するためにステアリン酸またはステアリン酸亜鉛で処理されている場合がある。このようなステアリン酸またはステアリン酸亜鉛で表面処理されたアクリル酸亜鉛を使用する場合、本発明では、表面処理剤であるステアリン酸またはステアリン酸亜鉛の量が(d)カルボン酸および/またはその塩の含有量に含まれるものとする。例えば、ステアリン酸またはステアリン酸亜鉛の表面処理量が10質量%であるアクリル酸亜鉛を25質量部用いた場合には、ステアリン酸またはステアリン酸亜鉛の量が2.5質量部であり、アクリル酸亜鉛の量が22.5質量部とし、(d)カルボン酸および/またはその塩の含有量として、2.5質量部を計上する。

20

【0059】

次に、(e)有機硫黄化合物について説明する。本発明では、コア用ゴム組成物に(d)カルボン酸に加えて、(e)有機硫黄化合物を併用することにより、コア硬度分布の略直線性を維持しつつ、コアの外剛内柔構造の度合を制御することができる。(e)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。また、(e)前記有機硫黄化合物は、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。(e)有機硫黄化合物としては、例えば、チオフェノール類、チオナフトール類、ポリスルフィド類、チオカルボン類、ジチオカルボン類、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。これらのなかでも、(e)有機硫黄化合物としては、チオフェノール類、硫黄数が2~4のポリスルフィド類、チオナフトール類、チウラム類、または、これらの金属塩が好ましい。

30

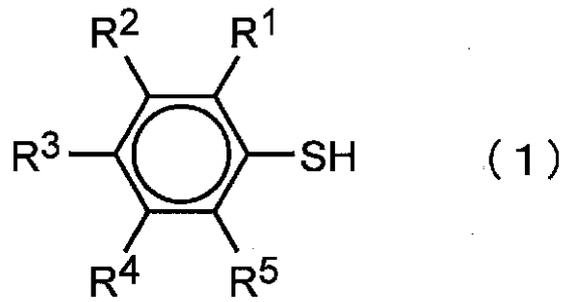
40

【0060】

(e)有機硫黄化合物の具体例としては、下記式(1)~(4)で表わされる有機硫黄化合物を挙げることができる。

【0061】

【化1】

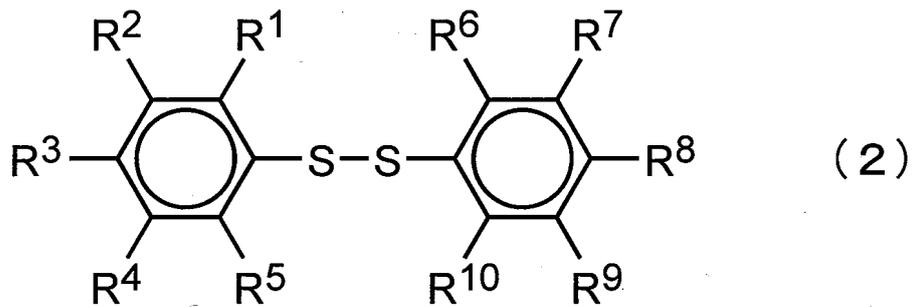


10

(式中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ独立してH又は置換基を表わす)

【0062】

【化2】

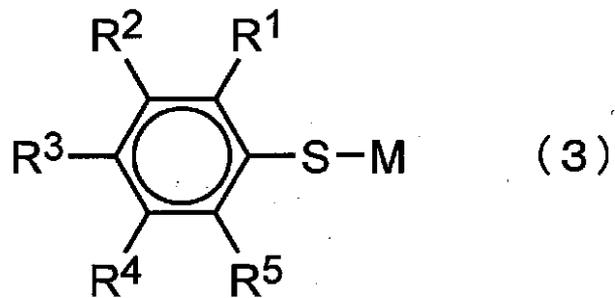


20

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立してH又は置換基を表わす)

【0063】

【化3】

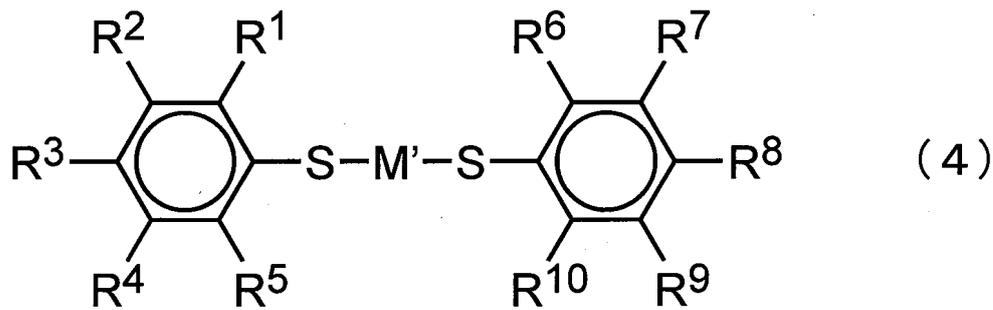


30

(式中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ独立してH又は置換基を、Mは、1価の金属原子を表わす)

【0064】

【化4】



10

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立してH又は置換基を、 $M'$ は2価の金属原子を表わす。)

【0065】

上記式(1)~(4)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(COOH)またはそのエステル(COOR)、ホルミル基(CHO)、アシル基(COR)、ハロゲン化カルボニル基(COX)、スルホ基(SO<sub>3</sub>H)またはそのエステル(SO<sub>3</sub>R)、ハロゲン化スルホニル基(SO<sub>2</sub>X)、スルフィノ基(SO<sub>2</sub>H)、アルキルスルフィニル基(SOR)、カルバモイル基(CONH<sub>2</sub>)、ハロゲン化アルキル基、シアノ基(CN)、および、アルコキシ基(OR)よりなる群から選択される少なくとも一種である。

20

【0066】

上記式(1)で表される有機硫黄化合物の例示としては、チオフェノールの他；4-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、2,4,5-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、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、2,4,5-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、4-プロモチオフェノール、2,5-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、4-ヨードチオフェノール、2,5-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等のハロゲン基で置換されたチオフェノール類；4-メチルチオフェノール、2,4,5-トリメチルチオフェノール、ペンタメチルチオフェノール、4-*t*-ブチルチオフェノール、2,4,5-トリ-*t*-ブチルチオフェノール、ペンタ-*t*-ブチルチオフェノール等のアルキル基で置換されたチオフェノール類；4-カルボキシチオフェノール、2,4,6-トリカルボキシチオフェノール、ペンタカルボキシチオフェノール等のカルボキシル基で置換されたチオフェノール類；4-メトキシカルボニルチオフェノール、2,4,6-トリメトキシカルボニルチオフェノール、ペンタメトキシカルボニルチオフェノール等のアルコキシカルボニル基で置換されたチオフェノール類；4-ホルミルチオフェノール、2,4,6-トリホルミルチオフェノール、ペンタホルミルチオフェノール等のホルミル基で置換されたチオフェノール類；4-アセチルチオフェノール、2,4,6-トリアセチルチオフェノール、ペンタアセチルチオフェノール等のアシル基で置換されたチオフェノール類；4-クロロカルボニルチオフェノール、2,4,6-トリ(クロロカルボニル)チオフェノール、ペンタ(クロロカルボニル)チオフェノール等のハロゲン化カルボニル基で置換されたチオフェノール類；4-スルホチオフェノール、2,4,6-トリスルホチオフェノール、ペンタスルホチオフェノール等のスルホ基で置換されたチオフェノール類；4-メトキシスルホニルチオフェノール、2,4,6-トリメトキシスルホニルチオフェノール、ペンタメトキシスルホニルチオフェノール等のアルコキシスルホニル基で置換されたチオフ

30

40

50

エノール類； 4 クロロスルホニルチオフェノール、 2, 4, 6 トリ(クロロスルホニル)チオフェノール、ペンタ(クロロスルホニル)チオフェノール等のハロゲン化スルホニル基で置換されたチオフェノール類； 4 スルフィノチオフェノール、 2, 4, 6 トリスルフィノチオフェノール、ペンタスルフィノチオフェノール等のスルフィノ基で置換されたチオフェノール類； 4 メチルスルフィニルチオフェノール、 2, 4, 6 トリ(メチルスルフィニル)チオフェノール、ペンタ(メチルスルフィニル)チオフェノール等のアルキルスルフィニル基で置換されたチオフェノール類； 4 カルバモイルチオフェノール、 2, 4, 6 トリカルバモイルチオフェノール、ペンタカルバモイルチオフェノール等のカルバモイル基で置換されたチオフェノール類； 4 トリクロロメチルチオフェノール、 2, 4, 6 トリ(トリクロロメチル)チオフェノール、ペンタ(トリクロロメチル)チオフェノール等のハロゲン化アルキル基で置換されたチオフェノール類； 4 シアノチオフェノール、 2, 4, 6 トリシアノチオフェノール、ペンタシアノチオフェノール等のシアノ基で置換されたチオフェノール類； 4 メトキシチオフェノール、 2, 4, 6 トリメトキシチオフェノール、ペンタメトキシチオフェノール等のアルコキシ基で置換されたチオフェノール類；等の 1 種類の置換基で置換された化合物が挙げられる。

10

【 0 0 6 7 】

さらに、上記式(1)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 )等で更に置換された化合物が挙げられ、具体的には 4 クロロ 2 ニトロチオフェノール、 4 クロロ 2 アミノチオフェノール、 4 クロロ 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 クロロ 2 フェニルチオチオフェノール、 4 メチル 2 ニトロチオフェノール、 4 メチル 2 アミノチオフェノール、 4 メチル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 メチル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 カルボキシ 2 ニトロチオフェノール、 4 カルボキシ 2 アミノチオフェノール、 4 カルボキシ 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 カルボキシ 2 フェニルチオチオフェノール、 4 メトキシカルボニル 2 ニトロチオフェノール、 4 メトキシカルボニル 2 アミノチオフェノール、 4 メトキシカルボニル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 メトキシカルボニル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 ホルミル 2 ニトロチオフェノール、 4 ホルミル 2 アミノチオフェノール、 4 ホルミル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 ホルミル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 アセチル 2 ニトロチオフェノール、 4 アセチル 2 アミノチオフェノール、 4 アセチル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 アセチル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 クロロカルボニル 2 ニトロチオフェノール、 4 クロロカルボニル 2 アミノチオフェノール、 4 クロロカルボニル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 クロロカルボニル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 スルホ 2 ニトロチオフェノール、 4 スルホ 2 アミノチオフェノール、 4 スルホ 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 スルホ 2 フェニルチオチオフェノール、 4 メトキシスルホニル 2 ニトロチオフェノール、 4 メトキシスルホニル 2 アミノチオフェノール、 4 メトキシスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 メトキシスルホニル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 クロロスルホニル 2 ニトロチオフェノール、 4 クロロスルホニル 2 アミノチオフェノール、 4 クロロスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 クロロスルホニル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 スルフィノ 2 ニトロチオフェノール、 4 スルフィノ 2 アミノチオフェノール、 4 スルフィノ 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 スルフィノ 2 フェニルチオチオフェノール、 4 メチルスルフィニル 2 ニトロチオフェノール、 4 メチル 2 アミノスルフィニルチオフェノール、 4 メチルスルフィニル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 メチルスルフィニル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 カルバモイル 2 ニトロチオフェノール、 4 カルバモイル 2 アミノチオフェノール、 4 カルバモイル 2 ヒドロキシチオフェノール、 4 カルバモイル 2 フェニルチオチオフェノール、 4 トリクロロメチル 2 ニトロチオフェノール、 4 トリクロロメチル

20

30

40

50

2 アミノチオフェノール、4 トリクロロメチル 2 ヒドロキシチオフェノール、4 トリクロロメチル 2 フェニルチオチオフェノール、4 シアノ 2 ニトロチオフェノール、4 シアノ 2 アミノチオフェノール、4 シアノ 2 ヒドロキシチオフェノール、4 シアノ 2 フェニルチオチオフェノール、4 メトキシ 2 ニトロチオフェノール、4 メトキシ 2 アミノチオフェノール、4 メトキシ 2 ヒドロキシチオフェノール、4 メトキシ 2 フェニルチオチオフェノール等が挙げられる。

## 【0068】

さらに、上記式(1)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4 アセチル 2 クロロチオフェノール、4 アセチル 2 メチルチオフェノール、4 アセチル 2 カルボキシチオフェノール、4 アセチル 2 メトキシカルボニルチオフェノール、4 アセチル 2 ホルミルチオフェノール、4 アセチル 2 クロロカルボニルチオフェノール、4 アセチル 2 スルホチオフェノール、4 アセチル 2 メトキシスルホニルチオフェノール、4 アセチル 2 クロロスルホニルチオフェノール、4 アセチル 2 スルフィノチオフェノール、4 アセチル 2 メチルスルフィニルチオフェノール、4 アセチル 2 カルバモイルチオフェノール、4 アセチル 2 トリクロロメチルチオフェノール、4 アセチル 2 シアノチオフェノール、4 アセチル 2 メトキシチオフェノール等が挙げられる。

## 【0069】

上記式(2)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(4 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(2,4,5 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(4 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(2,4,5 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(4 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(2,4,5 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(  
 4 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(2,4,5 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

10

20

30

40

50

、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；  
 10  
 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；  
 20  
 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。

【0070】

さらに、上記式(2)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( $\text{NO}_2$ )、アミノ基( $\text{NH}_2$ )、水酸基( $\text{OH}$ )、フェニルチオ基( $\text{SPh}$ )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、  
 30  
 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、  
 40  
 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(

10

20

30

40

50

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(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 アミノフェニル)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。

【0071】

さらに、上記式(2)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。

【0072】

上記式(3)で表される有機硫黄化合物の例示としては、チオフェノールナトリウム塩の他；4 フルオロチオフェノールナトリウム塩、2,5 ジフルオロチオフェノールナトリウム塩、2,4,5 トリフルオロチオフェノールナトリウム塩、2,4,5,6 テトラフルオロチオフェノールナトリウム塩、ペンタフルオロチオフェノールナトリウム塩、4 クロロチオフェノールナトリウム塩、2,5 ジクロロチオフェノールナトリウム塩、2,4,5 トリクロロチオフェノールナトリウム塩、2,4,5,6 テトラクロロチオフェノールナトリウム塩、ペンタクロロチオフェノールナトリウム塩、4 ブロモチオフェノールナトリウム塩、2,5 ジブロモチオフェノールナトリウム塩、2,4,5 トリ

10

20

30

40

50

ブロモチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 5, 6 テトラブロモチオフェノールナトリウム塩、ペンタブロモチオフェノールナトリウム塩、4 ヨードチオフェノールナトリウム塩、2, 5 ジヨードチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 5 トリヨードチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 5, 6 テトラヨードチオフェノールナトリウム塩、ペンタヨードチオフェノールナトリウム塩等のハロゲン基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 メチルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 5 トリメチルチオフェノールナトリウム塩、ペンタメチルチオフェノールナトリウム塩、4 *t*-ブチルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 5 トリ *t*-ブチルチオフェノールナトリウム塩、ペンタ(*t*-ブチル)チオフェノールナトリウム塩等のアルキル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 カルボキシチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリカルボキシチオフェノールナトリウム塩、ペンタカルボキシチオフェノールナトリウム塩等のカルボキシル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 メトキシカルボニルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリメトキシカルボニルチオフェノールナトリウム塩、ペンタメトキシカルボニルチオフェノールナトリウム塩等のアルコキシカルボニル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 ホルミルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリホルミルチオフェノールナトリウム塩、ペンタホルミルチオフェノールナトリウム塩等のホルミル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 アセチルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリアセチルチオフェノールナトリウム塩、ペンタアセチルチオフェノールナトリウム塩等のアシル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 クロロカルボニルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリ(クロロカルボニル)チオフェノールナトリウム塩、ペンタ(クロロカルボニル)チオフェノールナトリウム塩等のハロゲン化カルボニル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 スルホチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリスルホチオフェノールナトリウム塩、ペンタスルホチオフェノールナトリウム塩等のスルホ基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 メトキシスルホニルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリメトキシスルホニルチオフェノールナトリウム塩、ペンタメトキシスルホニルチオフェノールナトリウム塩等のアルコキシスルホニル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 クロロスルホニルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリ(クロロスルホニル)チオフェノールナトリウム塩、ペンタ(クロロスルホニル)チオフェノールナトリウム塩等のハロゲン化スルホニル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 スルフィノチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリスルフィノチオフェノールナトリウム塩、ペンタスルフィノチオフェノールナトリウム塩等のスルフィノ基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 メチルスルフィニルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリ(メチルスルフィニル)チオフェノールナトリウム塩、ペンタ(メチルスルフィニル)チオフェノールナトリウム塩等のアルキルスルフィニル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 カルバモイルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリカルバモイルチオフェノールナトリウム塩、ペンタカルバモイルチオフェノールナトリウム塩等のカルバモイル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 トリクロロメチルチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリ(トリクロロメチル)チオフェノールナトリウム塩、ペンタ(トリクロロメチル)チオフェノールナトリウム塩等のハロゲン化アルキル基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 シアノチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリシアノチオフェノールナトリウム塩、ペンタシアノチオフェノールナトリウム塩等のシアノ基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；4 メトキシチオフェノールナトリウム塩、2, 4, 6 トリメトキシチオフェノールナトリウム塩、ペンタメトキシチオフェノールナトリウム塩等のアルコキシ基で置換されたチオフェノールナトリウム塩類；等の1種類の置換基で置換された化合物が挙げられる。

【0073】

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( $\text{NO}_2$ )、アミノ基( $\text{NH}_2$ )、水酸基( $\text{OH}$ )、フェニルチオ基( $\text{SPh}$ )等で置換された化合物が挙げられ、具体的

10

20

30

40

50

には4 クロロ 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 クロロ 2 アミノチオ  
 フェノールナトリウム塩、4 クロロ 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4  
 クロロ 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 メチル 2 ニトロチオ  
 フェノールナトリウム塩、4 メチル 2 アミノチオフェノールナトリウム塩、4 メ  
 チル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 メチル 2 フェニルチオチオ  
 フェノールナトリウム塩、4 カルボキシ 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4  
 カルボキシ 2 アミノチオフェノールナトリウム塩、4 カルボキシ 2 ヒドロキ  
 シチオフェノールナトリウム塩、4 カルボキシ 2 フェニルチオチオフェノールナ  
 トリウム塩、4 メトキシカルボニル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 メト  
 キシカルボニル 2 アミノチオフェノールナトリウム塩、4 メトキシカルボニル 2  
 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 メトキシカルボニル 2 フェニルチオ  
 チオフェノールナトリウム塩、4 ホルミル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、  
 4 ホルミル 2 アミノチオフェノールナトリウム塩、4 ホルミル 2 ヒドロキシ  
 チオフェノールナトリウム塩、4 ホルミル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウ  
 ム塩、4 アセチル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 アミ  
 ノチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウ  
 ム塩、4 アセチル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 クロロカルボ  
 ニル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 クロロカルボニル 2 アミノチオ  
 フェノールナトリウム塩、4 クロロカルボニル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリ  
 ウム塩、4 クロロカルボニル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 ス  
 ルホ 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 スルホ 2 アミノチオフェノール  
 ナトリウム塩、4 スルホ 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 スルホ  
 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 メトキシスルホニル 2 ニトロチ  
 オフェノールナトリウム塩、4 メトキシスルホニル 2 アミノチオフェノールナトリ  
 ウム塩、4 メトキシスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 メ  
 トキシスルホニル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 クロロスルホ  
 ニル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 クロロスルホニル 2 アミノチオフ  
 ェノールナトリウム塩、4 クロロスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウ  
 ム塩、4 クロロスルホニル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 スル  
 フィノ 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 スルフィノ 2 アミノチオフェ  
 ノールナトリウム塩、4 スルフィノ 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4  
 スルフィノ 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 メチルスルフィニル  
 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 メチルスルフィニル 2 アミノチオフ  
 ェノールナトリウム塩、4 メチルスルフィニル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリ  
 ウム塩、4 メチルスルフィニル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4  
 カルバモイル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 カルバモイル 2 アミノ  
 チオフェノールナトリウム塩、4 カルバモイル 2 ヒドロキシチオフェノールナトリ  
 ウム塩、4 カルバモイル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 トリク  
 ロロメチル 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 トリクロロメチル 2 アミ  
 ノチオフェノールナトリウム塩、4 トリクロロメチル 2 ヒドロキシチオフェノール  
 ナトリウム塩、4 トリクロロメチル 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、  
 4 シアノ 2 ニトロチオフェノールナトリウム塩、4 シアノ 2 アミノチオフェ  
 ノールナトリウム塩、4 シアノ 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 シ  
 アノ 2 フェニルチオチオフェノールナトリウム塩、4 メトキシ 2 ニトロチオフ  
 ェノールナトリウム塩、4 メトキシ 2 アミノチオフェノールナトリウム塩、4 メ  
 トキシ 2 ヒドロキシチオフェノールナトリウム塩、4 メトキシ 2 フェニルチオ  
 チオフェノールナトリウム塩等が挙げられる。

【0074】

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4 アセチル 2 クロロチオフェノ

ールナトリウム塩、4 アセチル 2 メチルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 カルボキシチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 メトキシカルボニルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 ホルミルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 クロロカルボニルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 スルホチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 メトキシスルホニルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 クロロスルホニルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 スルフィノチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 メチルスルフィニルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 カルバモイルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 トリクロロメチルチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 シアノチオフェノールナトリウム塩、4 アセチル 2 メトキシチオフェノールナトリウム塩等が挙げられる。上記式(3)で表される有機硫黄化合物の例示において、Mで表される1価の金属としては、上記ナトリウム以外に、リチウム、カリウム、銅(I)、銀(I)等が挙げられる。

【0075】

上記式(4)で表される有機硫黄化合物の例示としては、チオフェノール亜鉛塩の他；  
 4 フルオロチオフェノール亜鉛塩、2, 5 ジフルオロチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5  
 5 トリフルオロチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5, 6 テトラフルオロチオフェノール  
 亜鉛塩、ペンタフルオロチオフェノール亜鉛塩、4 クロロチオフェノール亜鉛塩、2,  
 5 ジクロロチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5 トリクロロチオフェノール亜鉛塩、2,  
 4, 5, 6 テトラクロロチオフェノール亜鉛塩、ペンタクロロチオフェノール亜鉛塩、4  
 20 プロモチオフェノール亜鉛塩、2, 5 ジプロモチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5 ト  
 リプロモチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5, 6 テトラプロモチオフェノール亜鉛塩、ペ  
 ンタプロモチオフェノール亜鉛塩、4 ヨードチオフェノール亜鉛塩、2, 5 ジヨード  
 チオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5 トリヨードチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5, 6 テ  
 トラヨードチオフェノール亜鉛塩、ペンタヨードチオフェノール亜鉛塩等のハロゲン基で  
 置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 メチルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 5 トリ  
 メチルチオフェノール亜鉛塩、ペンタメチルチオフェノール亜鉛塩、4 t ブチルチオ  
 フェノール亜鉛塩、2, 4, 5 トリ t ブチルチオフェノール亜鉛塩、ペンタ t ブ  
 チルチオフェノール亜鉛塩等のアルキル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4  
 30 カルボキシチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリカルボキシチオフェノール亜鉛塩、ペン  
 タカルボキシチオフェノール亜鉛塩等のカルボキシル基で置換されたチオフェノール亜鉛  
 塩類；4 メトキシカルボニルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリメトキシカルボニ  
 ルチオフェノール亜鉛塩、ペンタメトキシカルボニルチオフェノール亜鉛塩等のアルコキ  
 シカルボニル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 ホルミルチオフェノール亜鉛  
 塩、2, 4, 6 トリホルミルチオフェノール亜鉛塩、ペンタホルミルチオフェノール亜鉛  
 塩等のホルミル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 アセチルチオフェノール亜  
 鉛塩、2, 4, 6 トリアセチルチオフェノール亜鉛塩、ペンタアセチルチオフェノール亜  
 鉛塩等のアシル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 クロロカルボニルチオフェ  
 ノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリ(クロロカルボニル)チオフェノール亜鉛塩、ペンタ(ク  
 40 ロロカルボニル)チオフェノール亜鉛塩等のハロゲン化カルボニル基で置換されたチオフ  
 ェノール亜鉛塩類；4 スルホチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリスルホチオフェ  
 ノール亜鉛塩、ペンタスルホチオフェノール亜鉛塩等のスルホ基で置換されたチオフェ  
 ノール亜鉛塩類；4 メトキシスルホニルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリメトキシ  
 スルホニルチオフェノール亜鉛塩、ペンタメトキシスルホニルチオフェノール亜鉛塩等  
 のアルコキシスルホニル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 クロロスルホニ  
 ルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリ(クロロスルホニル)チオフェノール亜鉛塩、ペン  
 タ(クロロスルホニル)チオフェノール亜鉛塩等のハロゲン化スルホニル基で置換され  
 たチオフェノール亜鉛塩類；4 スルフィノチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリスル  
 フィノチオフェノール亜鉛塩、ペンタスルフィノチオフェノール亜鉛塩等のスルフィ  
 ノ基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；4 メチルスルフィニルチオフェノール  
 50 亜鉛塩、2,

10

20

30

40

50

4, 6 トリ(メチルスルフィニル)チオフェノール亜鉛塩、ペンタ(メチルスルフィニル)チオフェノール亜鉛塩等のアルキルスルフィニル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類； 4 カルバモイルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリカルバモイルチオフェノール亜鉛塩、ペンタカルバモイルチオフェノール亜鉛塩等のカルバモイル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類； 4 トリクロロメチルチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリ(トリクロロメチル)チオフェノール亜鉛塩、ペンタ(トリクロロメチル)チオフェノール亜鉛塩等のハロゲン化アルキル基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類； 4 シアノチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリシアノチオフェノール亜鉛塩、ペンタシアノチオフェノール亜鉛塩等のシアノ基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類； 4 メトキシチオフェノール亜鉛塩、2, 4, 6 トリメトキシチオフェノール亜鉛塩、ペンタメトキシチオフェノール亜鉛塩等のアルコキシ基で置換されたチオフェノール亜鉛塩類；等の1種類の置換基で置換された化合物が挙げられる。

【0076】

さらに、上記式(4)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( $\text{NO}_2$ )、アミノ基( $\text{NH}_2$ )、水酸基( $\text{OH}$ )、フェニルチオ基( $\text{SPh}$ )等で置換された化合物が挙げられ、具体的には4 クロロ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 クロロ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 クロロ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 クロロ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 メチル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 メチル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 メチル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 メチル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 カルボキシ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 カルボキシ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 カルボキシ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 カルボキシ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシカルボニル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシカルボニル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシカルボニル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシカルボニル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 ホルミル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 ホルミル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 ホルミル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 ホルミル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 クロロカルボニル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 クロロカルボニル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 クロロカルボニル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 クロロカルボニル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 スルホ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 スルホ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 スルホ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 スルホ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシスルホニル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシスルホニル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシスルホニル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 クロロスルホニル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 クロロスルホニル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 クロロスルホニル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 クロロスルホニル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 スルフィノ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 スルフィノ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 スルフィノ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 スルフィノ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 メチルスルフィニル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 メチルスルフィニル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 メチルスルフィニル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 メチルスルフィニル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 カルバモイル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 カルバモイル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 カルバモイル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 カルバモイル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4

10

20

30

40

50

トリクロロメチル 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 トリクロロメチル 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 トリクロロメチル 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 トリクロロメチル 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 シアノ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 シアノ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 シアノ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 シアノ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシ 2 ニトロチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシ 2 アミノチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシ 2 ヒドロキシチオフェノール亜鉛塩、4 メトキシ 2 フェニルチオチオフェノール亜鉛塩等が挙げられる。

【0077】

さらに、上記式(4)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4 アセチル 2 クロロチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 メチルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 カルボキシチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 メトキシカルボニルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 ホルミルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 クロロカルボニルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 スルホチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 メトキシスルホニルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 クロロスルホニルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 スルフィノチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 メチルスルフィニルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 カルバモイルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 トリクロロメチルチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 シアノチオフェノール亜鉛塩、4 アセチル 2 メトキシチオフェノール亜鉛塩等が挙げられる。上記式(4)で表される有機硫黄化合物の例示において、M'で表される2価の金属としては、上記亜鉛以外に、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)等が挙げられる。

【0078】

ナフタレンチオール類としては、例えば、2-ナフタレンチオール、1-ナフタレンチオール、2-クロロ-1-ナフタレンチオール、2-ブロモ-1-ナフタレンチオール、2-フルオロ-1-ナフタレンチオール、2-シアノ-1-ナフタレンチオール、2-アセチル-1-ナフタレンチオール、1-クロロ-2-ナフタレンチオール、1-ブロモ-2-ナフタレンチオール、1-フルオロ-2-ナフタレンチオール、1-シアノ-2-ナフタレンチオール、1-アセチル-2-ナフタレンチオール、またはこれらの金属塩を挙げることができる。1-ナフタレンチオール、2-ナフタレンチオール、または、これらの亜鉛塩が好ましい。

【0079】

スルフェンアミド系有機硫黄化合物としては、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。チウラム系有機硫黄化合物としては、例えば、テトラメチルチウラムモノスルフィド、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、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドが挙げられる。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(II)、ジメチルジチオカルバミン酸鉄(III)、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ことができる。チアゾール系有機硫黄化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ジペンゾチアジルスルフィド(MBTS)、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ことができる。

10

20

30

40

50

## 【0080】

(e)有機硫黄化合物は、単独もしくは二種以上を混合して使用することができる。

## 【0081】

(e)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。0.05質量部未満では、(e)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。

## 【0082】

本発明に用いられるゴム組成物は、さらに、顔料、重量調整などのための充填剤、老化防止剤、しゃく解剤、軟化剤などの添加剤を含有してもよい。また上述したように、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、(f)金属化合物をさらに含有することが好ましい。

## 【0083】

(f)前記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、-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。(f)前記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。これらの中でも、(f)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、-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。これらの(f)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。

## 【0084】

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ことができる。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。

## 【0085】

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、フタロシアニブルーなどを挙げることができる。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ことができる。

## 【0086】

前記青色顔料の含有量は、(a)基材ゴム100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、より好ましくは0.05質量部以上であって、0.2質量部以下が好ましく、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。

## 【0087】

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

10

20

30

40

50

ム、タングステン粉末、モリブデン粉末などの無機充填剤を挙げることができる。前記充填剤の含有量は、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。

【0088】

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。

10

【0089】

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「ペバックス(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。

【0090】

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-

20

30

【0091】

前記アイオノマー樹脂の具体例を商品名で例示すると、三井デュポンポリケミカル(株)から市販されている「ハイミラン(Himilan)(登録商標)(例えば、ハイミラン1555(Na)、ハイミラン1557(Zn)、ハイミラン1605(Na)、ハイミラン1706(Zn)、ハイミラン1707(Na)、ハイミラン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)

40

【0092】

さらにデュポ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。

50

## 【0093】

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。

## 【0094】

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。

10

## 【0095】

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。

## 【0096】

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。

20

## 【0097】

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。

## 【0098】

以下、本発明のゴルフボールの製造方法について説明する。

30

## 【0099】

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)カルボン酸および/またはその塩を混合して、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。

## 【0100】

本発明のゴルフボールの球状コアは、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。球状コアは、例えば、130~200、圧力2.9MPa~11.8MPaで10分間~60分間の条件、あるいは、130~150で20分間~40分間加熱した後、160~180で5分間~15分間の2段階で加熱する条件で成形することができる。本発明では、球状コアが所望の硬度分布を有するように成形条件を選択することが好ましい。

40

## 【0101】

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。

50

## 【0102】

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、9 MPa ~ 15 MPa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。

10

## 【0103】

圧縮成形法によりカバーを成形する場合、ハーフシェル成形は、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、1 MPa以上、20 MPa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、0.5 MPa以上、25 MPa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

20

## 【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以下好ましく、40 μm以下より好ましく、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。

30

## 【実施例】

## 【0105】

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。

## 【0106】

## [評価方法]

## (1) 圧縮変形量 (mm)

コアまたはゴルフボールに初期荷重98 Nを負荷した状態から終荷重1275 Nを負荷したときまでの圧縮方向の変形量(圧縮方向にコアまたはゴルフボールが縮む量)を測定した。

40

## 【0107】

## (2) 反発係数

各コアまたはゴルフボールに198.4 gの金属製円筒物を40 m/秒の速度で衝突させ、衝突前後の前記円筒物およびコアまたはゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度および質量から各コアまたはゴルフボールの反発係数を算出した。測定は各コアまたはゴルフボールについて12個ずつ行って、その平均値をそのコアまたはゴルフボールの反発係数とした。なお、表3~表4において、反発係数は、ゴルフボールNo.7との反発係数との差で示した。表5~表6において、反発係数は、ゴルフボールNo.19との反発係数との差で示した。

50

## 【 0 1 0 8 】

## ( 3 ) 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 mm のシートを作製し、23 で 2 週間保存した。このシートを、測定基板などの影響が出ないように、3 枚以上重ねた状態で、ASTM - D 2240 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。

## 【 0 1 0 9 】

## ( 4 ) 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、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。

10

## 【 0 1 1 0 】

## ( 5 ) ドライバー飛距離 ( yards ) およびスピン量 ( rpm )

ゴルフラボラトリー社製のシングロボット M / C に、メタルヘッド製 W # 1 ドライバー ( S R I スポーツ社製、X X I O S ロフト 11 ° ) を取り付け、ヘッドスピード 40 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、ならびに飛距離 ( 発射始点から静止地点までの距離 ) を測定した。測定は、各ゴルフボールについて 12 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。

20

## 【 0 1 1 1 】

表 3 ~ 表 4、表 7 ~ 表 8 において、ドライバー飛距離およびスピン量は、ゴルフボール No. 7 との差で示した。表 5 ~ 表 6、表 9 ~ 表 10 において、ドライバー飛距離およびスピン量は、ゴルフボール No. 19 との差で示した。

## 【 0 1 1 2 】

## [ ゴルフボールの作製 ]

## ( 1 ) コアの作製

表 3 ~ 10 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 170、20 分間加熱プレスすることにより直径 39.8 mm の球状コアを得た。

30

## 【 0 1 1 3 】

【表3】

ゴルフボールNo.		1	2	3	4	5
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100
	サンセラ- SR	23	28	28	28	27
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	-	0.32	0.32	-	-
	PCTP	-	-	-	0.56	-
	PBDS	-	-	-	-	1.0
	DPDS	-	-	-	-	-
	ステアリン酸	10	10	10	10	10
	ステアリン酸亜鉛	-	-	-	-	-
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	12.3	12.8	12.8	12.8	12.7
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	56.9	54.2	54.2	57.0	59.0
	12.5%地点硬度	61.7	58.2	58.2	62.8	62.6
	25%地点硬度	65.7	62.5	62.5	65.6	65.7
	37.5%地点硬度	67.2	65.1	65.1	68.5	67.3
	50%地点硬度	67.8	65.9	65.9	68.8	67.9
	62.5%地点硬度	70.4	70.0	70.0	69.5	69.0
	75%地点硬度	74.6	77.7	77.7	75.2	73.0
	87.5%地点硬度	76.2	80.7	80.7	78.4	76.8
	表面硬度	80.7	83.6	83.6	82.2	81.2
	表面硬度-中心硬度	23.8	29.4	29.4	25.2	22.2
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98	0.96	0.95
	近似曲線の勾配	0.21	0.29	0.29	0.22	0.20
コア反発係数	0.002	0.016	0.016	0.020	0.017	
コア圧縮変形量(mm)	4.14	3.94	3.94	4.06	4.09	
カバー用組成物	A	A	B	A	A	
カバー硬度(ショアD)	65	65	55	65	65	
カバー厚み(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ボール	ドライバースピン量(rpm)	-70	-90	-20	-70	-20
	ドライバー飛距離(m)	1.4	3.8	2.6	4.1	2.3
	反発係数	0.002	0.016	0.011	0.020	0.017
	圧縮変形量(mm)	3.44	3.24	3.34	3.36	3.39

10

20

30

40

【0114】

【表4】

ゴルフボールNo.		6	7	8	9	10	11	12
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100	100	100
	サンセラーSR	24	23	30	28	27	26	23
	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	-	-	0.32	-	-	-	-
	PCTP	-	-	-	0.56	-	-	-
	PBDS	-	-	-	-	1.0	-	-
	DPDS	0.22	-	-	-	-	0.22	-
	ステアリン酸	10	-	-	-	-	-	3
	ステアリン酸亜鉛	-	-	-	-	-	-	-
	ジクミルパーオキシサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	12.4	2.3	3.0	2.8	2.7	2.6	5.3
	コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	62.3	57.7	56.5	60.4	58.8	60.1
12.5%地点硬度		66.0	63.2	62.0	64.4	64.2	64.3	-
25%地点硬度		68.4	66.5	65.9	66.9	66.6	66.3	-
37.5%地点硬度		69.4	67.7	67.0	67.5	67.0	66.6	-
50%地点硬度		70.0	67.7	66.8	67.2	66.7	66.4	-
62.5%地点硬度		72.3	68.2	66.5	67.9	67.2	69.4	-
75%地点硬度		75.7	73.5	73.4	74.0	73.1	73.6	-
87.5%地点硬度		76.4	76.1	79.0	77.5	76.0	75.3	-
表面硬度		80.4	81.4	84.1	82.8	81.7	79.8	-
表面硬度-中心硬度		18.1	23.7	27.6	22.4	22.9	19.7	-
近似曲線のR <sup>2</sup>		0.97	0.92	0.89	0.89	0.88	0.93	-
近似曲線の勾配	0.16	0.20	0.23	0.19	0.19	0.17	-	
コアの反発係数	0.013	0.000	0.012	0.018	0.014	0.010	0.009	
コア圧縮変形量(mm)	3.95	4.29	4.06	4.11	4.19	4.07	3.95	
カバー用組成物	A	A	A	A	A	A	A	
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	ドライバースピン量(rpm)	-20	0	-10	20	30	0	0
	ドライバー飛距離(m)	2.1	0	0.8	-1.0	-1.2	0.6	0.5
	反発係数	0.013	0	0.009	0.018	0.014	0.010	0.009
	圧縮変形量(mm)	3.25	3.59	3.36	3.41	3.49	3.37	3.25

10

20

30

【0115】

【表5】

ゴルフボールNo.		13	14	15	16	17
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100
	サンセラーSR	23	28	28	28	27
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	-	0.32	0.32	-	-
	PCTP	-	-	-	0.56	-
	PBDS	-	-	-	-	1.0
	DPDS	-	-	-	-	-
	ステアリン酸	10	10	10	10	10
	ステアリン酸亜鉛	-	-	-	-	-
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	12.3	12.8	12.8	12.8	12.7
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	56.9	54.2	54.2	57.0	59.0
	12.5%地点硬度	61.7	58.2	58.2	62.8	62.6
	25%地点硬度	65.7	62.5	62.5	65.6	65.7
	37.5%地点硬度	67.2	65.1	65.1	68.5	67.3
	50%地点硬度	67.8	65.9	65.9	68.8	67.9
	62.5%地点硬度	70.4	70.0	70.0	69.5	69.0
	75%地点硬度	74.6	77.7	77.7	75.2	73.0
	87.5%地点硬度	76.2	80.7	80.7	78.4	76.8
	表面硬度	80.7	83.6	83.6	82.2	81.2
	表面硬度-中心硬度	23.8	29.4	29.4	25.2	22.2
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98	0.96	0.95
近似曲線の勾配	0.21	0.29	0.29	0.22	0.20	
コア反発係数	0.002	0.016	0.016	0.020	0.017	
コア圧縮変形量(mm)	4.14	3.94	3.94	4.06	4.09	
カバー用組成物	C	C	D	C	C	
カバー硬度(ショアD)	47	47	32	47	47	
カバー厚み(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ボール	ドライバースピン量(rpm)	-70	-90	-20	-70	-20
	ドライバー飛距離(m)	1.2	4.0	2.5	4.1	2.3
	反発係数	0.001	0.017	0.011	0.020	0.018
	圧縮変形量(mm)	3.94	3.74	3.84	3.86	3.89

10

20

30

40

【表6】

ゴルフボールNo.		18	19	20	21	22	23
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100	100
	サンセラーSR	24	23	30	28	27	26
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	-	-	0.32	-	-	-
	PCTP	-	-	-	0.56	-	-
	PBDS	-	-	-	-	1.0	-
	DPDS	0.22	-	-	-	-	0.22
	ステアリン酸	10	-	-	-	-	-
	ステアリン酸亜鉛	-	-	-	-	-	-
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	12.4	2.3	3.0	2.8	2.7	2.6
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	62.3	57.7	56.5	60.4	58.8	60.1
	12.5%地点硬度	66.0	63.2	62.0	64.4	64.2	64.3
	25%地点硬度	68.4	66.5	65.9	66.9	66.6	66.3
	37.5%地点硬度	69.4	67.7	67.0	67.5	67.0	66.6
	50%地点硬度	70.0	67.7	66.8	67.2	66.7	66.4
	62.5%地点硬度	72.3	68.2	66.5	67.9	67.2	69.4
	75%地点硬度	75.7	73.5	73.4	74.0	73.1	73.6
	87.5%地点硬度	76.4	76.1	79.0	77.5	76.0	75.3
	表面硬度	80.4	81.4	84.1	82.8	81.7	79.8
	表面硬度-中心硬度	18.1	23.7	27.6	22.4	22.9	19.7
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.97	0.92	0.89	0.89	0.88	0.93
近似曲線の勾配	0.16	0.20	0.23	0.19	0.19	0.17	
コア反発係数	0.013	0.000	0.012	0.018	0.014	0.010	
コア圧縮変形量(mm)	3.95	4.29	4.06	4.11	4.19	4.07	
カバー用組成物	C	C	C	C	C	C	
カバー硬度(ショアD)	47	47	47	47	47	47	
カバー厚み(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ボール	ドライバースピン量(rpm)	-20	0	-10	20	30	0
	ドライバー飛距離(m)	2.0	0	0.7	-1.0	-1.2	0.5
	反発係数	0.012	0	0.008	0.019	0.016	0.009
	圧縮変形量(mm)	3.75	4.09	3.86	3.91	3.99	3.87

10

20

30

40

【表7】

ゴルフボールNo.		24	25	26	27	28	29
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100	100
	サンセラ—SR	28	28	29	29	27	—
	ZN-DA90S	—	—	—	—	—	28
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
	ステアリン酸亜鉛	10	10	20	30	—	10
	ステアリン酸アルミニウム	—	—	—	—	10	—
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸／塩の合計量	12.8	12.8	22.9	32.9	12.7	12.8
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	54.4	54.4	54.9	57.6	56.2	54.3
	12.5%地点硬度	60.2	60.2	58.1	59.9	60.6	59.5
	25%地点硬度	64.4	64.4	61.4	62.6	63.7	62.4
	37.5%地点硬度	67.2	67.2	63.4	64.1	65.2	65.8
	50%地点硬度	68.3	68.3	65.9	66.1	65.5	67.4
	62.5%地点硬度	70.5	70.5	70.4	68.7	69.4	70.2
	75%地点硬度	77.6	77.6	75.0	71.7	76.4	76.9
	87.5%地点硬度	80.6	80.6	77.3	72.1	77.6	78.6
	表面硬度	83.9	83.9	80.5	78.0	83.0	83.3
	表面硬度—中心硬度	29.5	29.5	25.6	20.4	26.8	29.0
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.98	0.98	0.99	0.98	0.96	0.99
近似曲線の勾配	0.28	0.28	0.26	0.19	0.25	0.28	
コア圧縮変形量(mm)		4.13	4.13	4.19	4.40	4.11	4.14
カバー用組成物		A	B	A	A	A	A
カバー硬度(ショアD)		65	55	65	65	65	65
カバー厚み(mm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ボール	ドライバースピンの量(rpm)	-100	-30	-110	-40	-50	-120
	ドライバー飛距離(m)	3.6	2.4	3.7	2.5	2.7	3.8
	圧縮変形量(mm)	3.43	3.53	3.49	3.70	3.41	3.44

10

20

30

【0118】

【表 8】

ゴルフボールNo.		30	31	32	33
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100
	サンセラーSR	27	27	29	31
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	0.32	0.32	0.32	0.32
	ステアリン酸亜鉛	5	7.5	0	40
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	7.7	10.2	2.9	43.1
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	63.0	61.6	56.5	60.3
	12.5%地点硬度	66.0	65.0	62.0	61.6
	25%地点硬度	68.3	67.5	65.9	63.7
	37.5%地点硬度	69.6	69.1	67.0	64.9
	50%地点硬度	69.9	69.5	66.8	66.3
	62.5%地点硬度	70.2	70.2	66.5	67.1
	75%地点硬度	77.9	77.6	73.4	68.5
	87.5%地点硬度	80.5	80.0	79.0	66.9
	表面硬度	84.3	82.8	84.1	69.6
	表面硬度-中心硬度	21.3	21.2	27.6	9.3
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.91	0.94	0.89	0.91
	近似曲線の勾配	0.20	0.20	0.23	0.09
コア圧縮変形量(mm)		4.08	4.09	4.36	4.39
カバー用組成物		A	A	A	A
カバー硬度(シヨアD)		65	65	65	65
カバー厚み(mm)		1.5	1.5	1.5	1.5
ボール	ドライバースピン量(rpm)	40	10	20	60
	ドライバー飛距離(m)	-1.6	-0.6	-1.0	-2.1
	圧縮変形量(mm)	3.38	3.39	3.66	3.69

10

20

30

【0119】

【表9】

ゴルフボールNo.		34	35	36	37	38	39
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100	100	100
	サンセラーSR	28	28	29	29	27	-
	ZN-DA90S	-	-	-	-	-	28
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
	ステアリン酸亜鉛	10	10	20	30	0	10
	ステアリン酸アルミニウム	-	-	-	-	10	-
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	12.8	12.8	22.9	32.9	12.7	12.8
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	54.4	54.4	54.9	57.6	56.2	54.3
	12.5%地点硬度	60.2	60.2	58.1	59.9	60.6	59.5
	25%地点硬度	64.4	64.4	61.4	62.6	63.7	62.4
	37.5%地点硬度	67.2	67.2	63.4	64.1	65.2	65.8
	50%地点硬度	68.3	68.3	65.9	66.1	65.5	67.4
	62.5%地点硬度	70.5	70.5	70.4	68.7	69.4	70.2
	75%地点硬度	77.6	77.6	75.0	71.7	76.4	76.9
	87.5%地点硬度	80.6	80.6	77.3	72.1	77.6	78.6
	表面硬度	83.9	83.9	80.5	78.0	83.0	83.3
	表面硬度-中心硬度	29.5	29.5	25.6	20.4	26.8	29.0
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.98	0.98	0.99	0.98	0.96	0.99
	近似曲線の勾配	0.28	0.28	0.26	0.19	0.25	0.28
コア圧縮変形量(mm)	4.13	4.13	4.19	4.40	4.11	4.14	
カバー用組成物	C	D	C	C	C	C	
カバー硬度(シヨアド)	47	32	47	47	47	47	
カバー厚み(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ボール	ドライバースピン量(rpm)	-100	-30	-110	-40	-50	-120
	ドライバー飛距離(m)	3.5	2.3	3.7	2.5	2.7	3.8
	圧縮変形量(mm)	3.93	4.03	3.99	4.20	3.91	3.94

10

20

30

【0120】

【表 10】

ゴルフボールNo.		40	41	42	43
ゴム組成物 (質量部)	BR730	100	100	100	100
	サンセラーSR	27	27	29	31
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	硫酸バリウム	適量	適量	適量	適量
	2-チオナフトール	0.32	0.32	0.32	0.32
	ステアリン酸亜鉛	5	7.5	0	40
	ジクミルパーオキサイド	0.8	0.8	0.8	0.8
	カルボン酸/塩の合計量	7.7	10.2	2.9	43.1
コア硬度分布 (JISC)	コア中心硬度	63.0	61.6	56.5	60.3
	12.5%地点硬度	66.0	65.0	62.0	61.6
	25%地点硬度	68.3	67.5	65.9	63.7
	37.5%地点硬度	69.6	69.1	67.0	64.9
	50%地点硬度	69.9	69.5	66.8	66.3
	62.5%地点硬度	70.2	70.2	66.5	67.1
	75%地点硬度	77.9	77.6	73.4	68.5
	87.5%地点硬度	80.5	80.0	79.0	66.9
	表面硬度	84.3	82.8	84.1	69.6
	表面硬度-中心硬度	21.3	21.2	27.6	9.3
	近似曲線のR <sup>2</sup>	0.91	0.94	0.89	0.91
	近似曲線の勾配	0.20	0.20	0.23	0.09
コア圧縮変形量(mm)		4.08	4.09	4.36	4.39
カバー用組成物		C	C	C	C
カバー硬度(ショアD)		47	47	47	47
カバー厚み(mm)		1.5	1.5	1.5	1.5
ボール	ドライバースピン量(rpm)	40	10	20	60
	ドライバー飛距離(m)	-1.7	-0.6	-0.9	-2.1
	圧縮変形量(mm)	3.88	3.88	4.16	4.19

## 【0121】

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)

ZN-DAGOS: 日本蒸留工業社製アクリル酸亜鉛(10質量%ステアリン酸亜鉛コーティング品)

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

PCTP: 東京化成工業社製ペンタクロロチオフェノール

P B D S : ビス ( ペンタブロモフェニル ) ジスルフィド

D P D S : 住友精化社製ジフェニルジスルフィド

ステアリン酸 : 日油社製

ステアリン酸亜鉛 : 和光純薬工業社製

ステアリン酸アルミニウム : 三津和化学薬品社製

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」

【 0 1 2 2 】

( 2 ) カバーの作製

次に、表 1 1 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、スクリュウ径 4 5 mm、スクリュウ回転数 2 0 0 r p m、スクリュウ 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。カバー用組成物としては、ショア D 硬度が 5 0 以上のカバー用組成物を用いてディスタンス系ゴルフボール No . 1 ~ No . 1 2、No . 2 4 ~ No . 3 3 を作製し、ショア D 硬度が 5 0 未満のカバー用組成物を用いてスピン系ゴルフボール No . 1 3 ~ No . 2 3、No . 3 4 ~ 4 3 を作製した。

【 0 1 2 3 】

【 表 1 1 】

カバー用組成物No.	A	B	C	D
ハイミラン1605	50	-	-	-
ハイミラン1706	50	-	-	-
ハイミラン1855	-	50	-	-
ハイミラン1856	-	50	-	-
エラストランXNY97A	-	-	100	-
エラストランXNY85A	-	-	-	100
酸化チタン	4	4	4	4
スラブ硬度(ショアD)	65	55	47	32

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の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の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

ハイミラン 1 8 5 5 : 三井デュポンポリケミカル社製の亜鉛イオン中和エチレン - メタクリル酸 - イソブチルアクリレート共重合体系アイオノマー樹脂

ハイミラン 1 8 5 6 : 三井デュポンポリケミカル社製のナトリウムイオン中和エチレン - メタクリル酸 - イソブチルアクリレート共重合体系アイオノマー樹脂

エラストラン X N Y 8 5 A : B A S F ジャパン社製熱可塑性ポリウレタンエラストマー

エラストラン X N Y 9 7 A : B A S F ジャパン社製熱可塑性ポリウレタンエラストマー

【 0 1 2 4 】

表 3 ~ 表 1 0 の結果から、球状コアと前記球状コアを被覆する少なくとも一層のカバーとを有するゴルフボールであって、球状コアの半径を 1 2 . 5 % 間隔で等分した 9 点で測定した J I S - C 硬度を、コア中心からの距離 ( % ) に対して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 0.95 以上であり、コア表面硬度とコア中心硬度との硬度差が、JIS-C 硬度で 15 以上であるゴルフボールは、ドライバースピ  
ン量が低く、飛距離が大きいことが分かる。

【0125】

表4から、ゴルフボールNo.7について、球状コアの半径を12.5%間隔で等分し  
た9点で測定したJIS-C硬度を、コア中心からの距離(%)に対してプロットしたと  
きに、最小二乗法によって求めた線形近似曲線の  $R^2$  は、0.92であり、直線性が低い  
ことが分かる。しかしながら、例えば、コア中心からの距離が、0%(コア中心)、50  
%、87.5%、100%(コア表面硬度)の4点で測定したJIS-C硬度から同様の  
方法により求めた線形近似曲線の  $R^2$  は、0.99となり直線性は、極めて高くなる。10  
ゴルフボールNo.7のドライバーショットの飛距離は、本発明のゴルフボールよりも小さい。この結果から、コア中心からの距離が0%(コア中心)、50%、87.5%、10  
0%(コア表面)の4点の結果に基づいてコア硬度分布が直線状であるコアを用いたゴル  
フボールであっても、ドライバーショットの飛距離は十分とは言えない。そして、ドライ  
バーショットの飛距離がより大きいゴルフボールを提供するためには、球状コアの半径を  
12.5%間隔で等分した9点でJIS-C硬度を測定して、コア硬度分布の直線性の精  
度を高めることが極めて有効であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

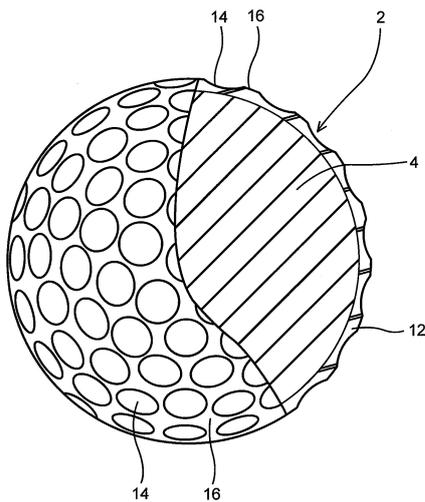
【0126】

本発明のゴルフボールは、飛行性能に優れる。

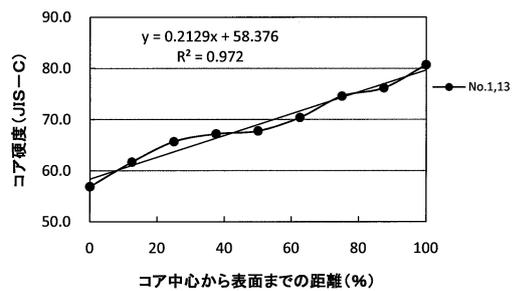
10

20

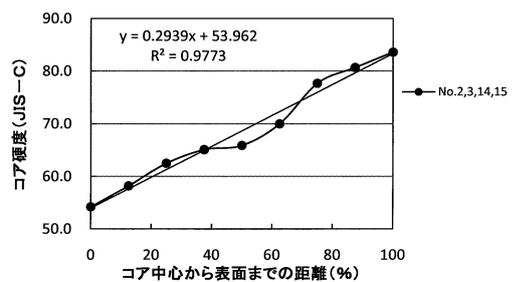
【図1】



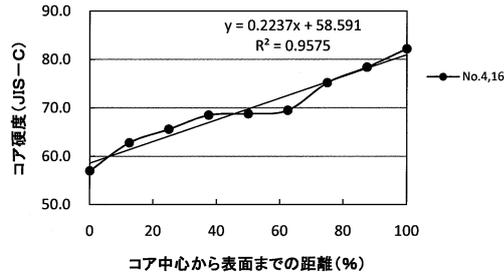
【図2】



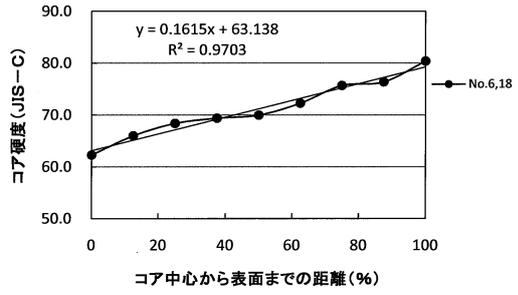
【図3】



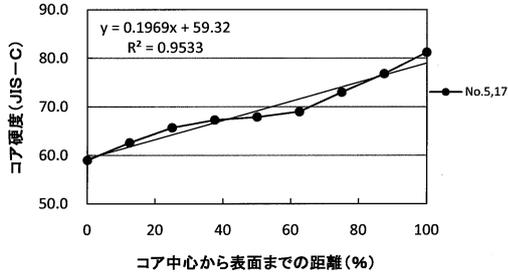
【 図 4 】



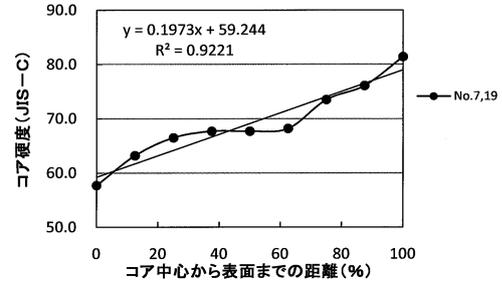
【 図 6 】



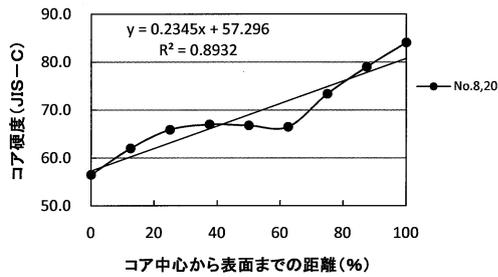
【 図 5 】



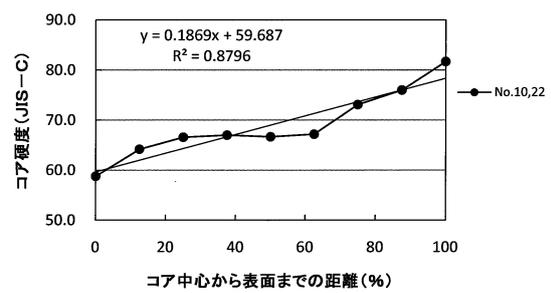
【 図 7 】



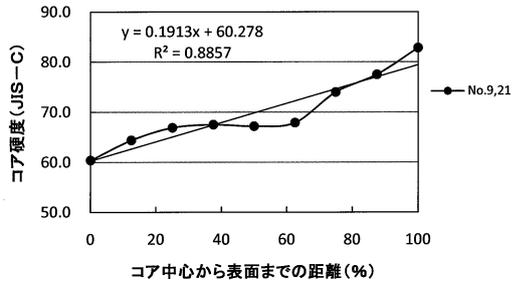
【 図 8 】



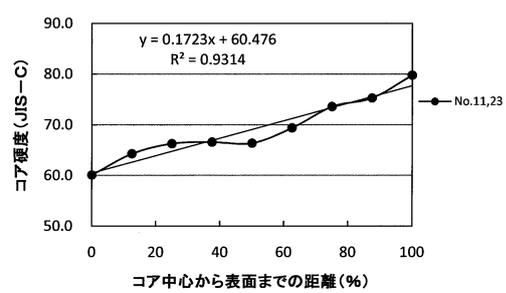
【 図 10 】



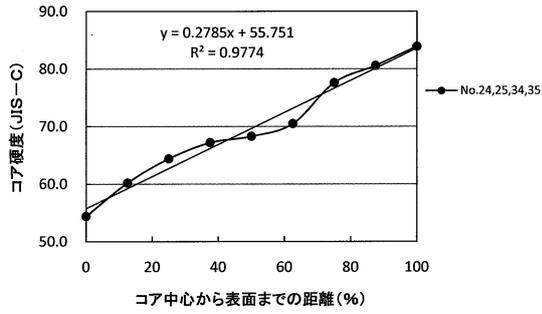
【 図 9 】



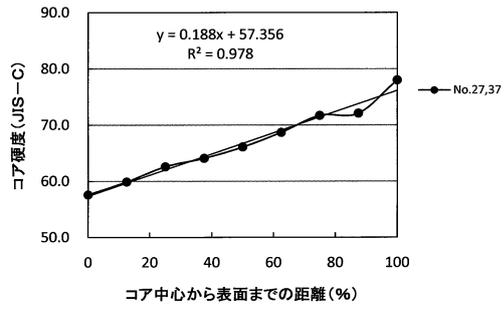
【 図 11 】



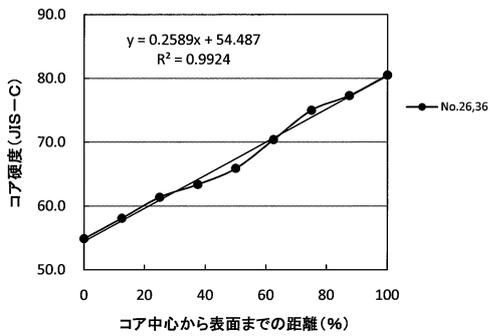
【 図 1 2 】



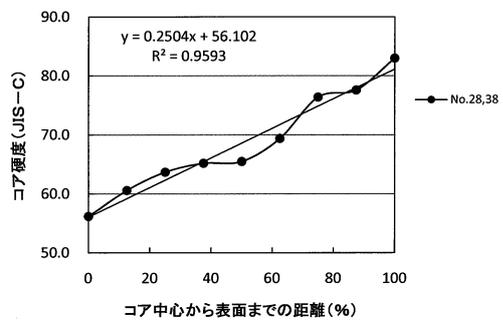
【 図 1 4 】



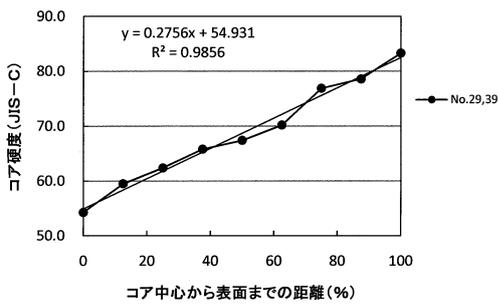
【 図 1 3 】



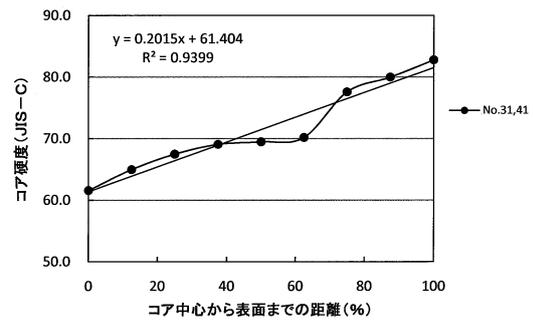
【 図 1 5 】



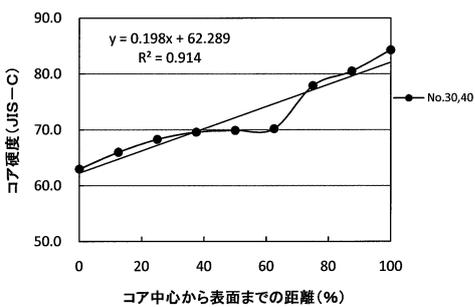
【 図 1 6 】



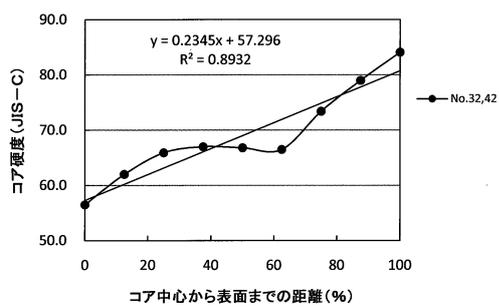
【 図 1 8 】



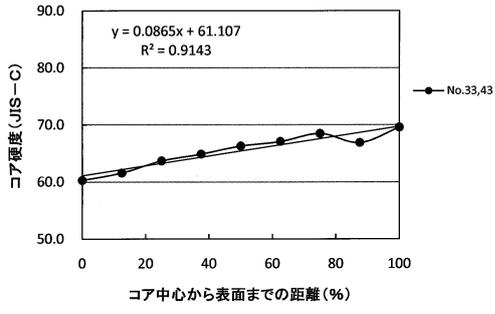
【 図 1 7 】



【 図 1 9 】



【 図 20 】



---

フロントページの続き

審査官 東 治企

(56)参考文献 特開平10-127823(JP,A)  
特開2010-269146(JP,A)  
特開昭61-113475(JP,A)  
特開2008-212681(JP,A)  
特許第3505922(JP,B2)  
特開2007-152090(JP,A)  
特開2004-167052(JP,A)  
特開2008-194473(JP,A)  
米国特許第06302810(US,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
A63B 37/00  
A63B 45/00