

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/117202 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/00 (2006.01) C08K 5/3477 (2006.01)
A63B 37/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/045849

(22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-247902 2016年12月21日(21.12.2016) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐藤 崇(SATO, Takashi); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 湯浅 宏昭(YUASA, Hiroaki); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 中島 慎也(NAKASHIMA, Shinya); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 吉田 晃之(YOSHIDA, Akiyuki); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 小島 正章(KOJIMA, Masaaki); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 武田 真希(TAKEDA,

Maki); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

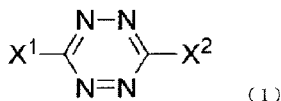
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND GOLF BALL

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びゴルフボール



(57) Abstract: A rubber composition which contains: a rubber component; a tetrazine compound represented by general formula (1) or a salt thereof; a crosslinking agent; and a co-crosslinking agent. (In general formula (1), X¹ and X² may be the same or different and each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkylthio group, an aralkyl group, an aryl group, an arylthio group, a heterocyclic group or an amino group; and each one of these groups may have one or more substituents.)

(57) 要約: ゴム成分、下記一般式(1)で表されるテトラジン化合物又はその塩、架橋剤、及び共架橋剤を含有するゴム組成物。一般式(1): [式中、X¹及びX²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アラルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、又はアミノ基を示す。これらの各基は、それぞれ1個以上の置換基を有してもよい。]

[続葉有]



WO 2018/117202 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びゴルフボール

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びゴルフボールに関する。

背景技術

[0002] 一般に、ワンピースゴルフボール、及び、ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等のマルチピースゴルフボールのコアには、ゴム成分としてブタジエンゴム等を主成分とする基材ゴムに、 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩及び有機過酸化物を配合したゴム組成物の加硫成形物が用いられている。上記 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩は共架橋剤として働き、ブタジエンゴム主鎖に導入されて複雑な三次元架橋構造を形成することで、得られる加硫成形物に適度な硬さ及び耐久性を与え、結果として、この加硫成形物を用いたソリッドゴルフボールは耐久性及び反発性能を示す。

[0003] しかし、このゴム組成物では、 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩を十分に分散させることが難しいため、得られるゴルフボールに期待する反発性能を付与することができない。

[0004] ゴルフボールの反発性能を向上させるため、様々なゴム組成物が多数提案されており、主なものとして、（１）アントラニル酸誘導体を含有させたゴム組成物（例えば、特許文献１）、（２）フッ素置換フェニルスルフィド化合物を含有させたゴム組成物（例えば、特許文献２）、（３）活性末端がアルコキシシラン化合物で変性された変性ブタジエンゴムを用いたゴム組成物（例えば、特許文献３及び４）等が挙げられる。しかしながら、これらのゴム組成物から製造されたゴルフボールの反発性能はユーザーにとって満足できるものではなく、ゴルフボールの飛距離を更に向上させることができるゴム組成物の開発が切望されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-108078号公報

特許文献2：特開2002-338748号公報

特許文献3：特開2009-119256号公報

特許文献4：特開2008-161345号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の主な目的は、ゴルフボールに高反発性を付与し得るゴム組成物を提供することである。

[0007] 本発明の他の目的の一つは、高反発性に優れたゴルフボールを提供することである。

課題を解決するための手段

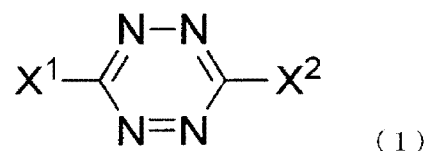
[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のテトラジン系化合物をゴム組成物に配合することによって、ゴム組成物に高反発性を付与できることを発見した。本発明者らは、かかる知見に基づき、さらに検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下に示す、ゴム組成物及びゴルフボールを提供する。
項1.

ゴム成分、下記一般式(1)で表されるテトラジン化合物又はその塩、架橋剤、及び共架橋剤を含有するゴム組成物。

一般式(1)：

[0010] [化1]



[0011] [式中、X¹及びX²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アラルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、又はアミノ基を示す。これらの各基は、それぞれ1個以上の置換基を有してもよい。]

項 2.

テトラジン化合物が、一般式（１）において X^1 及び X^2 が複素環基を示すテトラジン化合物である項 1 に記載のゴム組成物。

項 3.

ゴム成分に一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩を処理して得られる変性ポリマー、架橋剤、及び共架橋剤を含むゴム組成物。

項 4.

ゴム成分 100 質量部に対して、一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩を 0.1 ～ 10 質量部含有する項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

項 5.

変性ポリマーが、ゴム成分 100 質量部に対して、一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩を 0.1 ～ 10 質量部処理して得られる変性ポリマーである項 3 に記載のゴム組成物。

項 6.

ゴム成分 100 質量部に対して、架橋剤を 0.1 ～ 10 質量部、及び共架橋剤を 5 ～ 60 質量部含有する項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

項 7.

ゴム成分 100 質量部中、ジエン系ゴムが 50 質量部以上である項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

項 8.

ジエン系ゴムが、ブタジエンゴムを含む項 7 に記載のゴム組成物。

項 9.

架橋剤が有機過酸化物である、項 1、2、3 又は 6 に記載のゴム組成物。

項 10.

共架橋剤が α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩である、項 1、2、3 又は 6 に記載のゴム組成物。

項 11.

更に無機充填材を含有する、項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のゴム組成物

。

項 1 2 .

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して無機充填材を 5 ～ 1 3 0 質量部含有する項 1 1 に記載のゴム組成物。

項 1 3 .

無機充填材が酸化亜鉛である項 1 1 又は 1 2 に記載のゴム組成物。

項 1 4 .

ゴルフボールのコアに用いるものである、項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

項 1 5 .

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、一般式 (1) で表されるテトラジン化合物又はその塩を 0 . 1 ～ 1 0 質量部処理して得られる変性ポリマー。

項 1 6 .

項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて作製されたゴルフボールコア。

項 1 7 .

項 1 6 に記載のゴルフボールコアを含有するゴルフボール。

項 1 8 .

項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて作製されたゴルフボール。

発明の効果

[0012] 本発明のゴム組成物は、共架橋剤を十分に分散することができるため、その加硫成形体は高度な架橋構造を形成することができ、それにより高反発性を発現し得る。

[0013] 本発明のゴルフボールは、前記ゴム組成物からなり、優れた高反発性を有する。

[0014] さらに、本発明のゴム組成物は、高反発性に加えて優れた耐久性を有するので、反発性が高く、耐久性に優れたゴルフボールを提供することができる

。

発明を実施するための形態

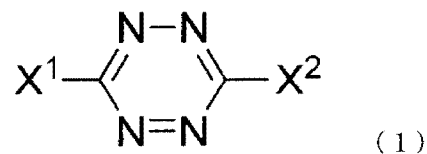
[0015] 以下に、本発明の詳細を説明する。

[0016] 1. ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、下記一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩（以下、「テトラジン化合物（１）」ということもある。））、架橋剤及び共架橋剤を含んでいる。

一般式（１）：

[0017] [化2]



[0018] [式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、又はアミノ基を示す。これら各基は、それぞれ１個以上の置換基を有していてもよい。]

[0019] また、本発明のゴム組成物は、ゴム成分とテトラジン化合物（１）を処理して得られる変性ポリマー、架橋剤及び共架橋剤を含んでいる。

[0020] 本発明のゴム組成物中、テトラジン化合物（１）の配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、通常０．１～１０質量部であり、好ましくは０．２５～５質量部であり、より好ましくは０．５～２質量部である。

[0021] 本発明のゴム組成物中、架橋剤の配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、通常０．１～１０質量部であり、好ましくは０．２～７．５質量部であり、より好ましくは０．５～５質量部である。架橋剤の配合量をこれらの範囲にすることにより、得られるゴム組成物を適度な硬さにして、反発性を向上させるとともに耐久性を良くすることができる。

[0022] 本発明のゴム組成物中、共架橋剤の配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、通常５～６０質量部であり、好ましくは７．５～５０質量部であり、

より好ましくは１０～４５質量部である。共架橋剤の配合量をこれらの範囲にすることにより、得られるゴム組成物を適度な硬さにすることができ、製造作業性が向上するとともに耐久性を良くすることができる。

[0023] 架橋剤及び共架橋剤の両方を配合する場合には、両成分の合計量が、ゴム成分１００質量部に対して、通常５～７０質量部、好ましくは５．５～５７．５質量部、より好ましくは１０～５０質量部となるように適宜調整すればよい。

[0024] なお、架橋剤及び共架橋剤を配合するときは、予めポリマーと混合されたマスターバッチを用いてもよい。

[0025] また、ゴム組成物の架橋成形物の強度を向上させるため、又は当該ゴム組成物から製造されるゴルフボールの重量調整及び強度を付与する目的のために、無機充填材を配合してもよい。

[0026] 本発明のゴム組成物中、無機充填材の配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、通常５～１３０質量部である。

[0027] ゴム成分

本発明のゴム組成物に配合されるゴム成分としては、特に制限はなく、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、合成ジエン系ゴム、及び天然ゴムと合成ジエン系ゴムとの混合物、並びにこれら以外の非ジエン系ゴムが挙げられる。

[0028] 天然ゴムとしては、天然ゴムラテックス、技術的格付けゴム（ＴＳＲ）、スモークドシート（ＲＳＳ）、ガタパーチャ、杜仲由来天然ゴム、グアユーロ由来天然ゴム、ロシアンタンポポ由来天然ゴムなどが挙げられ、さらにこれら天然ゴムを変性した、エポキシ化天然ゴム、メタクリル酸変性天然ゴム、スチレン変性天然ゴムなどの変性天然ゴムなども、本発明の天然ゴムに含まれる。

[0029] 合成ジエン系ゴムとしては、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、イソプレングム（ＩＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、クロロプレングム（ＣＲ）、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）、スチレンーイソプレーンスチレン三元ブロック共

重合体（S I S）、スチレンーブタジエーンスチレン三元ブロック共重合体（S B S）、エチレンー α -オレフィン共重合ゴム（S P O）、エチレンー α -オレフィンージエン共重合ゴム等、及びこれらの変性合成ジエン系ゴムが挙げられる。変性合成ジエン系ゴムには、主鎖変性、片末端変性、両末端変性などの変性手法によるジエン系ゴムが包含される。ここで、変性合成ジエン系ゴムの変性官能基としては、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基などの各種官能基が挙げられ、これら官能基は1種又は2種以上が変性合成ジエン系ゴムに含まれていてもよい。

[0030] 合成ジエン系ゴムの製造方法は、特に制限はなく、乳化重合、溶液重合、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。また、合成ジエン系ゴムのガラス転移点においても、特に制限はない。

[0031] また、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの二重結合部のシス/トランス/ビニルの比率については、特に制限はなく、いずれの比率においても好適に用いることができる。また、ジエン系ゴムの数平均分子量および分子量分布は、特に制限はない。ジエン系ゴムは、数平均分子量500～3000000、分子量分布1.5～15が好ましい。

[0032] 本発明のゴム組成物に使用するゴム成分としては、ジエン系ゴムを含んでいることが好ましく、ゴム成分100質量部中、ジエン系ゴムが50質量部以上含まれることが好ましく、75質量部以上含まれることがより好ましく、80～100質量部の割合で配合されることが特に好ましい。

[0033] 非ジエン系ゴムとしては、公知のものを広く使用することができる。ゴム成分は、1種単独で、又は2種以上を混合（ブレンド）して用いることができる。中でも、好ましいゴム成分としては、天然ゴム、I R、S B R、B R、及びE P D Mからなる群より選ばれる少なくとも1種のゴム成分、又は2種以上の混合物であり、より好ましくはB Rである。また、2種以上を混合する場合、これらのブレンド比率は、特に制限はない。

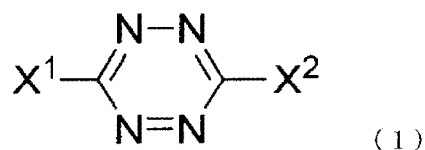
[0034] テトラジン化合物（1）

本発明のゴム組成物には、下記一般式（1）で表されるテトラジン化合物

又はその塩が配合される。

一般式（１）：

[0035] [化3]



[0036] [式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、又はアミノ基を示す。これら各基は、それぞれ１個以上の置換基を有していてもよい。]

[0037] 本明細書において、「アルキル基」としては、特に限定はなく、例えば、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、１-エチルプロピル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、３-メチルペンチル基等の炭素数１～６（特に炭素数１～４）の直鎖状又は分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数３～８（特に炭素数３～６）の環状アルキル基等が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数１～６の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、又は*n*-ペンチル基であり、特に好ましくはメチル基、又はエチル基である。

[0038] 本明細書において、「アルキルチオ基」としては、特に限定はなく、例えば、直鎖状、分岐状又は環状のアルキルチオ基が挙げられ、具体的には、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、１-エチルプロピルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、ネオペンチル

チオ基、*n*-ヘキシルチオ基、イソヘキシルチオ基、3-メチルペンチルチオ基等の炭素数1~6（特に炭素数1~4）の直鎖状又は分岐状のアルキルチオ基；シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘプチルチオ基、シクロオクチルチオ基等の炭素数3~8（特に炭素数3~6）の環状アルキルチオ基等が挙げられる。好ましいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、又はイソブチルチオ基であり、より好ましくはメチルチオ基又はエチルチオ基である。

[0039] 本明細書において、「アラルキル基」としては、特に限定はなく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基、1-ナフチルメチル基、2-（1-ナフチル）エチル基、2-（2-ナフチル）エチル基等が挙げられる。より好ましいアラルキル基としては、ベンジル基又はフェネチル基であり、より好ましくはベンジル基である。

[0040] 本明細書において、「アリール基」としては、特に限定はなく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ジヒドロインデニル基、9H-フルオレニル基等が挙げられる。より好ましいアリール基としては、フェニル基又はナフチル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0041] 本明細書において、「アリールチオ基」としては、特に限定はなく、例えば、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

[0042] 本明細書において、「複素環基」としては、特に限定はなく、例えば、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジニル基、2-ピリミジル基、4-ピリミジル基、5-ピリミジル基、3-ピリダジル基、4-ピリダジル基、4-（1, 2, 3-トリアジル）基、5-（1, 2, 3-トリアジル基）、2-（1, 3, 5-トリアジル）基、3-（1, 2, 4-トリアジル）基、5-（1, 2, 4-トリアジル）基、6-（1, 2, 4-トリアジル）基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル

ル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリル基、3-キノキサリル基、5-キノキサリル基、6-キノキサリル基、7-キノキサリル基、8-キノキサリル基、3-シンノリル基、4-シンノリル基、5-シンノリル基、6-シンノリル基、7-シンノリル基、8-シンノリル基、2-キナゾリル基、4-キナゾリル基、5-キナゾリル基、6-キナゾリル基、7-キナゾリル基、8-キナゾリル基、1-フタラジル基、4-フタラジル基、5-フタラジル基、6-フタラジル基、7-フタラジル基、8-フタラジル基、1-テトラヒドロキノリル基、2-テトラヒドロキノリル基、3-テトラヒドロキノリル基、4-テトラヒドロキノリル基、5-テトラヒドロキノリル基、6-テトラヒドロキノリル基、7-テトラヒドロキノリル基、8-テトラヒドロキノリル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-イミダゾリル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、5-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、3-ピラゾリル基、4-ピラゾリル基、5-ピラゾリル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基、4-(1, 2, 3-チアジアゾリル)基、5-(1, 2, 3-チアジアゾリル)基、3-(1, 2, 5-チアジアゾリル)基、2-(1, 3, 4-チアジアゾリル)基、4-(1, 2, 3-オキサジアゾリル)基、5-(1, 2, 3-オキサジアゾリル)基、3-(1, 2, 4-オキサジアゾリル)基、5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル)基、3-(1, 2, 5-オキサジアゾリル)基、2-(1, 3, 4-オキサジアゾリル)基、1-(1, 2, 3-トリアゾリル)基、4-(1, 2, 3-トリアゾリル)基、5-(1, 2, 3-トリアゾリル)基、1-(1, 2, 4-トリアゾリル)基、3-(1, 2, 4-トリアゾリル)基、5-(1, 2, 4-トリアゾリル)基、1-テトラゾリル基、5-テトラゾリル基、1-インド

リル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、1-ベンゾイミダゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-ベンゾイミダゾリル基、5-ベンゾイミダゾリル基、6-ベンゾイミダゾリル基、7-ベンゾイミダゾリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-ベンゾチエニル基、3-ベンゾチエニル基、4-ベンゾチエニル基、5-ベンゾチエニル基、6-ベンゾチエニル基、7-ベンゾチエニル基、2-ベンゾオキサゾリル基、4-ベンゾオキサゾリル基、5-ベンゾオキサゾリル基、6-ベンゾオキサゾリル基、7-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、4-ベンゾチアゾリル基、5-ベンゾチアゾリル基、6-ベンゾチアゾリル基、7-ベンゾチアゾリル基、1-インダゾリル基、3-インダゾリル基、4-インダゾリル基、5-インダゾリル基、6-インダゾリル基、7-インダゾリル基、2-モルホリル基、3-モルホリル基、4-モルホリル基、1-ピペラジル基、2-ピペラジル基、1-ピペリジル基、2-ピペリジル基、3-ピペリジル基、4-ピペリジル基、2-テトラヒドロピラニル基、3-テトラヒドロピラニル基、4-テトラヒドロピラニル基、2-テトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオピラニル基、4-テトラヒドロチオピラニル基、1-ピロリジル基、2-ピロリジル基、3-ピロリジル基、2-テトラヒドロフラニル基、3-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロチエニル基、3-テトラヒドロチエニル基等が挙げられる。中でも、好ましい複素環基としては、ピリジル基、フラニル基、チエニル基、ピリミジル基又はピラジル基であり、より好ましくはピリジル基である。

- [0043] 本明細書において、「アミノ基」には、 $-NH_2$ で表されるアミノ基だけでなく、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*s*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、1-エチルプロピルアミノ基、*n*-ペンチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、イソヘキシルアミノ基、3-メチルペンチルアミノ基等の炭素数1～6（特に炭素数1～4）の直鎖状又は分岐状のモノアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～6（特に炭素数1～4）の直鎖状又は分岐状のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基等の置換アミノ基も含まれる。
- [0044] これらアルキル基、アルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、及びアミノ基の各基は、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよい。該「置換基」としては、特に限定はなく、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、アミノアルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルボキシル基、カルボキシアルキル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。該置換基は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個有していてもよい。
- [0045] 本明細書において、「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子である。
- [0046] 本明細書において、「アミノアルキル基」としては、特に限定はなく、例えば、アミノメチル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基等のアミノアルキル基等が挙げられる。
- [0047] 本明細書において、「アルコキシカルボニル基」としては、特に限定はなく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

- [0048] 本明細書において、「アシル基」としては、特に限定はなく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基等の炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキルカルボニル基が挙げられる。
- [0049] 本明細書において、「アシルオキシ基」としては、特に限定はなく、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基等が挙げられる。
- [0050] 本明細書において、「アミド基」としては、特に限定はなく、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基等のカルボン酸アミド基；チオアセトアミド基、チオベンズアミド基等のチオアミド基；*N*-メチルアセトアミド基、*N*-ベンジルアセトアミド基等の*N*-置換アミド基；等が挙げられる。
- [0051] 本明細書において、「カルボキシアルキル基」としては、特に限定はなく、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシ-*n*-プロピル基、カルボキシ-*n*-ブチル基、カルボキシ-*n*-ペンチル基、カルボキシ-*n*-ヘキシル基等のカルボキシアルキル基（好ましくはカルボキシ基を有する炭素数1～6のアルキル基）が挙げられる。
- [0052] 本明細書において、「ヒドロキシアルキル基」としては、特に限定はなく、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシ-*n*-プロピル基、ヒドロキシ-*n*-ブチル基等のヒドロキシアルキル基（好ましくはヒドロキシ基を有する炭素数1～6のアルキル基）が挙げられる。
- [0053] 本明細書において、「アルコキシ基」としては、特に限定はなく、例えば、直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基の炭素数1～6（特に炭素数1～4）の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基；シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等の炭素数3～8（特に炭素数3～6）の環状アルコキシ基等が挙げられる。

- [0054] 本明細書において、「アリーールオキシ基」としては、特に限定はなく、例えば、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。
- [0055] 一般式（１）で表されるテトラジン化合物の「塩」としては、特に限定はなく、あらゆる種類の塩が含まれる。このような塩としては、例えば、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の無機酸塩；酢酸塩、メタンスルホン酸塩等の有機酸塩；ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；ジメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム等のアンモニウム塩等が挙げられる。
- [0056] これらテトラジン化合物（１）の中でも、好ましい化合物は、 X^1 及び X^2 が、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリーール基、又は置換基を有していてもよい複素環基である化合物である。
- [0057] より好ましいテトラジン化合物（１）は、 X^1 及び X^2 が、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリーール基、又は置換基を有していてもよい複素環基である化合物である。
- [0058] さらに好ましいテトラジン化合物（１）は、 X^1 及び X^2 が、同一又は異なって、置換基を有していてもよい２－ピリジル基、置換基を有していてもよい３－ピリジル基である化合物が特に好ましい。
- [0059] 具体的に、テトラジン化合物（１）としては、例えば、
- １，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ビス（２－ピリジル）－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ビス（３－ピリジル）－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ビス（４－ピリジル）－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ジフェニル－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ジベンジル－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ビス（２－フラニル）－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３－メチル－６－（３－ピリジル）－１，２，４，５－テトラジン、
 - ３，６－ビス（３，５－ジメチル－１－ピラゾリル）－１，２，４，５－テ

トラジン、3, 6-ビス(2-チエニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、
3-メチル-6-(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、
3, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、
3, 6-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、
3, 6-ビス(2-ピリミジニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、
3, 6-ビス(2-ピラジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン等が挙げられる。

[0060] 中でも、好ましいテトラジン化合物(1)は、3, 6-ビス(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ビス(3-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ビス(2-フラニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3-メチル-6-(3-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、及び3-メチル-6-(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジンであり、さらに好ましいテトラジン化合物(1)は、3, 6-ビス(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、及び3, 6-ビス(3-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジンである。

[0061] テトラジン化合物(1)をゴム成分に添加することで、ゴム組成物に高反発性を付与することができる。このようなテトラジン化合物(1)を含むゴム組成物から作製(製造)されたゴルフボールは、高硬度及び高強度にでき、かつエネルギーロスが低減され、その結果、高耐久性及び高反発性能を発現する。

[0062] 変性ポリマー

ゴム成分にテトラジン化合物(1)を処理することによって、変性ポリマーが作製される。これはゴム成分中のジエン系ゴムの二重結合とテトラジン化合物(1)との間で逆電子要請型A z a - D i e l s - A l d e r反応が進行することによる。

[0063] また、ゴム成分にエポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基等の置換基を有する変性ジエン系ゴムを用いた場合には、テトラジン化合物(1)の作用で、さらに変性したポリマーを製造することができる。

- [0064] 変性ポリマーの具体的な作製方法としては、該ゴム成分とテトラジン化合物（１）とを加熱条件下で混練する。
- [0065] テトラジン化合物（１）の配合量としては、特に制限はなく、例えば、ゴム成分１００質量部に対して、通常０．１～１０質量部であり、好ましくは０．２５～５質量部であり、より好ましくは０．５～２質量部となるよう適宜調整して用いればよい。
- [0066] 加熱温度としては、特に制限はなく、例えば、ゴム組成物の温度の上限が、８０～１９０℃であることが好ましく、９０～１６０℃であることがより好ましく、１００～１５０℃であることがさらに好ましい。
- [0067] 混合時間又は混練時間としては、特に制限はなく、例えば、１０秒間から２０分間であることが好ましく、３０秒間から１０分間であることがより好ましく、６０秒間から７分間であることがさらに好ましい。
- [0068] ゴム成分が液状（液体）である場合は、該ゴム成分の溶液又は乳液（懸濁液）と、テトラジン化合物（１）とを加熱条件下で混合する方法（液状混合方法）等が挙げられる。
- [0069] この場合のテトラジン化合物（１）の配合量は上記と同様とすればよく、ゴム成分１００質量部に対して、通常０．１～１０質量部であり、好ましくは０．２５～５質量部であり、より好ましくは０．５～２質量部となるよう適宜調整して用いればよい。
- [0070] 加熱温度としては、特に制限はなく、液状ゴム組成物の温度の上限が、８０～１９０℃であることが好ましく、９０～１６０℃であることがより好ましく、１００～１５０℃であることがさらに好ましい。
- [0071] 混合時間又は混練時間としては、特に制限はなく、例えば、１０秒間から６０分間であることが好ましく、３０秒間から４０分間であることがより好ましく、６０秒間から３０分間であることがさらに好ましい。
- [0072] 混合反応後は、例えば、減圧下において、混合物中の溶剤を飛ばし（取り除き）、固形のゴム組成物を回収することができる。
- [0073] 得られた変性ポリマーは、架橋剤及び共架橋剤等を配合して、本発明のゴ

ム組成物とすることができ、必要に応じて適宜、無機充填材を配合することができる。

[0074] 架橋剤

本発明のゴム組成物には、ゴルフボール用のゴム組成物に使用される公知の架橋剤が配合される。このような架橋剤の中でも有機過酸化物が好ましく用いられる。有機過酸化物は、熱により分解してラジカルを生じ、共架橋剤とゴム成分との間の架橋度を高めることで反発性を向上させることができる。

[0075] 有機過酸化物の具体例としては、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、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキサイド等を挙げることができる。有機過酸化物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0076] 共架橋剤

本発明のゴム組成物には、共架橋剤が配合される。

[0077] 共架橋剤は、それ自身も架橋すると共に、ゴム分子とも反応して架橋し全体を高分子化する働きを有する。

[0078] 共架橋剤としては、ゴム工業界において、通常使用される共架橋剤である限り、特に制限はなく公知のものを広く使用することができる。このような共架橋剤として、例えば、 α , β -不飽和カルボン酸の1価又は2価の金属塩を挙げることができ、より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、チグリン酸、ケイヒ酸、アコニット酸等の金属塩が挙げられる。金属塩の具体例としてはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；亜鉛塩等その他金属塩が挙げられる。これら α , β -不飽和カルボン酸の金属塩の中でもアクリル酸亜鉛、及びメタクリル酸亜鉛を好適に使用することができる。なお、こ

これらの共架橋剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0079] ゴム組成物に α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩を含有させるには、 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩自体をゴム成分等と混合すればよい。或いは、金属酸化物又は金属水酸化物等を練り込んだゴム組成物に、更に α 、 β -不飽和カルボン酸を添加して練り込むことによって、ゴム組成物中で α 、 β -不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて金属塩を生成させてもよい。また、2価の金属塩の場合、完全中和型及び一部中和型のものでもよい。

[0080] 無機充填材

無機充填材としては、ゴム工業界において、通常使用される無機化合物である限り、特に制限はない。使用できる無機化合物としては、例えば、シリカ； γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)；ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$\text{Al}(\text{OH})_3$]；炭酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$]、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタパルジャイト ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム ($\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、硫酸バリウム (BaSO_4)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウ

ム $[Zr(CO_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。これらの無機充填材は、ゴム成分との親和性を向上させるために、該無機充填材の表面が有機処理されていてもよい。

[0081] これら無機充填材の中でも、ゴムに強度を付与する観点から、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカが好ましく、より好ましくは酸化亜鉛である。

[0082] これら無機充填材は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0083] 無機充填材の配合量としては、ゴム成分 100 質量部に対して、通常 5～130 質量部であり、好ましくは 7.5～50 質量部であり、より好ましくは 10～40 質量部である。

[0084] その他の配合剤

本発明のゴム組成物には、上記テトラジン化合物（１）、架橋剤、共架橋剤、及び無機充填材以外にも、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、ステアリン酸等の滑剤、硫黄、軟化剤、加工助剤、ワックス、樹脂、発泡剤、オイル、加硫促進剤、加硫遅延剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を使用することができる。

[0085] また、硬度及び反発性を調整する観点から、本発明のゴム組成物に有機硫黄化合物を配合することができる。このような有機硫黄化合物としては、例えばチオフェノール、チオナフトール、ハロゲン化チオフェノール又はそれらの金属塩が挙げられ、より具体的にはペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、ペンタブロモチオフェノール、パラクロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール等の亜鉛塩、硫黄数が 2～4 のジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジベンゾイルポリスルフィド、ジベンゾチアゾイルポリスルフィド、ジチオベンゾイルポリスルフィド等が挙げられる。これら有機硫黄化合物は、一種単独で又は二種以上

を組み合わせる用いることができる。

[0086] ゴム組成物の製造方法

本発明のゴム組成物の製造方法としては、特に制限されず、従来より公知の方法により製造することができ、例えば、ゴム成分、テトラジン化合物（１）、架橋剤、及び共架橋剤を含む原料成分を混練する工程（Ａ）を含む方法が挙げられる。

[0087] また、工程（Ａ）における別の混練方法としては、ゴム成分とテトラジン化合物（１）とを混練する工程（Ａ－１）、並びに工程（Ａ－１）で得られた混合物（変性ポリマー）と架橋剤、及び共架橋剤、並びに、必要に応じて、無機充填材、及びその他の配合成分を含む原料成分とを混練する工程（Ａ－２）を含む二段階の混練方法を挙げることができる。

[0088] 工程（Ａ）において、ゴム成分（ジエン系ゴム）の二重結合部とテトラジン化合物（１）とが反応し、変性ポリマーを形成し、共架橋剤及び無機充填材が好適に分散された混合物を得ることができる。

[0089] 本発明におけるゴム組成物は、バンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー、ニーダー、二軸押出機等を用いて混合又は混練される。

[0090] ２．ゴルフボールコア

ゴルフボールコアは、前記ゴム組成物を用いて、金型内で加硫成形する等の公知の方法を用いることにより得ることができる。この際に加硫条件は特に限定されず、通常は１００～２４０℃で１０～６０分間行われ、好ましくは１３０～２００℃で１０～４０分間行われる。

[0091] ゴルフボールコアの比重は、０．９～１．５であることが好ましく、１．０～１．３であることがより好ましい。

[0092] また、ゴルフボールコアの硬度は、ＪＩＳ－Ｄ硬度（ＪＩＳ Ｋ６２５３）に準じて、３５～６０であることが好ましく、４０～５０であることがより好ましい。

[0093] ゴルフボールコアの直径は、ソリッドゴルフボールの態様（ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等）に応じて、適宜設定すればよい。

。

[0094] 3. ゴルフボール

本発明のゴルフボールは、テトラジン化合物（１）又は変性ポリマーを含むゴム組成物を用いて作製されたソリッドゴルフボールであり、種々のゴルフボール態様をとることができる。

[0095] ソリッドゴルフボールの用途としては、特に制限はなく、例えば、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、マルチピースソリッドゴルフボール等が挙げられる。本発明のゴルフボールは、これらの用途に好適に使用することができる。

[0096] 本発明のゴルフボールは、本発明のゴム組成物を、公知の加硫又は硬化させる方法により製造することができる。例えば、本発明のゴム組成物を、金型を用いて加熱加圧成型する方法によりワンピースゴルフボールとすることができる。加硫条件は、通常１００～２４０℃で１０～６０分間行われ、好ましくは１３０～２００℃で１０～４０分間とすればよい。

[0097] 本発明のマルチピースゴルフボールは、本発明のゴム組成物から作成された前記ゴルフボールコア上に熱可塑性樹脂を主とするカバー樹脂、中間層等を被覆することで製造することができる。カバー樹脂、中間層等の被覆方法は、一般に公知の方法を用いて行うことができ、特に限定されない。例えば、被覆用の組成物を成形して得た半球殻状物２枚で当該コアを覆い、加熱加圧成形する方法、又は被覆用組成物を直接当該コアに射出して成型する方法を挙げることができる。

[0098] 得られるゴルフボールには、ディンプルを形成し、必要に応じてペイント仕上げ、ロゴ等の印字を施してもよい。

[0099] 本発明のゴルフボールの形状、構造、大きさ及び材質としては、特に制限はなく、ゴルフ規定に応じて適宜選択することができる。

[0100] 本発明によれば、ゴルフボールの強度及び硬度が改善され、エネルギーロス小さくすることができることから、高反発性及び耐久性を有するゴルフボールを提供することができる。

実施例

[0101] 以下、製造例及び実施例を示して、本発明について具体的に説明する。ただし、実施例はあくまで一例であって、本発明は、実施例に限定されない。

[0102] 加硫物の物性

硬度

J I S - K 6 2 5 3 に規定されている測定法に従ってタイプDデュロメーターを用いて室温で測定した。テトラジン化合物を添加しない以外は、各実施例と同じ配合内容及び同じ製法でゴム組成物（リファレンス）をそれぞれ作製し、その硬度の逆数をそれぞれ100とした。下記式に基づいて、硬度の指数を算出した。また、それぞれのリファレンスの加硫ゴム組成物の硬度は100とする。

式：硬度指数＝{（テトラジン化合物（1）を添加していないゴム組成物の硬度）／（本発明のゴム組成物の硬度）} × 100

[0103] 引張強度

A S T M - D 4 1 2 に準拠して、破断時の引張強さを測定した。数値が大きいほど引張強度が高いことを示す。比較するために、テトラジン化合物を添加しない以外は、各実施例と同じ配合内容及び同じ製法でゴム組成物（リファレンス）をそれぞれ作製し、その引張強度の逆数をそれぞれ100とした。下記式に基づいて、引張強度の指数を算出した。また、それぞれのリファレンスの加硫ゴム組成物の引張強度は100とする。

式：引張強度指数＝{（テトラジン化合物（1）を添加していないゴム組成物の引張強度）／（本発明のゴム組成物の引張強度）} × 100

[0104] 損失係数（tan δ 指数）

下記実施例1及び2のゴム組成物について、粘弾性測定装置（Metravib社製）を使用し、温度40℃、動歪5%、周波数15Hzでtan δを測定した。比較するために、テトラジン化合物を添加しない以外は、各実施例と同じ配合内容及び同じ製法でゴム組成物（リファレンス）をそれぞれ作製し、そのtan δの逆数をそれぞれ100とした。下記式に基づいて、損失係数

の指数を算出した。なお、損失係数の指数の値が大きい程、低エネルギーロスであり、反発性が大きいことを示す。また、それぞれのリファレンスの加硫ゴム組成物の損失係数は100とする。

式：損失係数指数＝{(テトラジン化合物(1)を添加していないゴム組成物の $\tan \delta$)/(本発明のゴム組成物の $\tan \delta$)} $\times 100$

[0105] 製造例1：変性ポリマーの混練製造

表1に記載の各ゴム成分及びテトラジン化合物をその割合(質量部)で、バンバリーミキサーを用いて混練した。混合物の温度が130～150℃に達した時点から、その温度を維持するように調整しながら約2分間混練し、その後ロールミルで冷却して変性ポリマーを製造した。

[0106] [表1]

	製造例
	1
BR*1	100
化合物(1a)*5	1

[0107] [表中の記号の説明]

実施例(表中)において使用する原料を以下に示す。

*1： ブタジエンゴム(BR)、JSR社製、商品名「BR01」

*2： 酸化亜鉛、Dalian Zinc Oxide Co., Ltd.製

*3： アクリル酸亜鉛、旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「アクリル酸亜鉛」

*4： ジクミルパーオキシド、LANXESS社製、商品名「DCP」

*5： テトラジン化合物(1a)：3,6-ビス(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジン、東京化成工業株式会社製

*6： 製造例1で製造した変性BR

[0108] 実施例1及び2

下記表2に示す配合のゴム組成物を調製した後、160℃で20分間の条件で加硫を行った。

[0109] [表2]

配合内容（質量部）	実施例	
	1	2
変性 BR*6	100	100
酸化亜鉛*2		20
アクリル酸亜鉛*3	30	30
DCP*4	1	1
硬度（指数）	108	106
引張強度（指数）	198	160
損失係数（指数）	118	105

[0110] いずれの実施例のゴム組成物もテトラジン化合物を添加しない比較用のゴム組成物に対して高硬度、高引張強度及び高反発性を示した。

産業上の利用可能性

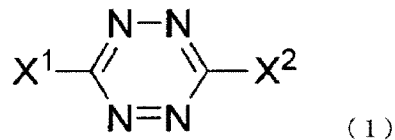
[0111] 本発明のゴム組成物を用いれば、反発性の高いゴルフボールを製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] ゴム成分、下記一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩、架橋剤、及び共架橋剤を含有するゴム組成物。

一般式（１）：

[化1]



[式中、X¹及びX²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アラルキルチオ基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、複素環基、又はアミノ基を示す。これらの各基は、それぞれ１個以上の置換基を有してもよい。]

[請求項2] テトラジン化合物が、一般式（１）においてX¹及びX²が複素環基を示すテトラジン化合物である請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項3] ゴム成分に一般式（１）で表されるテトラジン化合物又はその塩を処理して得られる変性ポリマー、架橋剤、及び共架橋剤を含むゴム組成物。

[請求項4] 更に無機充填材を含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載のゴム組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて作製されたゴルフボール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L21/00 (2006.01)i, A63B37/00 (2006.01)i, C08K5/3477 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, A63B37/00-47/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-047439 A (DAINICHI-NIPPON CABLES, LTD.) 08 May 1974, claim 1, p. 2, upper right column, lines 3-8, p. 2, lower left column, lines 9-18, p. 2, lower right column, line 12 to p. 3, upper left column, line 19, p. 3, lower right column, line 9 from the bottom to p. 4, upper left column, p. 5, upper left column, lines 5-6, p. 5, upper left column, lines 10-12, examples 1, 7-8 (Family: none)	1, 4 2-3, 5
A	JP 06-079018 A (ASICS CORP.) 22 March 1994, entire text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 March 2018 (06.03.2018)

Date of mailing of the international search report
20 March 2018 (20.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045849

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-086816 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 28 March 2000, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-353233 A (KASCO CORP.) 25 December 2001, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2015-093928 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 18 May 2015, entire text (Family: none)	1-5
P A	WO 2017/057758 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 06 April 2017, entire text & JP 2017-179376 A	1-5
E A	JP 2018-029879 A (DUNLOP SPORTS CO., LTD.) 01 March 2018, entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, A63B37/00(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, A63B37/00-47/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 49-047439 A（大日本電線株式会社）1974.05.08, [請求項1]、第2頁右上欄第3～8行目、第2頁左下欄第9～18行目、第2頁右下欄第12行目～第3頁左上欄第19行目、第3頁右下欄下から第9行目～第4頁左上欄、第5頁左上欄第5～6行目、第5頁左上欄第10～12行目、実施例1、7～8（ファミリーなし）	1、4 2-3、5
A	JP 06-079018 A（株式会社アシックス）1994.03.22, 全文（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.03.2018

国際調査報告の発送日

20.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 明子

4 J

5813

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-086816 A (横浜ゴム株式会社) 2000.03.28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2001-353233 A (キャスコ株式会社) 2001.12.25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2015-093928 A (東洋ゴム工業株式会社) 2015.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
P A	WO 2017/057758 A1 (大塚化学株式会社) 2017.04.06, 全文 & JP 2017-179376 A	1 - 5
E A	JP 2018-029879 A (ダンロップスポーツ株式会社) 2018.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5