(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
2025年6月19日(19.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/127084 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/043903

(22) 国際出願日： 2024年12月11日(11.12.2024)

(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 2023-212526 2023年12月15日(15.12.2023) JP

(71) 出願人：旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 (JP).

(72) 発明者：市野 洋之 (**ICHINO Hiroyuki**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 (JP). 田中 雄大(**TANAKA Yudai**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 (JP).

(74) 代理人：杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**)；〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR USING POLYPHENYLENE ETHER

(54) 発明の名称： ゴム組成物及びポリフェニレンエーテルの使用方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to obtain a rubber composition that is excellent in processability, low fuel consumption, wet grip properties, and ice grip properties and has a good balance of these properties at a high level. To achieve the above, the present invention is characterized by comprising a diene elastomer and a polyphenylene ether having a glass transition temperature measured through differential scanning calorimetry (DSC) of -100 ° C to less than 0°C.

(57) 要約：加工性、低燃費性、ウェットグリップ性、及びアイスグリップ性に優れ、かつ前記各特性バランスが、高度なレベルで良好な、ゴム組成物を得ることを目的とする。 上記目的を達成するべく、本発明は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によるガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルと、ジエン系エラストマーと、を含むことを特徴とする。

WO 2025/127084 A1

明　細　書

発明の名称 ： ゴム組成物及びポリフェニレンエーテルの使用方法

技術分野

[0001]　本発明は、ゴム組成物及びポリフェニレンエーテルの使用方法に関する。

背景技術

[0002]　ゴム組成物は、従来から、自動車部材、タイヤ部材、パッキン、ガスケット、シーリング材、防振ゴム、免振ゴム、制振材、靴用アウトソール、靴用ミッドソール等の、工業用部品の分野で幅広く利用されている。

タイヤ部材としてのタイヤトレッドは、転がり抵抗の低減（低燃費性）や、湿潤路面での操縦安定性（ウェットグリップ性）の向上がより高いレベルで要求されている。しかしながら、一般的に、低燃費性とウェットグリップ性とは、二律背反の関係にあり、両立させることは容易ではない。

[0003]　さらには、冬用タイヤにおいては、低温時や氷雪路面での操縦安定性（アイスグリップ性）等も要求される。アイスグリップ性を向上させるには、タイヤを構成するゴムと氷雪との接触面積を大きくすることが有効であることから、タイヤ用のゴムには高い柔軟性が求められている。柔軟性を付与する方法として、石油系オイル等の軟化剤が用いられている。しかしながら、オイルの添加によってブリードアウトが生じてしまい、アイスグリップ性が低下するという経年劣化が問題となっている。そこで、オイルに代わる添加剤が提案されている。

例えば引用文献１には、ゴム成分及びファルネセン樹脂を特定の割合で含有するゴム組成物が開示されており、アイスグリップ性能及び耐摩耗性等が良好で、硬度変化等が少ないことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－２１８６３１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１では、タイヤのグリップ性に改善がみられるものの十分ではなく、また、低燃費性に関しては記載がなされておらず、特性バランスに優れたゴム組成物を得る、という観点においては、さらなる改良が望まれていた。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性及びアイスグリップ性が高度なレベルで両立された、ゴム組成物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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、特定のガラス転移温度を有するポリフェニレンエーテルを含有するゴム組成物が、上述した従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の通りである。

〔１〕示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテル（Ａ）と、

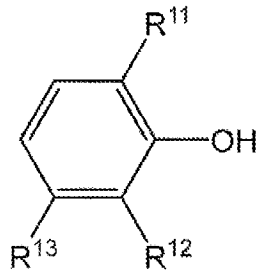
ジエン系エラストマー（Ｂ）と、

を含むことを特徴とする、ゴム組成物。

〔２〕前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）が、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、下記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、を含み、

下記式（１）及び下記式（２）の繰り返し単位の合計１００ｍｏｌ％に対して、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が３１ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％であり、下記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が０ｍｏｌ％超６９ｍｏｌ％以下であることを特徴とする、〔１〕に記載のゴム組成物。

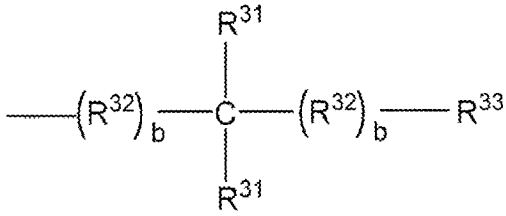
[化1]



・・・式（１）

（式（１）中、Ｒ^{13}は、置換されていてもよい炭素数１５の飽和又は不飽和炭化水素基、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基及び下記式（３）で表される置換基のうちのいずれかである。

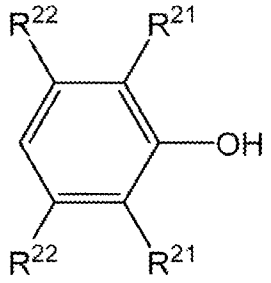
[化2]



・・・式（３）

（式（３）中、Ｒ^{31}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８の直鎖アルキル基を形成するか、又は、２つのＲ^{31}に含まれる原子が互いに結合して炭素数１～８の環状アルキル基を形成しており、Ｒ^{32}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキレン基であり、ｂは各々独立して、０又は１であり、Ｒ^{33}は、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基、又は置換されていてもよいフェニル基である。））

[化3]



・・・式（２）

（式（２）中、Ｒ^{21}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～６の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基又はハロゲン原子であり、Ｒ^{22}は、各々独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基又はハロゲン原子である。）

〔３〕前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の８０℃における粘度が１００万ｃＰ未満であることを特徴とする、〔１〕又は〔２〕に記載のゴム組成物。

〔４〕前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量が５５００未満であることを特徴とする、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔５〕前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）がバイオマス由来モノマーを含有することを特徴とする、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔６〕前記バイオマス由来モノマーがＣＮＳＬであることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔７〕前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対し、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）を０．０１～６５質量部含有することを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔８〕前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対し、シリカを１０～１１５質量部含有することを特徴とする、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔９〕示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルをタイヤ用組成物の原

料として用いることを特徴とする、ポリフェニレンエーテルの使用方法。

〔１０〕加硫ゴムを製造する方法であって、

ジエン系エラストマー（Ｂ）と、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテル（Ａ）と、を混合しゴム組成物を得る工程と、

前記ゴム組成物を加硫する工程と、を含み、

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、不飽和炭化水素基を側鎖に有し、

前記ジエン系エラストマー（Ｂ）と前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）が架橋反応することを特徴とする、加硫ゴムの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性及びアイスグリップ性が、高度なレベルで両立したゴム組成物が得られる。

また、本発明によれば、ポリフェニレンエーテルの新たな使用方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。

以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は、この本実施形態にのみ限定されるものではなく、本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0011] ＜ゴム組成物＞

本実施形態のゴム組成物は、ポリフェニレンエーテル（Ａ）と、ジエン系エラストマー（Ｂ）と、を含有する。

[0012] （（Ａ）ポリフェニレンエーテル）

本実施形態のゴム組成物は、ポリフェニレンエーテルを含み、該ポリフェニレンエーテルは、ＤＳＣによるガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルである。

[0013] 前記ポリフェニレンエーテルのＤＳＣによるガラス転移温度は、－１００

℃以上であることを要し、－８０℃以上であることが好ましく、－５０℃以上であることがより好ましい。前記ポリフェニレンエーテルのＤＳＣによるガラス転移温度が－１００℃以上であれば得られるゴム組成物の前記各特性バランスが、高度なレベルで良好になる。

[0014] また、前記ポリフェニレンエーテルのＤＳＣによるガラス転移温度は、０℃未満であることを要し、－５℃未満であることが好ましく、－１０℃未満であることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度０℃未満であれば、得られるゴム組成物のウェットグリップ性及びアイスグリップ性に優れる。

前記ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度が上記範囲であれば、ジエン系エラストマーとの相溶性が高くなり、得られるゴム組成物の上記効果が発現されるものと推測される。

また、前記ポリフェニレンエーテルとジエン系エラストマーとの相溶性は、本実施形態のゴム組成物のｔａｎδの高さから推測される。相溶性が良いと、本実施形態のゴム組成物のｔａｎδの高さは、前記ポリフェニレンエーテルが未添加のゴム組成物のｔａｎδの高さと比較し、大幅に低下することがない。

また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、１種類単独で用いてもよいし、２種類以上併用して用いてもよい。

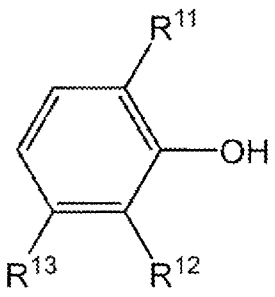
[0015] なお、前記ＤＳＣによるガラス転移温度を調整する方法としては、例えば、高分子鎖間の相互作用を弱め、高分子鎖が動き易くする分子設計を行うことでガラス転移温度を下げることが可能である。特に限定はされないが、例えば、長鎖アルキル基を有する繰り返し単位をポリフェニレンエーテルに導入すればガラス転移温度を下げることが可能である。また、長鎖アルキル基を有する繰り返し単位の導入比率や、長鎖アルキル基の鎖長を適宜調整することによりＤＳＣによるガラス転移温度を調整することが可能である。

[0016] また、示差走査熱量を測定するための測定装置については、特に限定はされず、市販のものを用いることができる。例えば、前記示差走査熱量測定装

置として、ティー・エイ・インスツルメント社製「ＤＳＣ２５０」を用いることができる。

[0017] また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、ゴム組成物との加硫反応性が向上する観点から、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含むことが好ましい。下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含むポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルの反応点が、分子主鎖から外側に飛び出した側鎖上に複数存在するため、立体障害が少なく、分子同士の衝突頻度が高くなるため、反応性が高い。加硫反応性が向上することで、加硫速度を大きくすることができ、リトレッド時の加硫接着性が改善され、さらには、ゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性、引張強度、引張伸びが優れる傾向にある。

[0018] [化4]

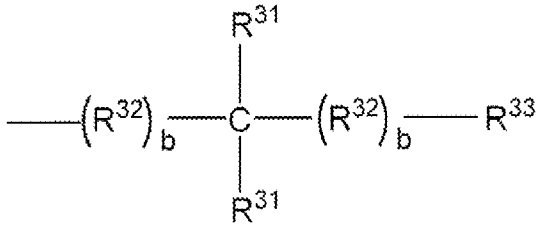


・・・式（１）

上記式（１）では、Ｒ^{13}は、置換されていてもよい炭素数１５の飽和又は不飽和炭化水素基、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基、及び、式（３）で表される置換基からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0019] 好ましいＲ^{11}及びＲ^{12}としては、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、及び、式（３）で表される置換基の中から選択される少なくとも一つである。さらに好ましくは、Ｒ^{11}が式（３）で表される置換基である。特に好ましくは、Ｒ^{11}が式（３）で表される置換基であり、且つ、Ｒ^{12}が水素原子である。

[化5]



・・・式（３）

（式（３）中、R^{31}は各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８の直鎖アルキル基であるか、又は２つのR^{31}がそれらに含まれる原子が互いに結合して炭素数１～８の環状アルキル基を形成しており、R^{32}は各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキレン基であり、ｂは各々独立して、０又は１であり、R^{33}は、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基、又は置換されていてもよいフェニル基である。）

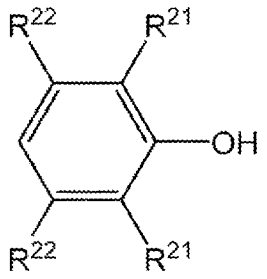
[0020] さらに、上記式（３）で表される置換基としては、好ましくは、２級及び／又は３級炭素を含む基であり、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基、２，２－ジメチルプロピル基、シクロヘキシル基、及び、これらの基における末端の炭化水素基の水素がフェニル基で置換された基等が挙げられる。上記式（３）で表される置換基として、より好ましくは、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基であり、さらに好ましくは、ｔｅｒｔ－ブチル基である。また、これらに含まれる原子が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0021] そして、本実施形態のゴム組成物では、上記式（１）中、R^{11}がｔ－ブチル基であり、且つ、R^{12}が水素原子である態様が好ましい。

[0022] なお、上記式（１）では、R^{13}は、置換されていてもよい炭素数１５の飽和又は不飽和炭化水素基であり、好ましくは、R^{13}が$C_{15}H_{31-2n}$（ｎは各々独立して０～３の整数である）で表される。

[0023] また、得られるゴム組成物の耐熱性の観点から、前記ポリフェニレンエーテルは、式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位に加え、式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含んでもよい。

[化6]



・・・式（２）

（式（２）中、Ｒ^{21}は各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～６の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基、又はハロゲン原子であり、Ｒ^{22}は各々独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基、又はハロゲン原子である。）

[0024] また、上記式（２）では、Ｒ^{21}は、各々独立して、炭素数１～６の飽和炭化水素基又は炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、メチル基又はフェニル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。加えて、上記式（２）中、２つのＲ^{21}は、共に同じ構造であることが好ましい。

[0025] さらに、上記式（２）中、Ｒ^{22}は、各々独立して、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは水素原子又はメチル基である。上記式（２）中、２つのＲ^{22}は、同一でも異なっていてもよい。

好ましい態様としては、２つのＲ^{22}がいずれも水素原子である態様や、一方が水素原子で且つ他方が炭素数１～６の炭化水素基（より好ましくはメチル基）である態様が挙げられる。

[0026] なお、本実施形態においては、ポリフェニレンエーテルをＮＭＲ、質量分析等の手法で解析することによりその構造を同定できる。

前記ポリフェニレンエーテルの構造を同定する具体的方法としては、フラグメンテーションを起こしにくいことが知られている電界脱離質量分析法（

ＦＤ－ＭＳ）を実施し、検出されるイオンの間隔により繰り返しユニットを推定することが可能である。さらに電子イオン化法（ＥＩ）でフラグメントイオンのピーク解析やＮＭＲによる構造解析と組み合わせることでポリフェニレンエーテルの構造を推定する方法が挙げられる。また、例えば^{1}Ｈ　ＮＭＲ等の解析手法を用いて求めることができる。

[0027] また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対して、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が３１ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％以下であり、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が０ｍｏｌ％超６９ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

さらに、得られるゴム組成物の加工性、低燃費性、ウェットグリップ性、及びアイスグリップ性を高めつつ、前記各特性バランスの観点から、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が、４０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、より好ましくは５０ｍｏｌ％以上であり、さらに好ましくは６０ｍｏｌ％以上である。一方、上記式（１）の含有比率の上限に関しては、制限はない。

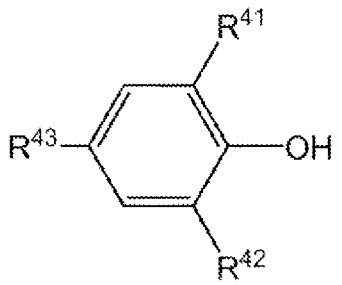
[0028] また、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有量は用途に応じ適宜選択することが可能である。例えば、耐熱性を向上させたい場合には、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位は多い方が好ましい。

本実施形態のポリフェニレンエーテル１００ｍｏｌ％に対して、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位との合計モル比率は、８０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0029] 上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位のモル比率、及び、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位のモル比率は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ等の解析手法を用いて求めることができ、より具体的には後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0030] また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、下記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含んでいてもよい。この場合、ゴム組成物のＴｇを下げることができるため、ウェットグリップ性や、アイスグリップ性をより向上させることができる。

[0031] [化7]



・・・式（４）

上記式（４）中、R^{41}、R^{42}、R^{43}は、各々独立して、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基、及び置換されていてもよい窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選択される１つ以上の原子を有する炭素数７～２５の有機基であり、R^{41}、R^{42}、R^{43}のうち１つ以上が、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選択される１つ以上の原子を有する炭素数７～２５の有機基である。

[0032] また、上記式（４）中、R^{41}、R^{42}、R^{43}のうち１つ以上が、硫黄原子を有する炭素数８～２０の有機基であることが好ましく、硫黄原子を有する炭素数９～１５の有機基であることがさらに好ましい。

[0033] さらに、上記式（４）のフェノールとしては、具体的には、４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、４，６－ビス（ドデシルチオメ

チル）－ｏ－クレゾールであることが好ましい。

[0034] また、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位に加え、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含んでもよい。

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対して、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が７～５０ｍｏｌ％であり、上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が５０～９３ｍｏｌ％であることが好ましい。

[0035] 得られるゴム組成物の加工性の観点から、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位と上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率は、７ｍｏｌ％以上であることが好ましく、より好ましくは１０ｍｏｌ％以上であり、さらに好ましくは１５ｍｏｌ％以上である。

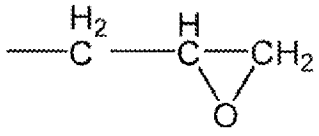
[0036] また、得られるゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性、及びアイスグリップ性の観点から、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位と上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率は、５０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、より好ましくは３０ｍｏｌ％以下であり、さらに好ましくは２０ｍｏｌ％以下である。

[0037] 本実施形態のポリフェニレンエーテル１００ｍｏｌ％に対して、上記式（４）のフェノールから誘導された繰り返し単位と上記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位との合計モル比率は、８０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0038] 本実施形態におけるポリフェニレンエーテルは、下記式（１０）の部分構

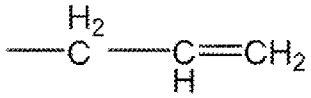
造、下記式（１１）の部分構造、下記式（１２）の部分構造、及び下記式（１３）の部分構造からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を有してもよい。

[化8]



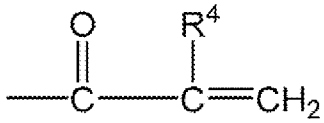
・・・（１０）

[化9]



・・・（１１）

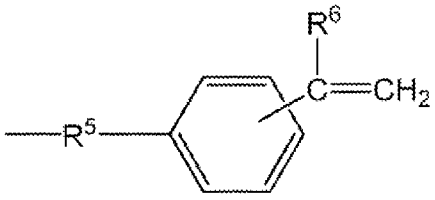
[化10]



・・・（１２）

（式（１２）中、R^4は、水素原子又は炭素数１～１０の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であり、上記飽和若しくは不飽和の炭化水素はR^4の合計炭素数が１～１０個となる範囲内で置換基を有していてもよい。）

[化11]



・・・（１３）

（式（１３）中、R^5は、炭素数１～１０の飽和又は不飽和の２価の炭化水素基であり、上記飽和又は不飽和の２価の炭化水素はR^5の合計炭素数が１～１０個となる範囲内で置換基を有していてもよく、R^6は、水素原子又は炭素数

１～１０の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であり、該飽和又は不飽和の炭化水素はR^6の合計炭素数が１～１０となる範囲内で置換基を有していてもよい。）

[0039] なお、上記式（１０）の部分構造、上記式（１１）の部分構造、上記式（１２）の部分構造、上記式（１３）の部分構造からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造は、後述の変性工程により導入されてよく、ポリフェニレンエーテルに含まれる水酸基の酸素原子と直接結合してよい。

[0040]（粘度）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の８０℃における粘度は、得られるゴム組成物の加工性の観点から、１００万ｃＰ未満であることが好ましく、５０万ｃＰ未満であることがより好ましく、３０万ｃＰ未満であることがさらにより好ましい。

前記粘度を上記範囲に調整することで、ゴム組成物を作成する際の混錬時にポリフェニレンエーテルが溶融し、後述するゴム組成物に含有するフィラーとの相溶性を良化することができ、ゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性、引張強度、引張伸びが優れる傾向にある。前記粘度の調整手段は特に限定されないが、例えば前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の分子量や前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）中の繰り返し単位の含有比率によって調整することができる。

[0041]（分子量）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量（Ｍｎ）は、得られるゴム組成物の加工性の観点から、５５００未満であることが好ましく、５０００未満であることがより好ましく、４５００未満であることがさらにより好ましい。

ゴム組成物を作成する際の混錬時にポリフェニレンエーテルが溶融することで、後述するゴム組成物に含有するフィラーとの相溶性を良化することができ、ゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性、引張強度、引張伸びが優れる傾向にある。

[0042]（還元粘度）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の３０℃において０．５ｇ／ｄＬの濃度のクロロホルム溶液でウベローデ型粘度管を用いて測定された還元粘度（ηｓｐ／ｃ）は、得られるゴム組成物の加工性の観点から、０．０３～０．９０ｄＬ／ｇであることが好ましく、より好ましくは０．０５～０．６０ｄＬ／ｇである。

ゴム組成物を作成する際の混錬時にポリフェニレンエーテルが溶融することで、後述するゴム組成物に含有するフィラーとの相溶性を良化することができ、ゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性、引張強度、引張伸びが優れる傾向にある。

[0043]（ポリフェニレンエーテルの製造方法）

本実施形態のポリフェニレンエーテル（Ａ）は、例えば、上記式（１）のフェノールを含む一価の原料フェノールの酸化重合を行う工程を少なくとも含む方法により得られる。また、上記酸化重合を行う工程は、上記式（１）のフェノール及び上記式（２）のフェノールを含む原料フェノールを酸化重合する工程であることが好ましい。

[0044] 上記式（１）のフェノールとしては、３－ペンタデシルフェノール、市販のカルダノール、３－ペンタデシルフェノールに炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基又は上記式（３）で表される置換基を導入した変性３－ペンタデシルフェノール、市販のカルダノールに炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基又は上記式（３）で表される置換基を導入した変性カルダノール、等が挙げられる。前記３－ペンタデシルフェノールや市販のカルダノールに導入する置換基としては、多分岐化抑制、ゲル化抑制の観点よりR^{11}に嵩高い置換基であるｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基を導入すること、又はR^{11}とR^{12}の両方にメチル基を導入することが好ましい。R^{11}とR^{12}への置換基の導入方法としては、Ａ）ルイス酸存在下、ハロゲン化アルキルを反応させる方法や、Ｂ）ブレンステッド酸存在下、イソブテン等を反応させる方法が挙げられる。

式（１）のフェノールは、１種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0045] 上記式（２）のフェノールとしては、例えば、２，６－ジメチルフェノール、２－メチル－６－エチルフェノール、２，６－ジエチルフェノール、２－エチル－６－ｎ－プロピルフェノール、２－メチル－６－クロルフェノール、２－メチル－６－ブロモフェノール、２－メチル－６－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－６－ブロモフェノール、２－メチル－６－ｎ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－６－クロルフェノール、２－メチル－６－フェニルフェノール、２，６－ジフェニルフェノール、２－メチル－６－トリルフェノール、２，６－ジトリルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、２，３－ジエチル－６－ｎ－プロピルフェノール、２，３，６－トリブチルフェノール、２，６－ジ－ｎ－ブチル－３－メチルフェノール、２，６－ジメチル－３－ｎ－ブチルフェノール、２，６－ジメチル－３－ｔ－ブチルフェノール等が挙げられる。中でも、特に、安価であり入手が容易であるため、２，６－ジメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、２，６－ジフェニルフェノールが好ましい。

上記式（２）のフェノールは、１種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0046] また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、例えば、上記式（４）のフェノールを含む一価の原料フェノールの酸化重合を行う工程を少なくとも含む方法により得られる。上記酸化重合を行う工程は、上記式（４）のフェノール及び上記式（２）のフェノールを含む原料フェノールを酸化重合する工程であることが好ましい。

上記式（４）のフェノールとしては、市販品としては４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、４，６－ビス（ドデシルチオメチル）－ｏ－クレゾールが好ましい。

[0047] （バイオマス、ＣＮＳＬ）

前記ポリフェニレンエーテルは、得られるゴム組成物の環境負荷低減の観点から、バイオマス由来のモノマーを含有することが好ましい。ゴム組成物の一部にでもバイオマス由来の原料が用いられていれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減できる。

前記ポリフェニレンエーテル中のバイオマス度については、放射性炭素（Ｃ１４）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量を測定した値で得ることができる。大気中の二酸化炭素には、Ｃ１４が一定割合（１０５．５ｐＭＣ）で含まれているため、大気中の二酸化炭素を取り入れて成長する植物、例えばトウモロコシ中のＣ１４含有量も１０５．５ｐＭＣ程度であることが知られている。また、化石燃料中にはＣ１４が殆ど含まれていないことも知られている。したがって、前記ポリフェニレンエーテル中の全炭素原子中に含まれるＣ１４の割合を測定することにより、バイオマス由来の炭素の割合を算出することができる。

[0048] ここで、上述の「バイオマス」とは、生物体、特に木材、竹、ヤシの実、カシューナッツ殻などの植物体、セルロース、デンプン、プルラン等の多糖、デキストリン、スクロース、マルトース等の小糖、フルクトース、グルコース等の単糖、リグニン、ヘミセルロースなどの植物成分をいい、更に、例えば、木材工業およびパルプ工業等における木質系廃棄物、間伐材、建築解体材や稲ワラ、さやガラ、バガス等の農業廃棄物等、各種のリグノセルロース類、さらには資源米、古古米、食品工業廃棄物等を含み、本明細書中では、特に断らない限りこれらの物質を一括してバイオマスという。

例えば、バイオマス由来のフェノール化合物として、カシューナッツ殻液（ＣＮＳＬ）から得られるカルダノールが挙げられる。

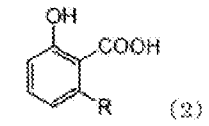
[0049] カシューは、天然に存在する熱帯性植物であり、その実であるカシューナッツには、蛋白質と糖質などが含まれており、食用としてミックスナッツなどのスナックや料理に用いられる。カシューナッツは天然果実であり、これを資源として捕らえたときには、再生可能なバイオマス資源である。

[0050] ＣＮＳＬは、カルダノールが主成分であり、食用として使用されている天

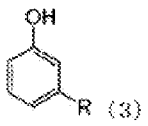
然のカシューナッツの実を採取する際、副生物として得られる非可食部分であるカシューナッツの殻に含まれる油状の液体である。

[0051] 天然のＣＮＳＬは、アナカルド酸、カルダノール、カードル、及び２－メチルカードルの混合物であり、各成分は、下記式（２）～（５）で示されるように、フェノール部分と直鎖状炭化水素部分Ｒからなる有機化合物である。

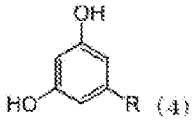
[化12]



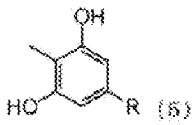
アナカルド酸



カルダノール



カードル



２－メチルカードル

各成分の直鎖状炭化水素部分Ｒは、以下に示される構造のいずれかを有する。すなわち、不飽和結合数が０個、１個、２個又は３個である４種類が存在し、平均２個の二重結合を有する。Ｒ：－（CH_2）$_{14}$$CH_3$

－（CH_2）$_7$$CH$＝$CH$（$CH_2$）$_5$$CH_3$

－（CH_2）$_7$$CH$＝$CHCH_2CH$＝$CH$（$CH_2$）$_2$$CH_3$

－（CH_2）$_7$$CH$＝$CHCH_2CH$＝$CHCH_2CH$＝$CH_2$

式（２）～（５）で示される各化合物は、一種単独又はＲの異なる二種以上からなる。

[0052] 天然のＣＮＳＬは上記式（２）で示されるアナカルド酸が主成分である。このような天然のＣＮＳＬは、工業用とするために脱炭酸処理が施され、上記式（３）で示されるカルダノールが主成分となる。工業用のＣＮＳＬに含まれる各成分の割合は、産地などによる変動はあるが、概ねカルダノール（３）：７０～８０質量％、カードル（４）：１５～２５質量％、２－メチルカードル（５）：５質量％以下である。工業用のＣＮＳＬを蒸留することで

カルダノールの割合を高めることができる。

[0053] また、本実施形態におけるフェノール製造の原料としてのＣＮＳＬは、上記式（２）～（５）で示される各成分の側鎖にある直鎖状炭化水素部分Ｒの不飽和結合を、あらかじめ水素化（水素添加）している製品、また、化学修飾（変性）したものを使用してもよい。

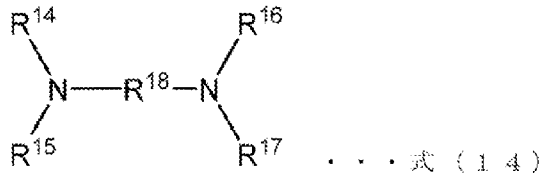
[0054] ここで、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の製造方法では、酸化重合工程において、重合溶剤としてポリフェニレンエーテルの良溶剤である芳香族系溶剤を用いることができる。

[0055] ここで、ポリフェニレンエーテルの良溶剤とは、ポリフェニレンエーテルを溶解させることができる溶剤であり、このような溶剤を例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン（ｏ－、ｍ－、ｐ－の各異性体を含む）、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素やクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼンのようなニトロ化合物；等が挙げられる。

[0056] 本実施形態で用いられる重合触媒としては、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いることが可能な公知の触媒系を使用できる。一般的に知られている触媒系としては、酸化還元能を有する遷移金属イオンと当該遷移金属イオンと錯形成可能なアミン化合物からなるものが知られており、例えば、銅化合物とアミン化合物からなる触媒系、マンガン化合物とアミン化合物からなる触媒系、コバルト化合物とアミン化合物からなる触媒系、等である。重合反応は若干のアルカリ性条件下で効率よく進行するため、ここに若干のアルカリもしくは更なるアミン化合物を加えることもある。

[0057] 本実施形態で好適に使用される重合触媒は、触媒の構成成分として銅化合物、ハロゲン化合物並びにアミン化合物からなる触媒であり、より好ましくは、アミン化合物として下記式（１４）で表されるジアミン化合物を含む触媒である。

[化13]



・・・式（１４）

（式（１４）中、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{16}、Ｒ^{17}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１から６の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、全てが同時に水素原子ではない。Ｒ^{18}は、炭素数２から５の直鎖状又はメチル分岐を持つアルキレン基である。）

[0058] ここで述べられた触媒成分の銅化合物の例を列挙する。好適な銅化合物としては、第一銅化合物、第二銅化合物又はそれらの混合物を使用することができる。第二銅化合物としては、例えば、塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅等を例示することができる。また、第一銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅酸第一銅等を例示することができる。これらの中で特に好ましい金属化合物は、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。またこれらの銅塩は、酸化物（例えば酸化第一銅）、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲン又は酸から使用時に合成してもよい。しばしば用いられる方法は、先に例示の酸化第一銅とハロゲン化水素（又はハロゲン化水素の溶液）を混合して作製する方法である。

[0059] 前記ハロゲン化合物としては、例えば、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等である。また、これらは、水溶液や適当な溶剤を用いた溶液として使用できる。これらのハロゲン化合物は、成分として単独でも用いられるし、２種類以上組み合わせて用いてもよい。好ましいハロゲン化合物は、塩化水素の水溶液、臭化水素の水溶液である。

[0060] これらの化合物の使用量は、特に限定されないが、銅原子のモル数に対してハロゲン原子として２倍以上２０倍以下の範囲が好ましく、２倍から１５倍の範囲がより好ましく、２倍から１０倍の範囲がよりさらに好ましい。重合反応に添加するフェノール化合物１００モルに対して好ましい銅原子の使用量としては０．０２モルから０．６モルの範囲が好ましく、０．０２モル～０．５モルの範囲がより好ましく、０．０２モルから０．４モルの範囲がよりさらに好ましい。

次に、前記触媒成分のジアミン化合物の例を列挙する。例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ－メチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエチレンジアミン、Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’－エチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ－ｎ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ｎ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ－ｉ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ｉ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ－ｎ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ｎ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ－ｉ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ｉ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ｔ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ－メチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノ－１－メチルプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノ－２－メチルプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，４－ジアミノブタン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，５－ジアミノペンタン等が挙げられる。本実施形態にとって好ましいジアミン化合物は、２つの窒素原子をつ

なぐアルキレン基の炭素数が２又は３のものである。これらのジアミン化合物の使用量は、特に限定されないが、重合反応に添加するフェノール化合物１００モルに対して０．０１モルから１０モルの範囲が好ましく、０．０１モルから８、０モルの範囲がより好ましく、０．０１モルから６モルの範囲がよりさらに好ましい。

[0061] 本実施形態においては、前記重合触媒の構成成分として、第１級アミン及び第２級モノアミンを含むことができる。第２級モノアミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｉ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｉ－ブチルアミン、ジ－ｔ－ブチルアミン、ジペンチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジデシルアミン類、ジベンジルアミン類、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、Ｎ－フェニルメタノールアミン、Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ－フェニルプロパノールアミン、Ｎ－（ｍ－メチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（ｐ－メチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（２’，６’－ジメチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（ｐ－クロロフェニル）エタノールアミン、Ｎ－エチルアニリン、Ｎ－ブチルアニリン、Ｎ－メチル－２－メチルアニリン、Ｎ－メチル－２，６－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

[0062] また、前記重合触媒の構成成分として、第３級モノアミン化合物を含むこともできる。第３級モノアミン化合物とは、脂環式第３級アミンを含めた脂肪族第３級アミンである。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチル－ｎ－ブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、Ｎ－メチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらの第３級モノアミンは、単独でも用いられるし、２種類以上組み合わせて用いてもよい。これらの使用量は、特に限定されないが、重合反応に添加するフェノール化合物１００モルに対して１

５モル以下の範囲が好ましく、１４モル以下の範囲がより好ましく、１３モル以下がよりさらに好ましい。

[0063] なお、本実施形態では、従来より重合活性に向上効果を有することが知られている界面活性剤を添加することについても、何ら制限されない。そのような界面活性剤として、例えば、Ａｌｉｑｕａｔ３３６やＣａｐｒｉｑｕａｔの商品名で知られるトリオクチルメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。その使用量は、重合反応混合物の全量１００質量％に対して０．１質量％を超えない範囲が好ましい。

本実施形態の重合における酸素含有ガスとしては、純酸素の他、酸素と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの、空気、さらには空気と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの等が使用できる。重合反応中の系内圧力は、常圧で充分であるが、必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。

重合の温度は、特に限定されないが、低すぎると反応が進行しにくく、また高すぎると反応選択性の低下やゲルが生成するおそれがあるので、０～６０℃、好ましくは１０～４０℃の範囲である。

[0064] また、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の製造方法では、アルコール等の貧溶剤中で重合を行うこともできる。

[0065] 本実施形態において、重合反応終了後の後処理方法については、特に制限はない。通常、塩酸や酢酸等の酸、又はエチレンジアミン４酢酸（ＥＤＴＡ）及びその塩、ニトリロトリ酢酸及びその塩等を反応液に加えて、触媒を失活させる。また、ポリフェニレンエーテルの重合により生じる二価フェノール体の副生成物を除去処理する方法も、従来既知の方法を用いて行うことができる。上記の様に触媒である金属イオンが実質的に失活されている状態であれば、該混合物を加熱するだけで脱色される。また既知の還元剤を必要量添加する方法でも可能である。既知の還元剤としては、ハイドロキノン、亜二チオン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0066] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の製造方法においては、銅触媒を失活

させた化合物を抽出するため水を添加し、有機相と水相に液液分離を行った後、水相を除去することで有機相から銅触媒を除去してよい。この液液分離工程は、特に限定しないが、静置分離、遠心分離機による分離等の方法が挙げられる。上記液液分離を促進させるためには、公知の界面活性剤等を用いてもよい。

[0067] 続いて、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の製造方法においては、液液分離後の上記ポリフェニレンエーテルが含まれた有機相を、溶剤を揮発させることで濃縮・乾燥させてよい。

[0068] 上記有機相に含まれる溶剤を揮発させる方法としては、特に限定はしないが、有機相を高温の濃縮槽に移し溶剤を留去させて濃縮する方法やロータリーエバポレーター等の機器を用いてトルエンを留去させて濃縮する方法等が挙げられる。加熱による熱劣化を抑制する観点より、減圧下での低温濃縮がより好ましい。

乾燥工程における乾燥処理の温度としては、少なくとも６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましく、１１０℃以上がさらに好ましい。ポリフェニレンエーテルの乾燥を６０℃以上の温度で行うと、ポリフェニレンエーテル粉体中の高沸点揮発成分の含有量を効率よく低減できる。熱による劣化防止の観点から、２００℃以下が好ましく、１８０℃以下がより好ましく、１６０℃以下がよりさらに好ましい。

[0069] 前記ポリフェニレンエーテルを高効率で得るためには、乾燥温度を上昇させる方法、乾燥雰囲気中の真空度を上昇させる方法、乾燥中に撹拌を行う方法等が有効であるが、特に、乾燥温度を上昇させる方法が製造効率の観点から好ましい。乾燥工程は、混合機能を備えた乾燥機を使用することが好ましい。混合機能としては、撹拌式、転動式の乾燥機等が挙げられる。これにより処理量を多くすることができ、生産性を高く維持できる。

[0070]（残留溶剤）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）に残存する溶媒総量は、得られるポリフェニレンエーテルの臭気低減の観点から、その全体量の１質量％未満が好

ましく、より好ましくは０．６質量％未満、更に好ましくは０．５質量％未満であり、とりわけ好ましくは０．３質量％未満、特に好ましくは０．１質量％未満である。

[0071]（残留金属）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、得られるポリフェニレンエーテルの熱による劣化抑制の観点から、残留金属触媒量が１．０ｐｐｍ未満であることが好ましく、より好ましくは０．５ｐｐｍ未満である。

[0072]（残留アミン）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）に残存するアミン総量は、得られるポリフェニレンエーテルの臭気低減の観点から、その全体量の１．０質量％未満であることが好ましく、より好ましくは０．５重量％未満であり、さらに好ましくは０．１質量％未満である。ここでいうアミン残量とは、乾燥工程終了後のポリフェニレンエーテル中に含有される総アミン量の内、ポリフェニレンエーテルと化学的に結合したアミンを除いたアミン量である。

[0073]（残留モノマー）

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、得られるポリフェニレンエーテルの臭気低減の観点から、残留モノマー量が５質量％未満であることが好ましく、より好ましくは４質量％未満であり、さらに好ましくは３質量％未満である。

[0074] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、上記式（２）のフェノールから誘導されるポリフェニレンエーテルを酸化剤の存在下で上記式（１）のフェノール化合物と平衡化する再分配反応によって製造することもできる。再分配反応は、当該技術において公知であり、例えばＣｏｏｐｅｒらの米国特許第３４９６２３６号明細書、及びＬｉｓｋａらの米国特許第５８８０２２１号明細書に記載されている。

[0075] なお、未変性ポリフェニレンエーテルの水酸基へ官能基を導入する方法に限定はなく、例えば、未変性ポリフェニレンエーテルの水酸基と、炭素－炭素２重結合を有するカルボン酸（以下カルボン酸）とのエステル結合の形成

反応により得られる。

[0076] また、エステル結合の形成法は、公知の様々な方法を利用することができる。例えば、ａ．カルボン酸ハロゲン化物とポリマー末端の水酸基との反応、ｂ．カルボン酸無水物との反応によるエステル結合の形成、ｃ．カルボン酸との直接反応、ｄ．エステル交換反応による方法、等が挙げられる。

[0077] ａのカルボン酸ハロゲン化物との反応は最も一般的な方法の一つである。カルボン酸ハロゲン化物としては、塩化物、臭化物が一般的に用いられるが、他のハロゲンを利用しても構わない。反応は、水酸基との直接反応、水酸基のアルカリ金属塩との反応いずれでも構わない。カルボン酸ハロゲン化物と水酸基との直接反応ではハロゲン化水素等の酸が発生するため、酸をトラップする目的でアミン等の弱塩基を共存させてもよい。

[0078] ｂのカルボン酸無水物との反応やｃのカルボン酸との直接反応では、反応点を活性化し、反応を促進するために、例えばカルボジイミド類やジメチルアミノピリジン等の化合物を共存させても構わない。

[0079] ｄのエステル交換反応の場合は、必要に応じて、生成したアルコール類の除去を行うことが望ましい。また、反応を促進させるために公知の金属触媒類を共存させても構わない。反応後は、アミン塩等の副生物等を除くために、水、酸性、又はアルカリ性の水溶液で洗浄しても構わないし、ポリマー溶液をアルコール類のような貧溶媒中に滴下し、再沈殿により、目的物を回収しても構わない。またポリマー溶液を洗浄後、減圧下に溶媒を留去し、ポリマーを回収しても構わない。

[0080] 前記変性ポリフェニレンエーテルの製造方法は、上述の本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテルの製造方法に限定されることなく、上述の、酸化重合工程、銅抽出及び副生成物除去工程、液液分離工程、濃縮・乾燥工程の順序や回数等を適宜調整してよい。

なお、３－ペンタデシルフェノールや市販のカルダノール及び、任意で上記式（２）のフェノールとしての２，６－ジメチルフェノールを酸化重合を行った後に、得られたポリフェニレンエーテルに対して、上記式（１０）、

上記式（１１）、上記式（１２）式（１３）からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を導入することによって得られたものであってもよく、また、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上記式（１）のフェノールとしての変性３－ペンタデシルフェノールや変性カルダノール及び、任意で上記式（２）のフェノールとしての２，６－ジメチルフェノールの酸化重合を行うことによって得られたものであってもよく、さらに例示的にいえば、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上記式（１）のフェノールとしての変性３－ペンタデシルフェノールや変性カルダノール及び、任意で上記式（２）のフェノールとしての２，６－ジメチルフェノールを酸化重合した後に、得られたポリフェニレンエーテルに対して、上記式（１０）、上記式（１１）、上記式（１２）、上記式（１３）からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を導入することによって得られたものであってもよい。

[0081] また、例示的にいえば、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上記式（４）のフェノールとしての４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、４，６－ビス（
ドデシルチオメチル）－ｏ－クレゾール及び、任意で上記式（２）のフェノールとしての２，６－ジメチルフェノールの酸化重合を行った後に、得られたポリフェニレンエーテルに対して、上記式（１０）、上記式（１１）、上記式（１２）、上記式（１３）からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を導入することによって得られたものであってもよい。

[0082] （（Ｂ）ジエン系エラストマー）

前記ジエン系エラストマー（Ｂ）は、合成ゴム及び天然ゴムの少なくとも１種から選ばれるものである。なお、合成ゴム及び天然ゴムは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

なお、本実施形態のジエン系エラストマー（Ｂ）は、重量平均分子量を１００，０００以上が好ましく、１２０，０００以上がより好ましく、１５０，０００以上がよりさらに好ましい。

[0083] 前記合成ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム（以下、「ＳＢＲ」とも

いう）、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル重合体ゴム、クロロプレンゴム等が挙げられ、これらの中でも、ＳＢＲ、イソプレンゴム、ブタジエンゴムが好ましく、ＳＢＲ、ブタジエンゴムがより好ましい。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

なお、本実施形態のジエン系エラストマーは、ビニル芳香族単量体単位のみからなる重合体ブロックを含まない。

[0084] ・スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）

前記ＳＢＲとしては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含量が０．１～７０質量％のものが好ましく、５～６０質量％のものがより好ましく、５～５０質量％のものがさらに好ましい。また、ビニル含量が０．１～８０質量％のものが好ましく、５～７０質量％のものがより好ましい。

なお、本明細書におけるＳＢＲのビニル含量とは、ＳＢＲに含まれる全ブタジエンに由来する単位のうち、ビニル基を有する単量体単位の含有量を表す。以下同様に、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）のビニル含量は、結合形態によりビニル基を有しうる単量体単位の全量に対し、実際にビニル基を有する単量体単位の含有量を表す。

[0085] 前記ＳＢＲの重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１００，０００～２，５００，０００、より好ましくは１５０，０００～２，０００，０００、さらに好ましくは１５０，０００～１，５００，０００である。ＳＢＲの重量平均分子量（Ｍｗ）が前記の範囲である場合、ゴム組成物の加工性が向上すると共に、ゴム組成物から得られるタイヤのアイスグリップ性が向上し、さらに、機械強度、耐摩耗性、及び操縦安定性も向上する。なお、本明細書における重量平均分子量（Ｍｗ）は、ＧＰＣより測定した値である。

[0086] 前記ＳＢＲの示差熱分析法により求めたガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは－９５～０℃、より好ましくは－９５～－５℃、さらに好ましくは－９５～－１０℃、よりさらに好ましくは－９５～－１５℃、よりさらに好ま

しくは－９５～－２０℃である。ガラス転移温度が前記範囲内であると、ゴム組成物の粘度が高くなることを抑えることができ、取り扱いが容易になる。

[0087] なお、前記ＳＢＲの製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができ、特に乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

[0088] （ｉ）乳化重合スチレンブタジエンゴム（Ｅ－ＳＢＲ）

Ｅ－ＳＢＲは、通常の乳化重合法により製造でき、例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。乳化剤としては、例えば、炭素数１０以上の長鎖脂肪酸塩又はロジン酸塩が用いられる。具体例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩が挙げられる。分散媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。得られるＥ－ＳＢＲの分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、γ－テルピネン、α－メチルスチレンダイマー等が挙げられる。乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択できるが、通常、０～１００℃が好ましく、０～６０℃がより好ましい。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物；ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノ

ン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。重合反応停止後、必要に応

じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のｐＨを所定の値に調整しながら重合体を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって重合体をクラムとして回収できる。クラムを水洗、次いで脱水後、バンドドライヤー等で乾燥することで、Ｅ－ＳＢＲが得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

[0089] （ｉｉ）溶液重合スチレンブタジエンゴム（Ｓ－ＳＢＲ）

Ｓ－ＳＢＲは、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを重合する。

アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。さらにアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。溶媒としては、例えば、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、単量体濃度が１～５０質量％となる範囲で用いることが好ましい。

有機アルカリ金属化合物としては、例えば、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、１，４－ジリチオブタン、１，４－ジリチオ－２－エチルシクロヘキサン、１，３，５－トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリ

ウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、要求されるＳ－ＳＢＲの分子量によって適宜決められる。有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第２級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。極性化合物としては、アニオン重合において、反応を失活させず、ブタジエン部位のミクロ構造やスチレンの重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の３級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。

重合反応の温度は、通常、－８０～１５０℃、好ましくは０～１００℃、さらに好ましくは３０～９０℃の範囲である。重合様式は、回分重合あるいは連続重合のいずれでもよい。また、スチレン及びブタジエンのランダム共重合性を向上させるため、重合系中のスチレン及びブタジエンの組成比が特定範囲になるように、反応液中にスチレン及びブタジエンを連続的あるいは断続的に供給することが好ましい。重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して、反応を停止できる。重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、２，４－トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、Ｎ－ビニルピロリドン等の重合末端変性剤を添加してもよい。重合反応停止後の重合溶液は、直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的のＳ－ＳＢＲを回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

[0090] （ｉｉｉ）変性スチレンブタジエンゴム（変性ＳＢＲ）

また、本実施形態においては、ＳＢＲに官能基が導入された変性ＳＢＲを用いてもよい。官能基としては、例えば、アミノ基、アルコキシシリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。変性ＳＢＲの製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と_反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチル
ジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、２，４－トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、Ｎ－ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開２０１１－１３２２９８号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。この変性ＳＢＲにおいて、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、ポリマー鎖の側鎖であってもよい。

[0091] ・イソプレンゴム

前記イソプレンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン－トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド－コバルト系、トリアルキルアルミニウム－三弗化ホウ素－ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド－ニッケル系等のチーグラー系触媒；トリエチルアルミニウム－有機酸ネオジム－ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はＳ－ＳＢＲと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレンゴムを用いることができる。チーグラー系触媒により重合されたイソプレンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のイソプレンゴムを用いてもよい。

[0092] 前記イソプレンゴムのビニル含量は、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下である。ビニル含量が５０質量％を超えると低燃費性が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、－２０℃以下であることが好ましく、－３０℃以下であることがより

好ましい。イソプレンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは９０，０００～２，０００，０００、より好ましくは１５０，０００～１，５００，０００である。イソプレンゴムの重量平均分子量が前記範囲内である場合、ゴム組成物の加工性が向上すると共に、アイスグリップ性が向上し、さらに操縦安定性も向上する。イソプレンゴムは、その一部が多官能型変性剤、例えば、四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより形成された分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0093] ・ブタジエンゴム

ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン－トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド－コバルト系、トリアルキルアルミニウム－三弗化ホウ素－ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド－ニッケル系等のチーグラー系触媒；トリエチルアルミニウム－有機酸ネオジム－ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はＳ－ＳＢＲと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブタジエンゴムを用いることができる。チーグラー系触媒により重合されたブタジエンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量（例えばシス体含量９５％以上）のブタジエンゴムを用いてもよい。ブタジエンゴムのビニル含量は、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下である。ビニル含量が５０質量％を超えると低燃費性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、－４０℃以下であることが好ましく、－５０℃以下であることがより好ましい。

[0094] 前記ブタジエンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは９０，０００～２，０００，０００、より好ましくは１５０，０００～１，５００，０００である。ブタジエンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）が前記範囲内であると、ゴム組成物の加工性が向上すると共に、アイスグリップ性及び操縦安定

性も向上する。ブタジエンゴムは、その一部が多官能型変性剤、例えば、四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより形成された分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。ＳＢＲ、イソプレンゴム、及びブタジエンゴムの少なくとも１種と共に、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル重合体ゴム、クロロプレンゴム等を１種又は２種以上を使用することができる。また、これらの製造方法は特に限定されず、市販されているものを使用できる。

[0095] ・天然ゴム

前記ジエン系エラストマー（Ｂ）に用いる天然ゴムとしては、例えば、ＳＭＲ、ＳＩＲ、ＳＴＲ等のＴＳＲや、ＲＳＳ等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸基化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、ＳＭＲ２０、ＳＴＲ２０やＲＳＳ＃３が好ましい。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0096] また、得られるゴム組成物の、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性、及びアイスグリップ性の観点から、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対し、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）を０．０１～６５質量部含有することが好ましく、０．０１～６０質量部含有することがより好ましく、０．０１～５５質量部含有することがさらにより好ましい。なお、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）を６５質量部超含有したゴム組成物は、低燃費性、ウェットグリップ性、及びアイスグリップ性が劣る傾向にある。

[0097] （その他の成分）

本実施形態のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない限り、上述のポリフェニレンエーテル、及びジエン系エラストマー以外に、フィラー、シラン

カップリング剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤等のその他の成分を含有してもよい。

[0098] 前記フィラーとしては、ゴム組成物に一般的に用いるものであれば特に制限はないが、ゴム組成物中におけるフィラーの分散性を向上させる観点、低燃費性能及びグリップ性を向上させる観点から、シリカ及びカーボンブラックから選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0099] ・シリカ

前記シリカとしては、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。中でも、ゴム組成物の低燃費性能及びグリップ性を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0100] なお、前記シリカの平均粒径は、ゴム組成物の加工性、低燃費性能、成形加工性、耐摩耗性及びグリップ性を向上させる観点から、好ましくは０．５ｎｍ以上、より好ましくは２ｎｍ以上、さらに好ましくは５ｎｍ以上、よりさらに好ましくは８ｎｍ以上、よりさらに好ましくは１０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは２００ｎｍ以下、より好ましくは１５０ｎｍ以下、さらに好ましくは１００ｎｍ以下、よりさらに好ましくは５０ｎｍ以下、よりさらに好ましくは３０ｎｍ以下、よりさらに好ましく２０ｎｍ以下である。なお、シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0101] ・カーボンブラック

前記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック等のカーボンブラックを用いることができる。これらの中では、ゴム組成物の低燃費性能及びグリップ性を向上させる観点から、ファーネスブラックが好ましい。

[0102] 本実施形態に用いることができるファーネスブラックの市販品としては、

例えば、三菱ケミカル株式会社「ダイアブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」等が挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」が挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ＥＣＰ６００ＪＤ」が挙げられる。

[0103] なお、前記カーボンブラックの平均粒径は、ゴム組成物の低燃費性能、成形加工性、耐摩耗性及びグリップ性を向上させる観点から、好ましくは５ｎｍ以上、より好ましくは１０ｎｍ以上、さらに好ましくは１５ｎｍ以上であり、そして、好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは８０ｎｍ以下、さらに好ましくは７０ｎｍ以下、よりさらに好ましくは６０ｎｍ以下である。なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。カーボンブラックは、粉砕等により粒度を調整することができる。カーボンブラックの粉砕には、高速回転粉砕機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、撹拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。

カーボンブラックは、ポリフェニレンエーテル（Ａ）及びジエン系エラストマー（Ｂ）への濡れ性や分散性を向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明においては、機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に２，０００～３，０００℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、Ｂ２Ｏ２、Ｂ２Ｏ３、Ｂ４Ｏ３、Ｂ４Ｏ５等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、Ｂ４Ｃ、Ｂ６Ｃ等）、窒化ホウ素（ＢＮ）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0104] ・その他のフィラー

本発明においては、ゴム組成物の機械強度を向上させること、及びフィラ

ーを増量剤として配合することによる製造コストの改善等を目的として、シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーを含有していてもよい。シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーとしては、例えば、有機充填剤や、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、及びガラスバルーン等の無機充填剤を使用できる。これらのフィラーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用しても
よい。

[0105] また、本実施形態のゴム組成物中に前記フィラーを配合する場合、前記フィラーの含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して２０～１５０質量部であることが好ましい。前記フィラーの量が前記範囲内であると、ゴム組成物の低燃費性能、成形加工性、耐摩耗性及びグリップ性をより向上させることができる。同様の観点から、前記フィラーの含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは４０質量部以上、さらに好ましくは４５質量部以上、よりさらに好ましくは５０質量部以上、よりさらに好ましくは５５質量部以上、よりさらに好ましくは６０質量部以上、よりさらに好ましくは６５質量部以上であり、そして、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは１００質量部以下、さらに好ましくは９０質量部以下、よりさらに好ましくは８５質量部以下、よりさらに好ましくは８０質量部以下、よりさらに好ましくは７５質量部以下である。

[0106] また、前記フィラーとしてシリカを用いる場合、前記シリカの含有量は、タイヤトレッド用ゴム組成物を一部に用いたタイヤの低燃費性能及びアイスグリップ性を向上させる観点から、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは２０質量部以上、さらに好ましくは２５質量部以上、よりさらに好ましくは３０質量部以上、よりさらに好ましくは３５質量部以上、よりさらに好ましくは４０質量部以上、よりさらに好ましくは４５質量部以上であり、そして、好ましくは

１１５質量部以下、より好ましくは９０質量部以下、さらに好ましくは８０質量部以下、よりさらに好ましくは７５質量部以下、よりさらに好ましくは７０質量部以下、よりさらに好ましくは６５質量部以下である。

[0107] さらに、前記フィラーとしてカーボンブラックを用いる場合、前記カーボンブラックの含有量は、ゴム組成物の低燃費性能、耐摩耗性及びグリップ性を向上させる観点から、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、さらに好ましくは１５質量部以上、よりさらに好ましくは２０質量部以上、よりさらに好ましくは２５質量部以上、よりさらに好ましくは３０質量部以上であり、そして、好ましくは７５質量部以下、より好ましくは６５質量部以下、さらに好ましくは５５質量部以下、よりさらに好ましくは４５質量部以下、よりさらに好ましくは４０質量部以下、よりさらに好ましくは３５質量部以下である。

[0108] ・シランカップリング剤

本実施形態のゴム組成物は、さらにシランカップリング剤を含有することもできる。シランカップリング剤としては、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、及びクロロ系化合物等が挙げられる。

[0109] 前記スルフィド系化合物としては、例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリメトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメ

チルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられる。

[0110] 前記メルカプト系化合物としては、例えば、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0111] 前記ビニル系化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0112] 前記アミノ系化合物としては、例えば、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0113] 前記グリシドキシ系化合物としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0114] 前記ニトロ系化合物としては、例えば、３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、３－ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0115] 前記クロロ系化合物としては、例えば、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、２－クロロエチルトリメトキシシラン、２－クロロエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0116] なお、これらのシランカップリング剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。中でも、補強効果が大きい観点から、スルフィド系化合物及びメルカプト系化合物等の硫黄を含有するシランカップリング剤が好ましい。

[0117] また、本実施形態のゴム組成物がシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～３０質量部、より好ましくは０．５～２０質量部、さらに好ましくは１～１５質量部である。シランカップリング剤の量が前記範囲内であると、ゴム組成物の耐摩耗性が向上する。

[0118] ・加硫剤

本実施形態のゴム組成物は、加硫剤を含有することが好ましい。加硫剤としては、例えば、硫黄及び硫黄化合物が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態のゴム組成物が加硫剤を含有する場合、その含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．５～１０質量部、さらに好ましくは０．８～５質量部である。

[0119] ・加硫促進剤

本実施形態のゴム組成物は、加硫促進剤を含有してもよい。前記加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド－アミン系化合物、アルデヒド－アンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、及びキサンテート系化合物等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態のゴム組成物が加硫促進剤を含有する場合、その含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、０．１～１５質量部が好ましく、０．１～１０質量部がより好ましい。

[0120] ・加硫助剤

本実施形態のゴム組成物は加硫助剤を含有してもよい。前記加硫助剤としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態のゴム組成物が加硫助剤を含有する場合、その含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～１５質量部、より好ましくは１～１０質量部である。

[0121] ・その他

ゴム組成物は、加工性、流動性等の改良を目的として必要に応じて、シリコンオイル、アロマオイル、ＴＤＡＥ（Treated Distilled Aromatic Extracts）、ＭＥＳ（Mild Extracted Solvates）、ＲＡＥ（Residual Aromatic Extracts）、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、Ｃ９系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレン、低分子量スチレンブタジエン重合体、及び低分子量スチレンイソプレン重合体等の液状重合体を軟化剤として含有していてもよい。

[0122] 上記プロセスオイル、樹脂成分、液状重合体を軟化剤として含有する場合は、耐ブリード性の観点から、その含有量は、前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、５０質量部以下が好ましく、３０質量部以下がより好ましく、１５質量部以下がさらに好ましい。

[0123] さらに、本実施形態のゴム組成物は、耐候性、耐熱性、及び耐酸化性等の向上を目的として、老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、及び香料等の添加剤を１種又は２種以上含有していてもよい。

[0124] ゴ前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。

[0125] 前記老化防止剤としては、例えば、アミン－ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

[0126] なお、本実施形態のゴム組成物は加硫剤の他に架橋剤を含有してもよい。

架橋剤としては、例えば、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化物、有機金属ハロゲン化物、及びシラン化合物等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。架橋剤の量は、ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部である。

[0127] ＜タイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法＞

タイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法は、前記各成分を均一に混合することができれば制限はない。均一に混合する方法としては、例えば、ニーダールーダー、ブラベンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式もしくは噛合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、及びローラー等が挙げられ、通常３０～２７０℃の温度範囲で行うことができる。

[0128] タイヤトレッド用ゴム組成物が加硫することにより加硫ゴムとして用いることが好ましい。加硫の条件及び方法に特に制限はないが、加硫金型を用いて加硫温度１２０～２００℃及び加硫圧力０．５～２０ＭＰａの条件で行うことが好ましい。

前記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含むポリフェニレンエーテル（Ａ）は、加硫時にジエン系エラストマー（Ｂ）との反応点が、分子主鎖から外側に飛び出した側鎖上に複数存在するため、立体障害が少なく、分子同士の衝突頻度が高くなるため、架橋反応性が高い。

[0129] ＜ポリフェニレンエーテルの使用方法＞

本実施形態のポリフェニレンエーテルの使用方法は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルをタイヤ用組成物の原料として用いる。

上述したように、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルをゴム組成物中に用いることで、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性及びアイス

グリップ性が、高度なレベルで両立したゴム組成物を得ることができる。

なお、前記ポニフェニレンエーテルの構成については、本発明のゴム組成物の中で説明した内容と同様である。

[0130] 本実施形態のゴム組成物は、自動車部品に適用されることが好ましく、タイヤ用部材であることがより好ましい。

具体的には、トレッド部、サイドウォール部、ショルダー部、カーカス部、ベルト部、ビード部、リムクッション部、ランフラット補強ライナー部およびその他の補強ゴム部の少なくとも一つの部材に好適に用いることができる。本実施形態のゴム組成物を、例えば、タイヤのトレッドに用いる場合は、未加硫の段階でタイヤのトレッド部の形状に押出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り合わせて未加硫タイヤを成形する。その後、未加硫タイヤを加硫機中で加熱・加圧してタイヤを得ることができる。なお、本実施形態において、タイヤとは、空気入りタイヤのことであり、乗用車、トラ ック、バス、重機等に使用することができる。

実施例

[0131] 以下、実施例に基づいて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0132] 以下に、ポリフェニレンエーテルの各物性の測定方法について述べる。

（１）ポリフェニレンエーテルの数平均分子量・重量平均分子量

測定装置として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製、ＬＣ－２０３０Ｃ　Ｐｌｕｓ）を用い、標準ポリスチレンとエチルベンゼンにより検量線を作成し、この検量線を利用して、得られた変性ポリフェニレンエーテルの数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定を行った。標準ポリスチレンとしては、分子量が、３，６５０，０００、２，１７０，０００、１，０９０，０００、６８１，０００、２０４，０００、５２，０００、３０，２００、１３，８００、３，３６０、１，３００、５５０のものを用いた。

カラムは、昭和電工（株）製Ｋ－８０５Ｌを２本直列につないだものを使

用した。溶剤は、クロロホルムを使用し、溶剤の流量は１．０ｍＬ／分、カラムの温度は４０℃として測定した。測定用試料としては、ポリフェニレンエーテルの１ｇ／Ｌクロロホルム溶液を作製して用いた。検出部のＵＶの波長は、標準ポリスチレンの場合は２５４ｎｍ、ポリフェニレンエーテルの場合は２８３ｎｍとした。上記測定データに基づきＧＰＣにより得られた分子量分布を示す曲線に基づくピーク面積の割合から数平均分子量、重量平均分子量を算出した。

[0133] （２）ガラス転移温度の測定

ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度は、示差走査熱量測定装置ＤＳＣ２５０（ティー・エイ・インスツルメント）を用いて測定した。窒素雰囲気中、毎分１０℃の昇温速度で－１２０から２５０℃まで加熱後、－１２０℃まで毎分２０℃で降温し、その後、毎分１０℃の昇温速度でガラス転移温度を測定した。

[0134] （３）８０℃での粘度測定

ポリフェニレンエーテルの８０℃における粘度を、ＥＭＳ粘度計（ＥＭＳ－１０００Ｓ、京都電子工業社製）を使用し、φ４．７ｍｍの球状プローブ使用、モーター回転数１，０００ｒｐｍ、測定時間５分の条件で測定した。以下の指標で判断した。

〇：８０℃での粘度が５０万ｃＰ未満

△：８０℃での粘度が５０万ｃＰ以上１００万ｃＰ未満

×：８０℃での粘度が１００万ｃＰ以上、もしくは、未溶融

[0135] （４）残溶剤量の測定（ＰＰＥ－４）

ポリフェニレンエーテル１ｇをクロロホルム５ｇに溶解し、メタノール５ｇで固形化した。固形分を除いた溶液分１μＬをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製：ＧＣ－２０１０　Ｐｌｕｓ）により測定し、残溶剤量を測定した。

[0136] （５）残触媒量の測定（ＰＰＥ－４）

ポリフェニレンエーテル３ｇに、ｎ－ブタノール３０ｇを加え、ポリフェ

ニレンエーテルを分散させた。更にトルエン３０ｇを加え、ポリフェニレンエーテルを溶解させた。１Ｎ－ＨＣｌ１０ｇを加え、４０℃にて１０分間激しく攪拌したのち、静置し水層を回収した。有機層に対し、再度１Ｎ－ＨＣｌ１０ｇを加え、再度４０℃にて１０分間激しく攪拌したのち、静置し水層を回収した。２つの水層を合わせ、重量を測定したのち、原子吸光分光光度計（（株）島津製作所　ＡＡ－７８００）により残銅量を測定した。

（６）残アミン量の測定（ＰＰＥ－４）

ポリフェニレンエーテル１ｇをクロロホルム５ｇに溶解し、メタノール５ｇで固形化した。固形分を除いた溶液分１μＬをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製：ＧＣ－２０１０　Ｐｌｕｓ）により測定し、残アミン量を測定した。

[0137] （７）残存モノマー量の測定（ＰＰＥ－４）

ポリフェニレンエーテル０．５ｇを、クロロホルムを用い１０ｍｌまでメスアップし、アセトニトリル１０ｍｌで固形化し、固形分を除いた溶液分を用いた。測定装置として、高速液体クロマトグラフィー（日本分光（株）製：Ｅｘｔｒｅｍａ）を用いた。カラムは、Ｗａｔｅｒｓ社製ＸＢｒｉｄｇｅ　ＢＥＨ　Ｃ１８　Ｃｏｌｕｍｎ，１３０Å，５μｍ，４．６ｍｍ　Ｘ　１５０ｍｍ，１／ｐｋを使用した。移動相は、０．１ｖｏｌ％　ぎ酸－アセトニトリルを使用し、溶剤の流量は０．５ｍｌ／分、カラムの温度は４０℃として測定した。検出部のＵＶ波長は２８０ｎｍとした。上記測定データに基づき、高速液体クロマトグラフィーにより得られたピーク面積から、残存モノマー量を算出した。

[0138] ＜ポリフェニレンエーテルの合成（ＰＰＥ－１～ＰＰＥ９）＞

後述する各実施例及び比較例では、下記で得られたポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ－１～ＰＰＥ９）を用いた。

[0139] （変性カルダノールの合成）

－１０℃のデュワー冷却器を接続した１Ｌのフラスコに ＣＮＳＬから得られたカルダノール（商品名　ＮＸ－２０２６、Ｃａｒｄｏｌｉｔｅ社製、３

４５ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物（５．９ｇ）
を順次加え、撹拌翼で撹拌した。その後、アルミブロック加熱装置で外温を８０℃に設定して加熱した。イソブテン（１００ｇ）を１０時間かけて徐々に導入した。イソブテンの供給を止め、その後、１５時間、８０℃にて攪拌を継続した。反応溶液の温度を４０℃へ下げ、トルエン（３００ｇ）を反応溶液へ加えた。さらに５％水酸化ナトリウム水溶液（２７ｇ）を滴下した。イオン交換水（３２０ｇ）を投入し、反応溶液の温度を７０℃に昇温し、３０分間撹拌した後、分液ロートを用いて、有機層を回収した。イオン交換水（７６０ｇ）を回収した有機層へ加え、反応溶液の温度を７０℃に昇温し、３０分間攪拌し後、静置した。分液ロートを用いて、有機層を回収した。洗浄した得られた有機層をロータリーエバポレーターにより濃縮することで淡黄色油状の変性カルダノール（３７０ｇ）を得た。

得られた化合物の構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。その結果、反応前のカルダノール原料の２位にｔｅｒｔ－ブチル基が導入されたカルダノールが主成分であることがわかった。

カルダノール原料：　^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）　δ　７．１５－７．１０（ｍ，１Ｈ），６．７８－６．７３（ｍ，１Ｈ），６．６８－６．６２（ｍ，２Ｈ），５．８８－５．７７（ｍ，０．３７Ｈ），５．５０－５．２９（ｍ，３．４４Ｈ），５．１０－４．９５（ｍ，０．８０Ｈ），４．８１－４．６４（ｍ，１Ｈ），２．８８－２．７５（ｍ，２．１４Ｈ），２．５５（ｔ，２．１３Ｈ），２．０８－１．９８（ｍ，３．３１Ｈ），１．６９－１．５３（ｍ，３．１５Ｈ），１．５１－１．１２（ｍ，１４．１０Ｈ），０．９４－０．８５（ｍ，１．９５Ｈ）

変性カルダノール（生成物）：　^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）　δ　７．１６（ｄ，１Ｈ），　６．６９（ｄｄ，１Ｈ），６．４９（ｄ，１Ｈ），５．８８－５．７７（ｍ，０．３９Ｈ），５．５０－５．２９（ｍ，３．５６Ｈ），５．１０－４．９５（ｍ，０．８０Ｈ），４．６４（ｓ，１Ｈ），２．８７－２．７５（ｍ，２．１２Ｈ），２．５６－２．４６（ｍ，２．２２Ｈ

），２．１２－１．９５（ｍ，３．６０），１．６５－１．５３（ｍ，２．６２Ｈ），１．４３－１．２４（ｍ，２３．４２Ｈ），０．９６－０．８０（ｍ，２．２０Ｈ）

[0140]（ポリフェニレンエーテル１（ＰＰＥ－１）の合成）

反応器上部に窒素ガス導入の為のライン、反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた１．５リットルのジャケット付き反応器に、窒素ガスを１．２４Ｌ／分の速度で流しながら、予め調整した０．０６４ｇの酸化第一銅及び０．４８２ｇの４７％臭化水素の混合物と、０．１５４ｇのＮ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、２．２８ｇのジメチル－ｎ－ブチルアミン、０．７４８ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、８０．０ｇの変性カルダノール、０．０５ｇのメチルトリ－ｎ－オクチルアンモニウムクロリド、７１６ｇのトルエンを入れた。次いで、激しく撹拌しながら反応器へ０．８４Ｌ／分の速度で空気をスパージャーより導入した。重合温度は３５℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。空気を導入し始めてから１２０分後、空気の通気をやめ、反応器内の窒素ガス置換を行った後、０．６８９ｇのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩四水和物（同仁化学研究所製試薬）を水８０．０ｇの水溶液として添加した。７０℃に加温し、７０℃にて２時間銅抽出を実施した。その後、静置分離によりポリフェニレンエーテル溶液（有機相）と、触媒金属を移した水相とに分離した。ロータリーエバポレーターにより上記有機相の溶剤を除去した。

得られた液状のポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。

[0141]（ポリフェニレンエーテル２（ＰＰＥ－２）の合成）

反応器上部に窒素ガス導入の為のライン、反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた１．５リットルのジャケット付き反応器に、窒素ガスを１．２４Ｌ／分の速度で流しながら、予め調整した０．０７４ｇ

の酸化第一銅及び０．５５５ｇの４７％臭化水素の混合物と、０．１７８ｇのＮ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、２．６２ｇのジメチル－ｎ－ブチルアミン、０．８６１ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、６．３１ｇの２，６－ジメチルフェノール、７３．７ｇの変性カルダノール、０．０５ｇのメチルトリ－ｎ－オクチルアンモニウムクロリド、７１６ｇのトルエンを入れた。次いで、激しく攪拌しながら反応器へ０．８４Ｌ／分の速度で空気をスパージャーより導入した。重合温度は３５℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。空気を導入し始めてから１２０分後、空気の通気をやめ、反応器内の窒素ガス置換を行った後、０．７９４ｇのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩四水和物（同仁化学研究所製試薬）を水８０．０ｇの水溶液として添加した。７０℃に加温し、７０℃にて２時間銅抽出を実施した。その後、静置分離によりポリフェニレンエーテル溶液（有機相）と、触媒金属を移した水相とに分離した。ロータリーエバポレーターにより上記有機相の溶剤を除去した。

得られた液状のポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。

[0142] （ポリフェニレンエーテル３（ＰＰＥ－３）の合成）

反応器上部に窒素ガス導入の為のライン、反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた１．０リットルのジャケット付き反応器に、窒素ガスを１．１６Ｌ／分の速度で流しながら、予め調整した０．０６８ｇの酸化第一銅及び０．５１１ｇの４７％臭化水素の混合物と、０．１６４ｇのＮ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、２．４１ｇのジメチル－ｎ－ブチルアミン、０．７９３ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、４３．８ｇの２，６－ジメチルフェノール、３１．２ｇの４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、０．０５ｇのメチルトリ－ｎ－オクチルアンモニウムクロリド、４２１ｇのトルエンを入れた。次いで、激しく攪拌しながら反応器へ０．７９Ｌ／分の速度で空気をスパージャーより導入した。重合温度は

４０℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。空気を導入し始めてから１２０分後、空気の通気をやめ、反応器内の窒素ガス置換を行った後、０．７３ｇのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩四水和物（同仁化学研究所製試薬）を水５０．０ｇの水溶液として添加した。７０℃に加温し、７０℃にて２時間銅抽出を実施した。その後、静置分離によりポリフェニレンエーテル溶液（有機相）と、触媒金属を移した水相とに分離した。ロータリーエバポレーターにより上記有機相の溶剤を除去した。

得られた液状のポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。

[0143] （ポリフェニレンエーテル４（ＰＰＥ－４）の合成）

１０．２ｇの２，６－ジメチルフェノール、６９．８ｇの変性カルダノールを用いたこと以外は、製造例３と同様の条件で、液状のポリフェニレンエーテルを得た。

得られた液状のポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。なお、残留溶剤量は０．０８４質量％、残留触媒量は０．０２ｐｐｍ、残留アミン量は３００ｐｐｍ、残留モノマー量は１．５質量％であった。

[0144] （ポリフェニレンエーテル５（ＰＰＥ－５）の合成）

２７．１ｇの２，６－ジメチルフェノール、５２．９ｇの変性カルダノールを用いたこと以外は、製造例３と同様の条件で、液状のポリフェニレンエーテルを得た。

得られた液状のポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。

[0145] （ポリフェニレンエーテル６（ＰＰＥ－６）の合成）

８０．０ｇの２，６－ジメチルフェノールを用いたこと以外は、製造例６と同様に乾燥状態のポリフェニレンエーテルを得た。

得られたポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行った。各分析結果を表１に示す。

[0146] （ポリフェニレンエーテル７（ＰＰＥ－７）の合成）

ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）：Ｎｏｒｙｌ™ＳＡ１２０（

Ｓａｂｉｃ社製）、数平均分子量（Ｍｎ）＝２３５０ｇ／モル

[0147] （ポリフェニレンエーテル８（ＰＰＥ－８）の合成）

ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）：Ｘｙｒｏｎ™Ｓ２０１Ａ（

旭化成社製）、数平均分子量（Ｍｎ）＝１９０００ｇ／モル

[0148] （ポリフェニレンエーテル９（ＰＰＥ－９）の合成）

ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）：Ｎｏｒｙｌ™ＳＡ９０（Ｓ

ａｂｉｃ社製）、数平均分子量（Ｍｎ）＝１８００ｇ／モル

[0149] （ポリフェニレンエーテル１０（ＰＰＥ－１０）の合成）

１ｋｇのＮｏｒｙｌ™ＳＡ１２０（ＰＰＥ、Ｓａｂｉｃ社製）を６０℃で３ｋｇのトルエンと混合した。そのＰＰＥが完全に溶解するまで混合物を撹拌した。次いで、２０ｋｇのメタノールを加え、この混合物を均質化のために３０分間撹拌した。この懸濁液を室温まで冷却させ、上澄みから沈殿物を分離し、溶媒を除去した。回収した生成物は粉末のＭｎは９５０ｇ／ｍｏｌであった。

[0150] （ポリフェニレンエーテル１１（ＰＰＥ－１１）の合成）

１ｋｇのＮｏｒｙｌ™ＳＡ９０（ＰＰＥ、Ｓａｂｉｃ社製）を６０℃で３Ｋｇのトルエンと混合した。そのＰＰＥが完全に溶解するまで混合物を撹拌した。次いで、４２．８ｋｇのメタノールを加え、この混合物を均質化のために３０分間撹拌した。この懸濁液を室温まで冷却させ、上澄みから沈殿物を分離し、溶媒を除去した。回収した生成物は粉末のＭｎは９５０ｇ／ｍｏｌであった。

[0151]

[表1]

	製造実施例1	製造実施例2	製造実施例3	製造実施例4	製造実施例5	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4	比較製造例5	比較製造例6
	PPE-1	PPE-2	PPE-3	PPE-4	PPE-5	PPE-6	PPE-7	PPE-8	PPE-9	PPE-10	PPE-11
式(1)含有量 (mol%)	100	80	0	70	40	0	–	–	–	–	–
式(2)含有量 (mol%)	0	20	83	30	60	100					
4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール含有量 (mol%)	0	0	17	0	0	0					
Tg (℃)	-80	-43	-50	-35	-5	202	160	214	140	175	155
重量平均分子量 (Mw)	2200	5700	1600	8000	10700	16000	6300	49000	4200	1500	1600
数平均分子量 (Mn)	1400	2300	700	2700	2900	5800	2350	19000	1800	950	950
80℃での粘度	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×

[0152] ［実施例１～１６、比較例１～７］

下記表２に示す配合内容に従い、下記に記載の材料、及び方法で各成分を混合し、ゴム組成物のサンプルを作製した。ポリフェニレンエーテル（Ａ）以外の成分は、下記に示す通りで一律の配合組成とした。

なお、ゴム組成物を構成する各成分の混練については、温度制御装置を備える密閉混練機（内容量０．５Ｌ）を使用し、第一段の混練として、充填率６５％、ローター回転数５０～９０ｒｐｍの条件で、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を混練した。このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は１５０～１６０℃で配合物を得た。

次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、補強充填剤の分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合物の排出温度を１５０～１６０℃に調整した。

冷却後、第三段の混練として、７０℃に設定したオープンロールにて、加硫促進剤、及び硫黄を加えて混練し、未加硫ゴム組成物を得た。

その後、成形し、１６０℃で所定の加硫時間、加硫プレスにて加硫し、加硫後のゴム組成物を得た。加硫時間は、未加硫ゴム組成物の９０％加硫時間に５分を足した値とした。

[0153] （ポリフェニレンエーテル（Ａ））

表１に示す先記で得られたＰＰＥ１～ＰＰＥ９を用いて、種類、及び配合量を変えて、ゴム組成物に混合した。

[0154] （ジエン系エラストマー（Ｂ））

・スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ（旭化成社製　ＨＳ２６５）：７０質量部

・ブタジエンゴム（ＢＲ（宇部興産社製の商品名「Ｕ１５０」）：３０質量部

[0155] （その他の成分）

・シリカ（エボニック　デグサ社製の商品名「Ｕｌｔｒａｓｉｌ　７０００ＧＲ」、窒素吸着比表面積１７０m^2／ｇ）：５質量部、１５．０質量部、５

０．０質量部、７５．０質量部、１００．０質量部、１２０．０質量部

・シランカップリング剤（エボニック　デグサ社製、「Ｓｉ７５」、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）：６．０質量部

・カーボンブラック（東海カーボン社製、シーストＫＨ（Ｎ３３９））：５．０質量部

・軟化剤（ＴＤＡＥオイル（Ｈ＆Ｒ社製、商品名「Ｖ５００」））：３２質量部

・亜鉛華：２．５質量部

・ステアリン酸：２．０質量部

・ワックス、サンノック：１．５質量部

・老化防止剤（Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン）：２．０質量部

・硫黄：２．２質量部

・加硫促進剤１（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフィンアミド）：１．７質量部

・加硫促進剤２（ジフェニルグアニジン）：２．０質量部

[0156] ＜評価＞

得られた各サンプルのゴム組成物及び加硫ゴム組成物について、以下の評価を行った。評価結果を表２に示す。

（１）硬度

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルについて、ＪＩＳＫ６２５３に従い、デュロメータタイプＡの値を測定した。

[0157] （２）引張強度、破断伸び

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルについて、ＪＩＳＫ６２５１の引張試験法に準拠し、引張強度及び破断伸びを測定した。

[0158] （３）加工性（ゴム組成物のムーニー粘度（ＭＬ粘度））

上記で得た未加硫ゴム組成物のサンプルを試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「ＶＲ１１３２」）を用い、ＩＳＯ　２８９に準拠

して、１３０℃、１分間の予熱を行った後に、ローターを毎分２回転で４分間回転させた後の粘度を測定した。以下の指標で判断した。

〇：ＭＬ粘度が１００未満

△：ＭＬ粘度が１００以上１５０未満

×：ＭＬ粘度が１５０以上

[0159] （４）低燃費性（５０℃におけるｔａｎδ）

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルを、レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ＡＲＥＳ」を使用し、５０℃において周波数１０Ｈｚ、ひずみ３％でねじりモード測定したｔａｎδを低燃費性の指標とした。なお、ｔａｎδの値は、以下の指標で判断し、小さい程より良好な低燃費性を示す。

〇：５０℃のｔａｎδが０．１２０未満

△：５０℃のｔａｎδが０．１２０以上０．１３０未満

×：５０℃のｔａｎδが０．１３０以上

[0160] （５）ウェットグリップ性（０℃におけるｔａｎδ）

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルを、レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ＡＲＥＳ」を使用し、０℃において周波数１０Ｈｚ、ひずみ１％でねじりモード測定したｔａｎδをウェットグリップ性の指標とした。なお、ｔａｎδの値は、以下の指標で判断し、大きい程より良好なウェットグリップ性を示す。

〇：０℃のｔａｎδが０．１８０以上

△：０℃のｔａｎδが０．１７０以上０．１８０未満

×：０℃のｔａｎδが０．１７０未満

[0161] （６）アイスグリップ性（－２０℃におけるｔａｎδ）

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルを、レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ＡＲＥＳ」を使用し、－２０℃において周波数１０Ｈｚ、ひずみ１％でねじりモード測定したｔａｎδをアイスグリップ性の指標とした。なお、ｔａｎδの値は、以下の指標で

判断し、大きい程より良好なアイスグリップ性を示す。

〇：－２０℃のｔａｎδが０．３０２以上

△：－２０℃のｔａｎδが０．２７５以上０．３０２未満

×：－２０℃のｔａｎδが０．２７５未満

[0162]（７）加硫速度

上記で得られたゴム組成物を、ＪＩＳ　Ｋ６３００－２「振動式加硫試験機による加硫特性の求め方」に準拠し、レオメータとしてロータレス加硫試験機によって、温度１６０℃において、得られるトルクを縦軸、加硫時間を横軸にした、加硫曲線を測定した。得られた加硫曲線において、加硫開始からトルクが最大値ＭＨまで要した加硫時間をｔｃ（ｍａｘ）とした。ＪＩＳＫ６３００－２の規定から、トルクの最小値ＭＬと最大値ＭＨとの差をＭＥ（ＭＥ＝ＭＨ－ＭＬ）と設定し、トルクが試験開始から、ＭＬ＋９０％ＭＥとなる迄の加硫時間をＴ９０（単位；分）とし、これを加硫速度として、測定した。

[0163]（８）性能バランス

実施例及び比較例で得られた加硫ゴム組成物のサンプルの、前記の低燃費性（５０℃におけるｔａｎδ）、ウェットグリップ性（０℃におけるｔａｎδ）、及びアイスグリップ性（－２０℃におけるｔａｎδ）を鑑みて、以下の指標で性能バランスを判断した。

〇：省燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性の全てで〇

△：省燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性のいずれかに△あり

×：省燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性のいずれかに×あり

[0164]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	製造例	PPE-1	PPE-2	PPE-3	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-4	PPE-5	PPE-6	PPE-7	PPE-8	PPE-9	-	PPE-10	PPE-11
ゴム組成物で使用したポリフェニレンエーテル（A）	ガラス転移温度（℃）	-80	-43	-50	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-5	202	150	214	140	-	175	155
	配合量（phr）	20	20	20	1	5	10	20	20	20	20	20	20	50	60	70	20	20	20	20	20	0	20	20
ゴム組成物で使用したフィラー	シリカ：配合量（phr）	75	75	75	75	75	75	5	15	50	75	100	120	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	(1) A値度	55	57	62	72	68	65	47	50	55	61	71	79	57	56	50	63	79	73	79	72	75	71	70
物性評価	(2) 引張強度（MPa）	23.1	21.7	17.7	18.9	19.3	19.5	17.5	18.4	19.6	20.1	21.5	22.1	21.8	22.2	19.1	19.6	13.8	14.1	13.5	13.9	17.6	13.2	13.4
	(2) 破断伸び（%）	644	593	405	407	413	424	691	655	603	510	444	352	600	623	470	438	234	269	222	250	316	301	303
	(3) ゴム組成物のML指数	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×	○	×	○	×	○	○
	(4) 低燃費性（50℃tanδ）	0.109	0.111	0.119	0.117	0.115	0.112	0.124	0.119	0.116	0.112	0.111	0.108	0.111	0.110	0.118	0.113	0.134	0.132	0.135	0.138	0.120	0.135	0.137
		○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	△	×	×
	(5) ウェットグリップ性（0℃ tanδ）	0.208	0.204	0.190	0.191	0.195	0.198	0.18：	0.192	0.196	0.201	0.205	0.211	0.209	0.212	0.191	0.197	0.172	0.171	0.169	0.173	0.172	0.168	0.169
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	△	△	×	×
	(6) アイスグリップ性（-20℃ tanδ）	0.397	0.386	0.300	0.302	0.319	0.329	0.30：	0.341	0.365	0.378	0.389	0.398	0.391	0.399	0.301	0.312	0.255	0.258	0.254	0.257	0.270	0.251	0.253
		○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	×	×	×
	(7) 加硫速度（T90; min）	4.0	4.2	5.8	5.0	4.8	4.7	4.2	4.3	4.3	4.4	4.5	4.4	4.1	3.8	3.5	4.6	5.7	5.8	5.7	5.8	5.5	5.6	5.7
		○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	×	×	×
(8)性能バランス																								

[0165] 表２より、実施例１～１６においては、硬度、引張強度、破断伸び、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性及び加硫速度に優れ、前記各特性バランスが良好であることもわかった。

比較例１～７においては、硬度、引張強度、破断伸び、加工性、低燃費性、ウェットグリップ性、アイスグリップ性及び加硫速度のいずれか、または、それらのバランスにおいて、実施例に比べて劣ることがわかった。

産業上の利用可能性

[0166] 本実施形態のゴム組成物は、トラック用タイヤ、バス用タイヤ、自動車用タイヤ、オートバイ用タイヤ、オフロード用タイヤ、航空機用タイヤ等のタイヤの構成材料；トレッド、サイドウォール、チェファーストリップ、タイヤゴム層、補強コードコーティング材料、クッション層等のタイヤの構成要素の材料；繊維、薄膜、積層品、自動車部品、医療部品等の工業用部品；機器のハウジング、消費者製品、包装等の成形品；タイヤ硬化ブラダー、インナーチューブ、エアスリーブ、ホース、コンベヤーベルト又は自動車用ベルト等のベルト、ソリッドタイヤ、リトレッド向けタイヤ、履物の構成要素、グラフィックアート用途のためのローラー、防振装置、製薬装置、接着剤、コーキング材、シーリング材、グレージングコンパウンド、保護コーティング、エアクッション、空気バネ、エアベロー、アキュムレーターバッグ、並びに液体貯留法及び硬化法のためのさまざまなブラダーの材料、自動車用サスペンションバンパー、自動車用排気管ハンガー、及びボディーマウントのような成形ゴム部品の材料として産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

[請求項1] 示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテル（Ａ）と、

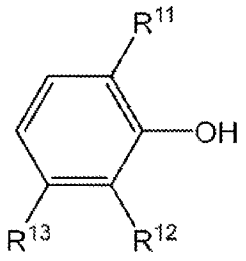
ジエン系エラストマー（Ｂ）と、

を含むことを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項2] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）が、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、下記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、を含み、

下記式（１）及び下記式（２）の繰り返し単位の合計１００ｍｏｌ％に対して、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が３１ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％であり、下記式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位の含有比率が０ｍｏｌ％超６９ｍｏｌ％以下であることを特徴とする、請求項１に記載のゴム組成物。

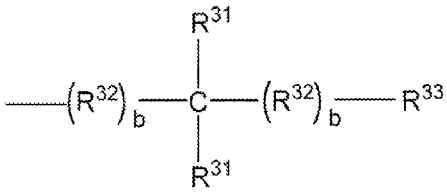
[化1]



・・・式（１）

（式（１）中、Ｒ^{13}は、置換されていてもよい炭素数１５の飽和又は不飽和炭化水素基、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基及び下記式（３）で表される置換基のうちのいずれかである。

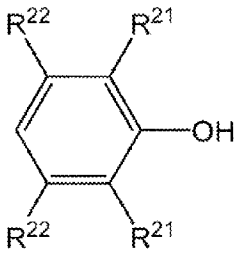
[化2]



・・・式（３）

（式（３）中、Ｒ^{31}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８の直鎖アルキル基を形成するか、又は、２つのＲ^{31}に含まれる原子が互いに結合して炭素数１～８の環状アルキル基を形成しており、Ｒ^{32}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキレン基であり、ｂは各々独立して、０又は１であり、Ｒ^{33}は、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基、又は置換されていてもよいフェニル基である。））

[化3]



・・・式（２）

（式（２）中、Ｒ^{21}は、各々独立して、置換されていてもよい炭素数１～６の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基又はハロゲン原子であり、Ｒ^{22}は、各々独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基又はハロゲン原子である。）

[請求項3] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の８０℃における粘度が１００万ｃＰ未満であることを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量が５５００未満

であることを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）がバイオマス由来モノマーを含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記バイオマス由来モノマーがＣＮＳＬであることを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項7] 前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対し、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）を０．０１～６５質量部含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記ジエン系エラストマー（Ｂ）１００質量部に対し、シリカを１０～１１５質量部含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項9] 示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテルをタイヤ用組成物の原料として用いることを特徴とする、ポリフェニレンエーテルの使用方法。

[請求項10] 加硫ゴムを製造する方法であって、

ジエン系エラストマー（Ｂ）と、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されたガラス転移温度が－１００℃以上０℃未満であるポリフェニレンエーテル（Ａ）と、を混合しゴム組成物を得る工程と、

前記ゴム組成物を加硫する工程と、を含み、

前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）は、不飽和炭化水素基を側鎖に有し、

前記ジエン系エラストマー（Ｂ）と前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）が架橋反応することを特徴とする、加硫ゴムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/043903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 9/00(2006.01)i; ***B60C 1/00***(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08L 71/12***(2006.01)i
FI: C08L9/00; B60C1/00 Z; C08L71/12; C08K3/36

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)

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G65/00-67/04; B60C1/00-19/12

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 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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	WO 2001/000702 A1 (JAPAN AS REPRESENTED BY SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 January 2001 (2001-01-04) claims 1, 3, p. 2, lines 15-22, p. 33, lines 2-15, p. 35, line 22 to p. 38, line 5, example 1	1, 3-7
A		2, 8-10
X	JP 2002-194076 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 July 2002 (2002-07-10) claims 1-2, paragraphs [0003], [0015]-[0018], [0070], [0073]-[0078], example 1	1-7
A		8-10
X	JP 2001-200051 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 24 July 2001 (2001-07-24) claims 1-2, paragraphs [0006], [0019], [0022]-[0024], table 1, example 1	1, 3-7
A		2, 8-10
A	JP 09-040809 A (PIRELLI COORDINAMENTO PNEUMATICI SPA) 10 February 1997 (1997-02-10) entire text	1-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2025	**25 February 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/043903

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/244817 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 24 November 2022 (2022-11-24) entire text	1-10
A	JP 2021-500432 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 07 January 2021 (2021-01-07) entire text	1-10
A	CN 113087894 A (SHANGHAI BRONKOW CHEMICAL CO., LTD.) 09 July 2021 (2021-07-09) entire text	1-10
P, A	JP 2024-134377 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 03 October 2024 (2024-10-03) entire text	1-10
E, A	JP 2025-001935 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 09 January 2025 (2025-01-09) entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/043903

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2001/000702 A1	04 January 2001	JP 3760406 B2 US 6344516 B1 claims 1, 3, p. 1, column 1, line 60 to column 2, line 4, p. 8, column 16, lines 15-36, p. 9, column 17, line 59 to p. 10, column 19, line 10, example 1 EP 1114836 A1	
JP 2002-194076 A	10 July 2002	(Family: none)	
JP 2001-200051 A	24 July 2001	(Family: none)	
JP 09-040809 A	10 February 1997	US 6291588 B1 entire text US 2002/0019484 A1 EP 754571 A1	
WO 2022/244817 A1	24 November 2022	US 2024/0270903 A1 entire text EP 4342930 A1 CN 117279978 A KR 10-2023-0169347 A TW 202300561 A	
JP 2021-500432 A	07 January 2021	US 2021/0230401 A1 entire text WO 2019/077272 A1 EP 3697840 A1	
CN 113087894 A	09 July 2021	(Family: none)	
JP 2024-134377 A	03 October 2024	(Family: none)	
JP 2025-001935 A	09 January 2025	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/043903

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 9/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i
FI: C08L9/00; B60C1/00 Z; C08L71/12; C08K3/36

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））

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G65/00-67/04; B60C1/00-19/12

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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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	WO 2001/000702 A1 (工業技術院長が代表する日本国) 04.01.2001 (2001-01-04) [請求項１]、[請求項３]、第２頁第１５～２２行目、第３３頁第２～１５行目、第３５頁第２２行目～第３８頁第５行目、実施例１	1,3-7
A		2,8-10
X	JP 2002-194076 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 10.07.2002 (2002-07-10) [請求項１]～[請求項２]、[０００３]、[００１５]～[００１８]、[００７０]、[００７３]～[００７８]、実施例１	1-7
A		8-10
X	JP 2001-200051 A (東洋インキ製造株式会社) 24.07.2001 (2001-07-24) [請求項１]～[請求項２]、[０００６]、[００１９]、[００２２]～[００２４]、[表１]、実施例１	1,3-7
A		2,8-10
A	JP 09-040809 A (ピレリ・コオルディナメント・プネウマティチ・ソチエタ・ペル・アツィオーニ) 10.02.1997 (1997-02-10) 全文	1-10

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.02.2025	25.02.2025

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤井　明子 4W 5813
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2022/244817 A1 (旭化成株式会社) 24.11.2022 (2022-11-24) 全文	1-10
A	JP 2021-500432 A (コンパニー ゼネラール デ エタブリッスマン ミシュラン) 07.01.2021 (2021-01-07) 全文	1-10
A	CN 113087894 A (上海邦高化学有限公司) 09.07.2021 (2021-07-09) 全文	1-10
P, A	JP 2024-134377 A (旭化成株式会社) 03.10.2024 (2024-10-03) 全文	1-10
E, A	JP 2025-001935 A (旭化成株式会社) 09.01.2025 (2025-01-09) 全文	1-10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/043903

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2001/000702 A1	04.01.2001	JP 3760406 B2 US 6344516 B1 [請求項１]、[請求項３]、第１頁第１欄第６０行目～同頁第２欄第４行目、第８頁第１６欄第１５～３６行目、第９頁第１７欄第５９行目～第１０頁第１９欄第１０行目、実施例１ EP 1114836 A1	
JP 2002-194076 A	10.07.2002	（ファミリーなし）	
JP 2001-200051 A	24.07.2001	（ファミリーなし）	
JP 09-040809 A	10.02.1997	US 6291588 B1 全文 US 2002/0019484 A1 EP 754571 A1	
WO 2022/244817 A1	24.11.2022	US 2024/0270903 A1 全文 EP 4342930 A1 CN 117279978 A KR 10-2023-0169347 A TW 202300561 A	
JP 2021-500432 A	07.01.2021	US 2021/0230401 A1 全文 WO 2019/077272 A1 EP 3697840 A1	
CN 113087894 A	09.07.2021	（ファミリーなし）	
JP 2024-134377 A	03.10.2024	（ファミリーなし）	
JP 2025-001935 A	09.01.2025	（ファミリーなし）	