

(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1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/018185 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/00 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024442

(22) 国際出願日: 2024年7月5日(05.07.2024)

(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 2023-117381 2023年7月19日(19.07.2023) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細川 翔也 (HOSOKAWA, Shoya); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 隼人 (KATO, Hayato); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎ノ門ダイビルイースト Tokyo (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve a rubber composition containing a rubber component and cellulose fibers, and to provide a method for manufacturing such a rubber composition having excellent strength. Specifically, the present invention provides a rubber composition containing: component A which is a rubber component; component B which is a cellulose-based filler; component C which is a water-soluble polymer, preferably, a carboxymethyl cellulose having a B-type viscosity of 20 mPa·s or more when made into a 1 mass%-aqueous solution (25°C, 30 rpm), or a salt of the carboxymethyl cellulose; and, preferably, component D which is a crosslinkable compound having an amino group, and a thiosulfate group or an α, β -unsaturated carbonyl group. Also provided is a method for manufacturing the rubber composition, the method comprising a step for mixing and drying components A-C, preferably components A-D.

(57) 要約: 本発明は、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物を向上させること、およびそのような強度の良好なゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、成分A: ゴム成分と、成分B: セルロース系充填剤と、成分C: 水溶性高分子、好ましくは1質量%水溶液(25°C、30rpm)のB型粘度が20mPa・s以上であるカルボキシメチルセルロース又はその塩を含み、好ましくはさらに成分D: チオ硫酸基又は α, β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物を含む、ゴム組成物を提供する。また、成分A~C、好ましくは成分A~Dを混合し乾燥する工程を含む、前記ゴム組成物の製造方法も提供する。



WO 2025/018185 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ゴム成分とセルロース系繊維とを含むゴム組成物は、優れた機械強度を有することが知られている。例えば、特許文献1には、ゴム成分、無機充填剤、可塑剤、及び、所定の物性を有する粉末状セルロースを所定の配合比で含むゴム組成物が、成形性、機械的特性等に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6878787号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ゴム成分とセルロース系繊維を含むゴム組成物は、様々な分野での応用が期待されており、更なる強度の向上が必要とされている。

[0005] そこで本発明は、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物を向上させること、およびそのような強度の良好なゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

[0006] 本発明は、以下の〔1〕～〔11〕を提供する。

〔1〕成分A：ゴム成分と、

成分B：セルロース系充填剤と、

成分C：水溶性高分子と、

を含む、ゴム組成物。

〔2〕成分Bは、微細セルロース繊維を含む、〔1〕に記載のゴム組成物。

〔3〕成分Bは、セルロースナノファイバー又はセルロースマイクロフィブリルを含む、〔1〕に記載のゴム組成物。

〔４〕成分Ｃの量が、成分Ａ１００質量部に対し０．０５～５質量部である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のゴム組成物。

〔５〕成分Ｄ：チオ硫酸基又は α ， β －不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物をさらに含む、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のゴム組成物。

〔６〕アミノ基は、 $-\text{NH}_2$ 基である、〔５〕に記載のゴム組成物。

〔７〕成分Ｄは、

チオ硫酸基とアミノ基とが、アルキル基で連結されている化合物か、又は、

α ， β －不飽和カルボニル基とアミノ基とが、芳香環とアミド結合を含む２価の基で連結されている化合物を少なくとも含む、〔５〕又は〔６〕に記載のゴム組成物。

〔８〕アルキル基は、炭素原子数１～６のアルキル基である、〔７〕に記載のゴム組成物。

〔９〕成分Ｄが、 $\text{S}-(3\text{-アミノプロピル})$ チオ硫酸を少なくとも含む、〔５〕～〔８〕のいずれか１項に記載のゴム組成物。

〔１０〕成分Ａ：ゴム成分と、成分Ｂ：セルロース系充填材と、成分Ｃ：水溶性高分子とを、混合し混合物を得る工程、および、

得られる混合物を乾燥する工程を含む、〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のゴム組成物の製造方法。

〔１１〕乾燥後の乾燥物を加硫する工程を更に含む、〔１０〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、強度、中でも良好な動的粘弾性を示すことのできる、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物、およびその効率的な製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] [１．ゴム組成物]

ゴム組成物は、下記の成分A～Cを含み、好ましくは、成分Dをさらに含む。

[0009] [1. 1 成分A：ゴム成分]

成分Aは、ゴム成分である。ゴム成分として、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、アクリルゴム（ACM）、フッ素ゴム（FKM）、エピクロルヒドリンゴム（CO，ECO）、ウレタンゴム（U）、シリコーンゴム（Q）、ハロゲン化ブチルゴム、多硫化ゴム等の合成ゴムが挙げられ、特に限定されるものではない。さらに、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン系熱可塑エラストマー、ポリジエン系熱可塑性エラストマー、塩素系熱可塑性エラストマー、エンジニアリングプラスチック系エラストマーといった熱可塑性エラストマーも使用できる。

[0010] 成分Aとしては、天然ゴム（NR）がより好ましい。

[0011] ゴム成分の加硫は、一般に、イオウまたはイオウ供与性化合物と、スルフェンアミド系、チウラム系化合物等の汎用の各種加硫促進剤と、を組合せて用いた加硫系によって行われる。有機過酸化物架橋も可能である。有機過酸化物としては、例えば、第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1，1－ジ（第3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（第3ブチルパーオキシ）ヘキサン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（第3ブチルパーオキシ）ヘキシン－3，1，3－ジ（第3ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n－ブチル－4，4－ジ（第3ブチルパーオキシ）バレレート等の一般的に用いられている化合物が用いられる。有機過

酸化物架橋の際には、多官能性不飽和化合物、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N' -m-フェニレンビスマレイミドを併用することが好ましい。

[0012] [1. 2 成分B：セルロース系充填剤]

成分Bは、セルロース系充填剤である。セルロース系充填剤は、セルロース原料に由来する充填剤であればよく、例えば、パルプ繊維、粉末状セルロース、微細セルロース繊維が挙げられる。

[0013] [セルロース原料]

セルロース原料としては、通常は木材であり、広葉樹、針葉樹、これらの2種以上の組み合わせ、のいずれでもよい。広葉樹としては、例えば、ブナ属（例、ブナ）、シナノキ（例、シナノキ）、カバノキ属（例、シラカバ、ミズメ）、ヤマナラシ属（例、ポプラ）、ユーカリ属（例、ユーカリ）、アカシア属（例、アカシア）、コナラ属（例、ナラ、ウバメガシ、コナラ、クヌギ）、カエデ属（例、イタヤカエデ）、ハリギリ属（例、センノキ）、ニレ属（例、ニレ）、キリ属（例、キリ）、モクレン属（例、ホオノキ）、ヤナギ属（例、ヤナギ）、トチノキ属（例、トチノキ）、ケヤキ属（例、ケヤキ）、ミズキ属（例、ミズキ）、トネリコ属（例、アオダモ）植物が挙げられ、ユーカリ属植物が好ましい。針葉樹としては、例えば、スギ属（例、スギ）、トウヒ属（例、エゾマツ）、カラマツ属（例、カラマツ、ウェスタンラッチ、タマラック）、マツ属（例、クロマツ、ヒメコマツ、ラジアータマツ、イースタンホワイトパイン）、モミ属（例、トドマツ、モミ、ウェスタンファー）、イチイ属（例、イチイ）、クロベ属（例、ネズコ、イエローシーダー（ベイヒバ））、トウヒ属（例、ハリモミ、イラモミ、トウヒ、シトカスプルス（ベイトウヒ）、イースタンズプルス）、マキ属（例、イヌマキ）、ヒノキ属（例、サワラ、ヒノキ、ロウソンヒノキ（ベイヒ））、トガサワラ属（例、トガサワラ、ダグラスファー（ベイマツ）、ウェスタンヘムロック）、アスナロ属（例、アスナロ、ヒバ）、ツガ属（例、ツガ、コメ

ツガ)、イヌガヤ属(例、イヌガヤ)植物が挙げられ、スギ属植物、マツ属植物が好ましい。一方、原料は非木材でもよく、例えば、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地廃棄物が挙げられる。

[0014] [成分Bの例：(1) パルプ繊維]

パルプ繊維としては、例えば、針葉樹未漂白クラフトパルプ(NUKP)、針葉樹漂白クラフトパルプ(NBK P)、広葉樹未漂白クラフトパルプ(LUKP)、広葉樹漂白クラフトパルプ(LBK P)、針葉樹未漂白サルファイトパルプ(NUSP)、針葉樹漂白サルファイトパルプ(NBSP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、リントーパルプ、再生パルプ、古紙等)、非木材パルプ、これらから選ばれる2以上の組合せが挙げられ、特に限定されない。

[0015] パルプ繊維の平均繊維径は特に制限されないが、通常、60 μm 以下、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、又は20 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下である。針葉樹クラフトパルプの平均繊維径は、30~60 μm 程度、広葉樹クラフトパルプでは10~30 μm 程度、その他のパルプ(一般的な精製を経たもの)では50 μm 程度(例えば、40~60 μm)である。例えばチップ等の数cm大のものを精製した原料を用いる場合、リファイナー、ビーター等の離解機で機械的処理を行う等、平均繊維径を調整するための処理(例えば、50 μm 以下に調整)を行ってもよい。

[0016] [成分Bの例：(2) 粉末状セルロース]

粉末状セルロースは、セルロース原料に由来する粉末状のセルロースである。その製造方法としては、例えば、方法1：パルプを酸(例えば、無機酸(具体的には例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸)で酸加水分解処理したのち、粉碎処理等の処理を行う方法；方法2：パルプを酸加水分解処理を施さずに機械粉碎等の処理を行う方法が挙げられ、方法1が好ましい。方法1により、不純物の少ない粉末状セルロースを得ることができる。

[0017] 粉末状セルロースの平均粒子径は、1 μm 以上が好ましく、より好ましく

は $3\mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径は、 $70\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下または $15\mu\text{m}$ 未満、さらにより好ましくは $11\mu\text{m}$ 以下である。したがって、粉末状セルロースの平均粒子径は、 $1\sim 70\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 、 $1\sim 25\mu\text{m}$ または $1\sim 15\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1\sim 11\mu\text{m}$ である。本明細書において、平均粒子径は、測定原理としてレーザー散乱法を用い、粒度分布を蓄積分布として表した場合に、体積蓄積分布が 50% となるとき値とする。

[0018] 粉末状セルロースの重合度（平均重合度）は、好ましくは 100 以上、より好ましくは 200 以上である。上限は、好ましくは 1400 以下、より好ましくは 1000 以下、さらに好ましくは 500 以下、さらにより好ましくは 400 以下である。したがって、粉末状セルロースの重合度は、好ましくは $100\sim 1400$ 、より好ましくは $100\sim 1000$ または $100\sim 500$ であり、さらに好ましくは $100\sim 500$ 、 $100\sim 400$ または $200\sim 500$ 、さらにより好ましくは $100\sim 400$ または $200\sim 400$ である。重合度は、第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験（2）記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法により求めることができる。結晶セルロースの確認試験（2）記載の方法で計測ができない範囲については、例えばパルプ・ポリマー用全自動粘度測定システムRPV-1（RHEOTEK製）を用い、極限粘度を計測し、「VISCOSITY MEASUREMENTS OF CELLULOSE/SO₂-AMINE DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION」（磯貝ら著、1998）に記載の $[\eta] = 0.909 \times \text{DPO.85}$ （文献中の式（2））の式から求めることができる。

[0019] 粉末状セルロースの見掛け比重は、 $0.1\sim 0.6\text{g/ml}$ が好ましく、 $0.1\sim 0.45\text{g/ml}$ がより好ましく、 $0.15\sim 0.45\text{g/ml}$ がさらに好ましく、 $0.2\sim 0.4\text{g/ml}$ がとりわけ好ましい。見掛け比重は、 100ml メスシリンダーに試料を 10g 投入し、メスシリンダーの底

を試料の高さが低下しなくなるまでたたき続け（手動にて10分間を目安）、平らになった表面の目盛を読み、試料の質量で割ることにより算出できる。

[0020] 粉末状セルロースのセルロースⅠ型結晶化度は、70～90%が好ましく、80～90%がより好ましい。セルロースⅠ型結晶化度は、試料をX線回折測定し、 22.6° 付近の(200)ピークと、(200)と(110)の谷(18.5° 付近)の強度を測定し比較して算出できる。結晶化度は、セルロース原料の種類、製造方法により調整できる。酸加水分解処理を経て（例えば(1)の方法により）製造される粉末状セルロースは、結晶化度が高い傾向にあり、当該処理を経ずに（例えば(2)の方法により）製造された粉末状セルロースは、結晶化度が低い傾向がある。

[0021] [成分Bの例(3)：微細セルロース繊維]

微細セルロース繊維とは、セルロース原料に由来する微細繊維状のセルロースである。微細繊維状のセルロースとは、例えば微細セルロース繊維の分散液(1wt%)を可視分光分析装置(UV-1800、島津製作所製)を用いて光路長1cm/660nmで得られる光線透過率が1～99%の範囲を示すものである。微細セルロース繊維の製造方法としては、パルプを解繊処理する方法、及び、必要に応じて解繊前後に（通常は解繊前に）化学変性処理する方法が挙げられる。ナノオーダーの繊維径を有する微細セルロース繊維をセルロースナノファイバーと称し、ミクロンオーダーの繊維径を有する微細セルロース繊維をセルロースマイクロフィブリルと言う。微細セルロース繊維のサイズは、微細化処理、化学変性処理の条件等により調整できる。

なお前述する粉末状セルロースは水などの溶媒に攪拌しても分散状態にならず沈降を起こすため、分散液の光線透過率を測定することは出来ず、微細セルロース繊維とは明確に区別されることができる。

[0022] [成分Bの例(3-1)：セルロースナノファイバー]

本明細書において、セルロースナノファイバー(CNF)とは、微細化処

理を経て調製される、ナノオーダーの繊維径を有するセルロース繊維を意味する。

[0023] CNFの平均繊維径（長さ加重平均繊維径）は、500nm以下、好ましくは300nm以下、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下である。下限は特に限定されないが、通常は1nm以上、好ましくは2nm以上である。したがって、CNFの平均繊維径（長さ加重平均繊維径）は、通常1～500nm又は2～500nm、好ましくは2～300nm又は2～100nm、より好ましくは2～50nm又は3～30nmである。平均繊維長（長さ加重平均繊維長）は、通常、50～2000nm、好ましくは100～1000nmである。CNFのアスペクト比は、通常10以上、好ましくは50以上である。上限は特に限定されないが、通常は1000以下である。

[0024] 微細セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、バルメット株式会社製フラクショネーターにより求めることができる。フラクショネーターを用いた場合、それぞれ、length-weighted fiber width及びlength-weighted average fiber lengthとして求めることができる。微細セルロース繊維の平均アスペクト比は、式：平均アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径により算出できる。

[0025] [成分Bの例（3-2）：セルロースマイクロフィブリル]

本明細書において、セルロースマイクロフィブリル（マイクロフィブリル化セルロース、MFC）は、微細化処理を経て調製される、マイクロオーダーの繊維径を有するセルロース繊維を意味する。

[0026] MFCの平均繊維径（平均繊維幅）は、通常500nm以上、1μm以上が好ましく、3μm以上がより好ましい。これにより、未解繊のセルロース繊維に比べて高い保水性を呈することができ、微細に解繊されたCNFと比較して少量でも高い強度付与効果や歩留まり向上効果が得られる。平均繊維径の上限は60μm以下が好ましく、40μm以下がより好ましく、30μ

m以下がさらに好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましいが、特に制限はない。平均繊維長は、通常、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $550\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $600\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。上限は、特に限定されないが、通常、 $3,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2,500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1,500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $1,400\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $1,300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。MFCのアスペクト比は、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、7以上がさらに好ましく、10以上、20以上又は30以上でもよい。アスペクト比の上限は特に限定されないが、1000以下が好ましく、100以下がより好ましく、80以下がさらに好ましい。

[0027] [変性]

微細セルロース繊維は、変性微細セルロース繊維でもよく無変性微細セルロース繊維でもよい。変性微細セルロース繊維とは、グルコース単位に含まれる3つのヒドロキシル基の少なくともいずれかが化学変性（以下、単に「変性」と記載する）している微細セルロース繊維（例えば、セルロースナノファイバー、セルロースマイクロフィブリル）を意味する。化学変性処理により、セルロース繊維の微細化が十分に進み、解繊により均一な平均繊維長及び平均繊維径のセルロースナノファイバーが得られる。そのため、ゴム成分と複合化した際に、十分な補強効果を発揮し得る。このような観点から、変性処理したセルロース繊維が好ましい。

[0028] 変性としては、例えば、酸化、エーテル化、リン酸エステル化等のエステル化、シランカップリング、フッ素化、カチオン化等が挙げられる。中でも、酸化（カルボキシル化）、エーテル化、カチオン化、エステル化が好ましく、酸化（カルボキシル化）がより好ましい。

[0029] ー酸化（カルボキシル化）ー

酸化された微細セルロース繊維は、通常、セルロース分子鎖を構成するグ

ルコピラノース単位に含まれる１級水酸基を有する炭素原子の少なくとも１つ（例えば、Ｃ６位の１級水酸基を有する炭素原子）が酸化されている構造を有する。酸化処理したセルロース繊維や酸化処理したセルロースナノファイバー中のカルボキシ基の量は、絶乾質量に対して、好ましくは０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．８ｍｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上である。当該量の上限は、好ましくは３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、さらに好ましくは２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。カルボキシ基の量は０．５～３．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、０．８～２．５ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、１．０～２．０ｍｍｏｌ／ｇがさらに好ましい。カルボキシ基量は、セルロース繊維を酸化する際の条件（例えば、酸化剤の添加量、反応時間）をコントロールして調整できる。また、これらの条件のコントロールにより、カルボキシレート基、アルデヒド基の量も調整できる。

[0030] カルボキシ基量は、以下の手順で算出できる。酸化セルロースの０．５質量％スラリー（水分散液）６０ｍｌを調製する。調製したスラリーに０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５に調整する。次いで０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ a ）から、下式を用いてカルボキシ基量を算出する：

$$\text{カルボキシ基量 [mmol/g 酸化セルロース]} = a [\text{ml}] \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量 [g]}$$

[0031] 酸化方法は特に限定されないが、一例として、 N -オキシ化合物と、臭化物、ヨウ化物又はこれらの混合物の存在下で、酸化剤を用いて水中でセルロース原料を酸化する方法が挙げられる。この方法によれば、セルロース表面のグルコピラノース環のＣ６位の１級水酸基が選択的に酸化され、アルデヒド基、カルボキシ基（ $-COOH$ ）、及びカルボキシレート基（ $-COO^-$ ）からなる群より選ばれる少なくとも一種の基が生じる。反応時のセルロース原料の濃度は特に限定されないが、５質量％以下が好ましい。

[0032] N-オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生し得る化合物をいう。ニトロキシラジカルとしては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル (TEMPO) 及びその誘導体 (例えば、4-ヒドロキシTEMPO) が挙げられる。N-オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。N-オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、0.01mmol以上が好ましく、0.02mmol以上がより好ましい。上限は、10mmol以下が好ましく、1mmol以下がより好ましく、0.5mmol以下が更に好ましい。N-オキシル化合物の使用量は絶乾1gのセルロース原料に対して、0.01~10mmolが好ましく、0.01~1mmolがより好ましく、0.02~0.5mmolがさらに好ましい。N-オキシル化合物の反応系に対する使用量は、通常、0.1~4mmol/Lである。

[0033] 臭化物とは、臭素を含む化合物であり、例えば、水中で解離してイオン化可能なアルカリ金属の臭化物が挙げられる。また、ヨウ化物とは、ヨウ素を含む化合物であり、例えば、アルカリ金属のヨウ化物が挙げられる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、0.1~100mmolが好ましく、0.1~10mmolがより好ましく、0.5~5mmolがさらに好ましい。

[0034] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷が少ないことから、次亜ハロゲン酸又はその塩が好ましく、次亜塩素酸又はその塩がより好ましく、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。酸化剤の適切な使用量は、例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、0.5~500mmolが好ましく、0.5~50mmolがより好ましく、1~25mmolがさらに好ましく、3

～10mmolがさらにより好ましい。また、例えば、N-オキシ化合物1molに対して1～40molが好ましい。

[0035] セルロース原料の酸化工程は、比較的温和な条件であっても反応は効率よく進行する。よって、反応温度は、4～40℃が好ましく、また15～30℃程度、すなわち室温でもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシ基が生成するため、反応液のpHの低下が認められる。酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液のpHを、8～12、又は10～11程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいことから、水が好ましい。

[0036] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常は0.5～6時間、例えば、0.5～4時間程度である。

[0037] 酸化反応は、2段階に分けて実施してもよい。例えば、1段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、1段目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、効率よく酸化させることができる。

[0038] カルボキシ化（酸化）方法の別の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより酸化する方法（オゾン酸化）が挙げられる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも2位及び6位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、50～250g/m³が好ましく、50～220g/m³がより好ましい。オゾン添加量は、セルロース原料の固形分を100質量部とした際に、0.1～30質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましい。オゾン処理温度は、0～50℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、1～360分程度であり、30～360分程度が好ましい。オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロース原料が過度に酸化及び分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。

[0039] オゾン処理を施した後に、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。追酸化処理の手順としては、例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作製し、溶液中に酸化セルロースを浸漬させることが挙げられる。

[0040] カルボキシ基の量の測定方法の一例を以下に説明する。酸化セルロースの 0.5 質量%スラリー（水分散液）60 mL を調製し、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 とした後、0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH が 11 になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下記の（式 2）を用いて算出することができる。

（式 2）：カルボキシ基の量 $[mmol/g \text{ (酸化セルロース又は酸化セルロースナノファイバー)}] = a [mL] \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量又は酸化セルロースナノファイバー質量} [g]$

[0041] 一酸型酸化セルロース及び脱塩一

酸化セルロースは、酸化を経た結果カルボキシ基を含有するが、酸型カルボキシ基（ $-COOH$ ）を塩型カルボキシ基（例えば、 $-COO^-$ 、 $-COONa$ ）よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。塩型カルボキシ基、酸型カルボキシ基の量は、脱塩処理により調整できる。脱塩処理により、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基に変換できる。本明細書において、酸化セルロース（脱塩を経たもの）を酸型酸化セルロース、酸化セルロース（後述の脱塩処理を経ていないもの）を、塩型酸化セルロースという。塩型酸化セルロースは、通常、塩型カルボキシ基を主に有する。一方、酸型酸化セルロースは、酸型カルボキシ基を多く有し、カルボキシ基に占める酸型カルボキシ基の割合は、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。酸型酸化セルロースは、成分 C とともにより優れた補強効果を発揮し得る。

酸型カルボキシ基の割合は以下の手順で算出できる。

1) 先ず、脱塩処理前の酸型酸化セルロースの固形分濃度 0.1 質量%水分分散体を 250 mL 調製する。調製した水分分散体に、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 とした後、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH が 11 になるまで電気電導度を測定する。電気電導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (a) から、下式を用いて、酸型カルボキシ基量および塩型カルボキシ基量、つまりトータルのカルボキシ基量を算出する：

$$\text{トータルのカルボキシ基量 (mmol / g 酸化セルロース (塩型))} = a \text{ (ml)} \times 0.1 / \text{酸化セルロース (塩型) の質量 (g)}$$

2) 脱塩処理した酸型酸化セルロースの固形分濃度 0.1 質量%水分分散体を 250 mL 調製する。調製した水分分散体に、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH が 11 になるまで電気電導度を測定する。電気電導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (b) から、下式を用いて、酸型カルボキシ基量を算出する：

$$\text{酸型カルボキシ基量 (mmol / g 酸型酸化セルロース)} = b \text{ (ml)} \times 0.1 / \text{酸型酸化セルロースの質量 (g)}$$

3) 算出したトータルのカルボキシ基量と酸型カルボキシ基量から、下式を用いて、酸型カルボキシ基の割合を算出する。

$$\text{酸型カルボキシ基の割合 (\%)} = (\text{酸型カルボキシ基量} / \text{トータルのカルボキシ基量}) \times 100$$

[0042] 脱塩を行う時期は、酸化後であればよく、解繊前後のいずれでもよいが、通常は酸化後であり、解繊の前である。脱塩は、通常、塩型酸化セルロースに含まれる塩（例、ナトリウム塩）をプロトンに置換することにより実施される。脱塩の方法としては例えば、系内を酸性に調整する方法、及び、酸化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。系内を酸性に調整する方法の場合、系内の pH は、好ましくは 2～6、より好ましくは 2～5、さらに好ましくは 2.3～5 に調整される。酸性に調整するには、

通常は酸（例えば、硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸、亜硝酸、リン酸等の無機酸；酢酸、乳酸、蔞酸、クエン酸、蟻酸等の有機酸）が用いられる。酸の添加後には、適宜洗浄処理を行ってもよい。前記の陽イオン交換樹脂は、対イオンが H^+ である限り、強酸性イオン交換樹脂および弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。酸化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。接触後の陽イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0043] エーテル化

エーテル化としては、例えば、カルボキシアルキル化、メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、エチルヒドロキシエチル化、及びヒドロキシプロピルメチル化が挙げられ、カルボキシアルキル化が好ましく、カルボキシメチル化がより好ましい。

[0044] カルボキシアルキル化セルロース繊維は、通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）がカルボキシメチル化されている構造を有する。

[0045] カルボキシアルキル化セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシアルキル置換度（好ましくはカルボキシメチル置換度（CM-DS））は、0.01以上、0.02以上又は0.05以上が好ましく、0.10以上がより好ましく、0.15以上がさらに好ましく、0.20以上がさらにより好ましく、0.25以上がとりわけ好ましい。これにより、化学変性による効果を得るための置換度を確保できる。当該置換度の上限は、0.50以下が好ましく、0.45以下、0.40以下又は0.35以下がより好ましい。これにより、セルロース繊維の水への溶解が起こりにくくなり、水中で繊維形態を維持できる。従って、カルボキシアルキル置換度は、0.01～0.50が好ましく、0.01～0.45がより好ましく、0.02～0.40、0.10～0.35又は0.20～0.30がさらに好ましい。

[0046] 置換度、例えば、カルボキシメチル置換度は、下記の方法で測定し得る。

カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約 2.0 g を精秤して、300 mL 共栓付き三角フラスコに入れる。メタノール 1,000 mL に特級濃硝酸 100 mL を加えた液 100 mL を加え、3 時間振とうして、塩型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「塩型 CM 化セルロース」ともいう）を酸型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「酸型 CM 化セルロース」ともいう）に変換する。酸型 CM 化セルロース（絶乾）を 1.5～2.0 g 精秤し、300 mL 共栓付き三角フラスコに入れる。80%メタノール 15 mL で酸型 CM 化セルロースを湿潤し、0.1 N の NaOH を 100 mL 加え、室温で 3 時間振とうする。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 N の H_2SO_4 で過剰の NaOH を逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（CM-DS）を算出し得る：

$$A = [(100 \times F - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4 \text{ (mL)}) \times F') \times 0.1] /$$

（酸型 CM 化セルロースの絶乾質量（g））

$$CM-DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A：酸型 CM 化セルロースを 1 g 中和するのに要する 1 N の NaOH 量（mL）

F'：0.1 N の H_2SO_4 のファクター

F：0.1 N の NaOH のファクター

[0047] カルボキシアルキル置換度は、反応させるカルボキシアルキル化剤の添加量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0048] カルボキシアルキル化の方法としては例えば、出発原料（発底原料）としてのセルロース系原料をマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。カルボキシメチル化を例に取り以下説明する。

[0049] 未変性のセルロース繊維（セルロース原料：例えばパルプ）を出発原料にし、マーセル化処理を行った後、エーテル化反応を行うことでカルボキシメチル化したセルロースを製造し得る。当該反応は、通常、溶媒の存在下で行

う。溶媒としては、例えば、水、低級アルコール（例、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第3級ブタノール）を1種単独で、又は2種以上の混合溶媒を使用し得る。なお、低級アルコールを混合する場合、低級アルコールの混合割合は、好ましくは60～95質量%である。溶媒の量は、質量換算で、セルロース原料に対して3倍程度である。当該量の上限は特に限定されないが20倍以下である。溶媒の量は、質量換算で、セルロース原料に対して3～20倍であることが好ましい。

[0050] マーセル化剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。マーセル化剤の使用量は、モル換算で、出発原料の無水グルコース残基当たり0.5倍以上が好ましく、1.0倍以上がより好ましく、1.5倍以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常、20倍以下であり、10倍以下が好ましく、5倍以下がより好ましい。マーセル化剤の使用量は、モル換算で、0.5～20倍が好ましく、1.0～10倍がより好ましく、1.5～5倍がさらに好ましい。

[0051] マーセル化の反応温度は、通常、0℃以上であり、好ましくは10℃以上である。上限は、通常、70℃以下であり、好ましくは60℃以下である。反応温度は、通常、0～70℃であり、好ましくは10～60℃である。マーセル化の反応時間は、通常、15分以上であり、好ましくは30分以上である。上限は、通常、8時間以下であり、好ましくは7時間以下である。反応時間は、通常、15分～8時間であり、好ましくは30分～7時間である。

[0052] エーテル化反応は、通常、カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に追加して行う。カルボキシメチル化剤としては、例えば、モノクロロ酢酸又はその塩（例えば、ナトリウム塩等の金属塩）が挙げられる。

カルボキシメチル化剤の添加量は、モル換算で、セルロース原料のグルコース残基当たり0.05倍以上が好ましく、0.5倍以上がより好ましく、0.8倍以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常、10.0倍以下で

あり、5倍以下が好ましく、3倍以下がより好ましい。カルボキシメチル化剤の添加量は、モル換算で、好ましくは0.05～10.0倍であり、より好ましくは0.5～5倍であり、さらに好ましくは0.8～3倍である。

[0053] 反応温度は、通常、30℃以上であり、好ましくは40℃以上である。上限は、通常、90℃以下であり、好ましくは80℃以下である。反応温度は、通常、30～90℃であり、好ましくは40～80℃である。反応時間は、通常、30分以上であり、好ましくは1時間以上である。上限は、通常、10時間以下であり、好ましくは4時間以下である。反応時間は、通常、30分～10時間であり、好ましくは1時間～4時間である。なお、カルボキシメチル化反応時は、必要に応じて反応液を攪拌してもよい。

[0054] ーカルボキシメチルセルロースとの相違ー

カルボキシアルキル化セルロース繊維は、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持される（水不溶性である）ことが好ましい。カルボキシアルキル化セルロース繊維は、水に溶解し粘性を付与する水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロース（例えば、後述する成分C）とは区別される。カルボキシアルキル化セルロース繊維の水分散液を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができる。一方、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースの水分散液を観察しても、繊維状の物質は観察されない。また、アニオン変性セルロース繊維は、結晶性を有し、X線回折で測定した際に、セルロースⅠ型結晶のピークを観測することができるが、水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース粉末を同様に測定した際には、通常、セルロースⅠ型結晶はみられない。

[0055] ー酸型カルボキシアルキル化セルロース及び脱塩ー

カルボキシアルキル化セルロースは、酸型カルボキシ基を塩型カルボキシ基よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。塩型カルボキシ基、酸型カルボキシ基の量は、脱塩処理により調整できる。脱塩処理により、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基に変換できる。本明細書において、カルボキシアルキル化セルロース（

脱塩を経たもの)を酸型カルボキシアルキル化セルロース、カルボキシアルキル化セルロース(後述の脱塩処理を経ていないもの)を、塩型カルボキシアルキル化セルロースという。塩型カルボキシアルキル化セルロースは、通常、塩型カルボキシ基($-\text{COO}^-$)を主に有する。一方、酸型カルボキシアルキル化セルロースは、酸型カルボキシ基を多く有し、酸型カルボキシアルキル化セルロースが有するカルボキシ基の量に対する酸型カルボキシ基の量の割合は、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。酸型カルボキシアルキル化セルロースは、成分Cとの補強効果により優れるものと推測される。酸型カルボキシ基の割合の算出方法は前述のとおりである。

[0056] 脱塩を行う時期は、通常はカルボキシアルキル化後であり、好ましくはエーテル化後フィブリル化前である。脱塩の方法としては例えば、カルボキシアルキル化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。陽イオン交換樹脂は、対イオンが H^+ である限り、強酸性イオン交換樹脂および弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。カルボキシアルキル化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。一例を挙げると、カルボキシアルキル化セルロース水分散体に対し、陽イオン交換樹脂添加後の水分散体のpHが好ましくは2~6、より好ましくは2~5となるように、比率を調整できる。接触後の陽イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0057] エステル化(リン酸エステル化) —

エステル化セルロース繊維の第1の例としては、リン酸化セルロースが挙げられる。リン酸化セルロースは通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ(例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子)がリン酸化されている構造を有する。

[0058] リン酸エステル化CNFにおけるグルコース単位当たりのリン酸系の基の置換度(以下、単に「リン酸基置換度」と呼ぶ。)は、0.001以上0.

40未満が好ましい。リン酸基置換度は、以下の方法で測定し得る。固形分量が0.2質量%のリン酸エステル化CNFのスラリーを調製する。スラリーに対し、体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90 μ mのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーとを分離することにより、水素型リン酸エステル化CNFを得る。次いで、イオン交換樹脂による処理後のスラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を、30秒に1回、50 μ Lずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測する。計測結果のうち、急激に電気伝導度が低下する領域において必要としたアルカリ量(mmol)を、滴定対象スラリー中の固形分(g)で除すことにより、水素型リン酸エステル化CNF1g当たりのリン酸基量(mmol/g)を算出する。さらに、リン酸エステル化CNFのグルコース単位当たりのリン酸基置換度を、次式によって算出する：

$$\text{リン酸基置換度} = 0.162 \times A / (1 - 0.079 \times A)$$

A：水素型リン酸エステル化CNFの1gあたりのリン酸基量(mmol/g)。

[0059] リン酸基置換度は、リン酸基を有する化合物の添加量、必要に応じて用いる塩基性化合物の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0060] リン酸化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に対しリン酸基を有する化合物を反応させる方法（リン酸エステル化）が挙げられる。リン酸エステル化方法としては、例えば、セルロース系原料（例えば、懸濁液（固形分濃度が約0.1～10質量%））にリン酸基を有する化合物の粉末または水溶液を混合する方法、セルロース系原料の水分散体にリン酸基を有する化合物の水溶液を添加する方法が挙げられ、後者が好ましい。これにより、反応の均一性を高め、且つエステル化効率を高めることができる。リン酸基を有する化合物の水溶液のpHは、リン酸基の導入の効率を高める観点から7以下が好ましく、加水分解を抑える観点から3～7がより好ましい。

[0061] リン酸基を有する化合物としては、例えば、リン酸、ポリリン酸、亜リン

酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸、これらのエステルや塩等が挙げられる。これらの化合物であると、低コストであり、扱い易く、セルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れる。リン酸基を有する化合物の具体例としては、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウムが挙げられる。リン酸基を有する化合物は１種、あるいは２種以上を併用することができる。セルロース原料に対するリン酸基を有する化合物の添加量は、セルロース原料の固形分１００質量部に対して、リン元素換算で、０．１～５００質量部が好ましく、１～４００質量部がより好ましく、２～２００質量部がさらに好ましい。これにより、リン酸基を有する化合物の使用量に見合った収率を効率よく得ることができる。反応温度は０～９５℃が好ましく、３０～９０℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常１～６００分程度であり、３０～４８０分が好ましい。エステル化反応の条件がこれらのいずれかの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを抑制でき、リン酸エステル化セルロースの収率を向上できる。リン酸基を有する化合物を反応させる際、さらに塩基性化合物（例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の塩基性を示すアミノ基を有する化合物）を反応系に加えてもよい。

エステル化後に得られた懸濁液は、必要に応じて脱水し、脱水後には加熱処理を行うことが好ましい。これにより、セルロース原料の加水分解を抑えることができる。加熱温度は、１００～１７０℃が好ましく、加熱処理の際に水が含まれている間は、１３０℃以下（好ましくは、１１０℃以下）で加熱し、水を除いた後、１００～１７０℃で加熱処理することがより好ましい。

。煮沸後、冷水で洗浄する等の洗浄処理がなされることが好ましい。これにより解繊を効率よく行うことができる。洗浄は、加水後脱水（例えばろ過）により行えばよく、2回以上繰り返してもよい。洗浄は、ろ液の電気伝導度が低下するまで行うことが好ましい。例えば、電気伝導度が好ましくは200以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは120以下となるまで行うことができる。また、洗浄後、必要に応じて中和処理を行ってもよい。中和処理は、例えばアルカリ（例、水酸化ナトリウム）の添加によることができる。中和後に再び洗浄を行ってもよい。

[0062] エステル化（亜リン酸エステル化）－

エステル化セルロース繊維の製造方法の第2の例としては、亜リン酸エステル化セルロース繊維が挙げられる。亜リン酸化セルロース繊維は通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）が亜リン酸化されている構造を有する。

亜リン酸エステル化セルロース繊維におけるグルコース単位当たりの亜リン酸基の置換度（以下、単に「亜リン酸基置換度」と呼ぶ。）は、0.001～0.60が好ましい。これにより、セルロース同士の電氣的反発が起こりやすくなり、ナノ解繊が容易となる。亜リン酸基の置換度の測定は、リン酸基置換度の測定方法と同じ方法で測定できる。亜リン酸基置換度は、亜リン酸又はその塩の添加量、必要に応じて用いるアルカリ金属イオン含有物、尿素又はその誘導体の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0063] 亜リン酸エステル化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に対し、亜リン酸又はその金属塩（好ましくは、亜リン酸水素ナトリウム）を反応させ、亜リン酸のエステル基を導入する方法が挙げられる。

[0064] 亜リン酸及びその金属塩としては、例えば、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム

、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物、これらから選ばれる2以上の組み合わせが挙げられ、亜リン酸水素ナトリウムが好ましい。これにより、セルロース繊維にアルカリ金属イオンも導入できる。亜リン酸又はその金属塩の添加量は、未変性のセルロース繊維1kgに対し、好ましくは1～10,000g、より好ましくは100～5,000g、さらに好ましくは300～1,500gである。亜リン酸及びその金属塩とは別に、アルカリ金属イオン含有物（例えば、水酸化物、硫酸金属塩、硝酸金属塩、塩化金属塩、リン酸金属塩、炭酸金属塩）を反応系にさらに添加してもよい。

[0065] また、尿素又はその誘導体を反応系にさらに添加してもよい。これにより、カルバメート基もセルロース繊維に導入できる。尿素及び尿素誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、これらから選択される2以上の組み合わせが挙げられ、尿素が好ましい。尿素及び尿素誘導体の添加量は、亜リン酸又はその金属塩1molに対し、好ましくは0.01～100mol、より好ましくは0.2～20mol、さらに好ましくは0.5～10molである。

[0066] 反応温度は、100～200℃が好ましく、100～180℃がより好ましく、100～170℃がさらに好ましい。加熱処理の際に水が含まれている間は、130℃以下（好ましくは、110℃以下）で加熱し、水を除いた後、100～170℃で加熱処理することがより好ましい。反応時間は、通常、10～180分程度であり、30～120分がより好ましい。亜リン酸エステル化セルロース繊維は、解繊するに先立って、洗浄することが好ましい。グルコース単位当たりの亜リン酸基の置換度は、0.01以上0.23未満が好ましい。

[0067] エステル化（硫酸エステル化）

エステル化セルロース繊維の製造方法の第3の例としては、硫酸エステル化セルロース繊維が挙げられる。硫酸エステル化セルロースは通常、セルロ

ース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC 6位の1級水酸基を有する炭素原子）がリン酸化されている構造を有する。

[0068] 硫酸エステル化セルロース繊維におけるグルコース単位当たりの硫酸系の基の量（以下、単に「硫酸基量」と呼ぶ。）は、0.1～3.0 mmol/gが好ましい。セルロース原料にカチオン置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、カチオン置換基を導入したカチオン化セルロースは容易にナノ解繊することができる。なお、グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.02以上であると、セルロース同士の電氣的な反発により、十分にナノ解繊し得る。一方、グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.50以下であると、膨潤あるいは溶解を抑制でき、ナノファイバーとして得られなくなる事態を防止し得る。解繊を効率よく行なうために、上記で得たカチオン化セルロースを洗浄することが好ましい。

[0069] グルコース単位当たりの硫酸基量は、以下の方法で測定することができる。硫酸エステル化CNFの水分散液をエタノール、t-ブタノールの順に溶媒置換した後、凍結乾燥する。得られた試料200 mgにエタノール15 ml及び水5 mlを加え、30分間攪拌する。その後、0.5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を10 ml加え、70℃で30分間攪拌し、さらに30℃で24時間攪拌する。次いで、指示薬としてフェノールフタレインを加え、塩酸で滴定を行い、下式を用いて算出する：

$$\text{硫酸基量 [mmol/g 試料]} = (5 - (0.1 \times \text{塩酸滴定量 [ml]} \times 2)) / 0.2。$$

[0070] 硫酸基量は、反応させる硫酸系化合物の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0071] 硫酸エステル化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に硫酸系化合物を反応させることにより、硫酸系化合物由来の硫酸系の基をセルロースに導入して硫酸エステル化セルロースとする方法が挙げられる。硫酸系化合物としては、例えば、硫酸、スルファミン酸、クロロスルホン酸、三酸

化硫黄、あるいはこれらのエステル又は塩が挙げられる。これらの中では、セルロースの溶解性が小さく、また、酸性度が低いことから、スルファミン酸を用いることが好ましい。

[0072] 例えば、硫酸系化合物としてスルファミン酸を用いる場合、スルファミン酸の使用量は、セルロース鎖へのアニオン基の導入量を考慮して適宜調整することができる。例えば、セルロース分子中のグルコース単位 1 mol 当たり、好ましくは 0.01～50 mol、より好ましくは 0.1～3.0 mol である。

[0073] ー塩型／酸型ー

エステル化セルロースは、酸型カルボキシ基を塩型カルボキシ基よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。エステル化セルロースのうち、脱塩処理を経ていないもの、経ているものを、それぞれ塩型エステル化セルロース、酸型エステル化セルロースという。塩型エステル化セルロースは、塩型カルボキシ基を主に有する。酸型エステル化セルロースは、成分 C との補強効果により優れるものと推測される。塩型カルボキシ基のカウンターカチオン、及びその調製方法としては、酸化セルロースの説明において説明したとおりである。

[0074] ーカチオン化ー

カチオン化セルロースは、通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも 1 つ（例えば、グルコピラノース単位を構成する C 6 位の 1 級水酸基を有する炭素原子）がカチオン化されている構造を有し、通常、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム等のカチオン、又は該カチオンを有する基を分子中に含む。カチオン化セルロースにおけるグルコース単位当たりのカチオン置換度は、0.02～0.50 が好ましい。グルコース単位当たりのカチオン置換度は、以下の方法で測定することができる。カチオン化セルロース繊維を乾燥させた後、全窒素分析計（三菱化学社製 TN-10）を用いて窒素含有量を測定し、次式によりカチオン置換度（無水グルコース単位 1 モル当たりの置換基のモル数の平均値）を算出する：

$$\text{カチオン置換度} = (1.62 \times N) / (1.151 + 0.6 \times N)$$

N：窒素含有量。

[0075] カチオン置換度は、反応させるカチオン化剤の添加量、水または炭素数 1～4 のアルコールの組成比率等の反応条件により調整できる。

[0076] カチオン化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維にカチオン化剤（例、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハイドライト又はそのハロヒドリン型）と、触媒であるアルカリ金属の水酸化物（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を、水及び／又は炭素原子数 1～4 のアルコールの存在下で反応させる方法が挙げられる。上記例示したカチオン化剤のいずれかを用いることで、四級アンモニウムを含む基を有するカチオン化セルロースを得ることができる。カチオン化反応は、通常、水又はアルコールの存在下で行う。

[0077] カチオン化剤の量は、セルロース原料 100 質量部に対して、好ましくは 5 質量部以上であり、より好ましくは 10 質量部以上である。当該量の上限は、通常、800 質量部以下であり、好ましくは 500 質量部以下である。

カチオン化の際必要に応じて用いられる触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。触媒の量は、セルロース原料 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上であり、より好ましくは 1 質量部以上である。当該量の上限は、通常、7 質量部以下であり、好ましくは 3 質量部以下である。

[0078] ー塩基型カチオン化セルロース繊維ー

カチオン化後のカチオン化セルロース繊維は、脱塩により塩基型カチオン化セルロースまたは塩基型カチオン化セルロースナノファイバーに変換することが好ましい。脱塩により、カチオン化セルロース中の塩を塩基に変換できる。本明細書において、脱塩を経たカチオン化セルロース（ナノファイバー）を、塩基型カチオン化セルロース（ナノファイバー）、またはカチオン化セルロース（ナノファイバー）（塩基型）と言う。また、脱塩を経ていな

いカチオン化セルロースおよびカチオン化セルロースナノファイバーを、塩型カチオン化セルロース（ナノファイバー）、またはカチオン化セルロース（ナノファイバー）（塩型）と言う。脱塩は、後述の解繊前（カチオン化セルロース）および解繊後（カチオン化セルロースナノファイバー）のいずれの時点で行ってもよい。脱塩は、カチオン化セルロース（塩型）、およびカチオン化セルロースナノファイバー（塩型）に含まれる塩（例えば Cl^- ）を塩基に置換し塩基型とすることを意味する。カチオン化後の脱塩方法としては例えば、カチオン化セルロースまたはカチオン化セルロースナノファイバーを陰イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。陰イオン交換樹脂は、対イオンが OH^- である限り、強塩基性イオン交換樹脂および弱塩基性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。変性セルロースを陰イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、カチオン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。一例を挙げると、カチオン化セルロースナノファイバー水分散液に対し、陰イオン交換樹脂添加後の水分散液のpHが好ましくは8～13、より好ましくは9～13となるように、比率を調整することができる。接触後の陰イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0079] [微細化（解繊、フィブリル化）]

微細化は、通常は機械的処理によって行う。機械的処理（好ましくは叩解または離解処理）は、通常は湿式で（すなわち、セルロース繊維の水分散体の形態で）行う。機械的処理に用いる装置としては、例えば、精製装置（リファイナー；例、ディスク型、コニカル型、シリンダー型）、高速解繊機、せん断型攪拌機、コロイドミル、高圧噴射分散機、ビーター、PFIミル、ニーダー、ディスパーザー、高速離解機（トップファイナー）、高圧または超高圧ホモジナイザー、グラインダー（石臼型粉碎機）、ボールミル、振動ミル、ビーズミル、1軸、2軸又は多軸の混練機・押出機高速回転下でのホモキサー、精製装置（refiner）、デフィブレーター（defibrator）、摩擦グラインダー、高せん断デフィブレーター（high-

share defibrator)、ディスパージャー (disperser)、ホモゲナイザー (例、微細流動化機 (microfluidizer)) 等の機械的な解繊力を付与できる装置が挙げられ、湿式にて解繊力を付与できる装置が好ましく、高速離解機、精製装置がより好ましいが、特に限定されない。

[0080] 湿式で解繊を行う場合、通常は、セルロース繊維の水分散体を調製する。水分散体における変性セルロースの固形分濃度は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上がさらに好ましく、1.5質量%以上がさらにより好ましい。濃度の上限としては、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。機械的処理の際、必要に応じてpH調整 (例えば、7以下、6以下、5以下) を行ってもよい。

[0081] 水分散体の調製に先立ち、乾式粉砕 (例、乾燥後に粉砕) 等の前処理を行ってもよい。乾式粉砕に用いる装置としては、例えば、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミルが挙げられるが、特に限定されない。また、解繊後に後処理を行ってもよい。後処理としては、例えば、乾燥 (例、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法、減圧 (脱気) 乾燥)、水への再分散 (分散装置は限定されない)、粉砕 (例えば、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等の機器を使用した粉砕) が挙げられるが、特に限定されない。

[0082] [任意の後処理]

微細セルロース繊維は、製造後に得られる水分散体の状態であってもよく、必要に応じて後処理を経てもよい。後処理としては、例えば、乾燥 (例、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法)、水への再分散 (分散装置は限定されない)

、粉碎（例えば、カッターミル、ハンマーミル、衝撃式ミル、気流式ミル、ローラーミル、振動ミル等の機器を使用した粉碎）が挙げられるが、特に限定されない。

[0083] [微細セルロース繊維の物性]

微細セルロース繊維は、以下の物性を有することが好ましい。

[0084] ー比表面積ー

微細セルロース繊維のBET比表面積は、好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積は、窒素ガス吸着法（JIS Z 8830）に従い、水分散体を $t\text{-BuOH}$ で置換後、凍結乾燥したサンプルをBET比表面積計で測定できる。

[0085] ーセルロースⅠ型の結晶化度ー

微細セルロース繊維におけるセルロースⅠ型の結晶化度は、通常は50%以上、好ましくは60%以上である。上限は特に限定されないが、現実的には90%程度と考えられる。セルロースの結晶性は、化学変性の程度により制御できる。セルロースⅠ型の結晶化度は、X線回折測定をして、 22.6° 付近の(200)ピークと、(200)と(110)の谷(18.5° 付近)の強度を測定し比較して算出できる。微細セルロース繊維がⅠⅠ型結晶を含む場合、ⅠⅠ型結晶に基づくピーク(12.3° 、 20.2° 、 21.9° 付近)を分離してから、Ⅰ型結晶の強度を算出することが好ましい。

[0086] ー粘度ー

微細セルロース繊維を水分散体とした時、水分散体の粘度が低いことが好ましい。これにより、フィブリル化されているにもかかわらず、ハンドリング性の良い素材となり得る。例えば、固形分1質量%の水分散体のB型粘度(25°C 、 60 rpm)は、通常 $6,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下又は $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $4,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $4,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。下限値は、好ましくは $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以

上、100 mPa以上、500 mPa以上、1,000 mPa以上又は2,000 mPa以上である。また、例えば、固形分1質量%の水分散体のB型粘度(25℃、6 rpm)は、通常25,000 mPa・s以下又は20,000 mPa・s以下、好ましくは18,000 mPa・s以下、より好ましくは15,000 mPa・s以下である。下限値は、好ましくは100 mPa・s以上、より好ましくは500 mPa・s以上、さらに好ましくは1,000 mPa・s以上、2,000 mPa以上、3,000 mPa以上、4,000 mPa以上又は5,000 mPa以上である。B型粘度の測定は、例えば、以下の方法で測定できる。フィブリル化(例、解繊)後1日以上静置した後、必要に応じて希釈し、ホモディスパーで攪拌(例、3000 rpm、5 min)攪拌後、粘度測定を行う(6又は60 rpm、3分回転後の粘度を測定)。

[0087] ー透明度ー

固形分1.0質量%のCNF水分散体の透明度は、通常40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。上限は特になく、100%以下であればよい。固形分1.0質量%のMFC水分散体の透明度は、通常1%以上、好ましくは5%以上である。上限は50%以下である。透明度は、可視光光度計を用いて660 nm光の透過率として測定できる。

[0088] ーアニオン化度ー

微細セルロース繊維が変性セルロースマイクロフィブリルの場合、そのアニオン化度(アニオン電荷密度)は、通常は2.50 meq/g以下、2.30 meq/g以下が好ましく、2.0 meq/g以下がより好ましく、1.50 meq/g以下がさらに好ましい。これにより、アニオン化度がより高いセルロース繊維に比べ、化学変性がセルロース全体にわたり均一になされていると考えられ、保水性等の化学変性セルロース繊維に特有の効果をより安定に得ることができると考えられる。下限は、通常は0.06 meq/g以上、好ましくは0.10 meq/g以上、より好ましくは0.30 meq/g以上であるが、特に限定されない。従って、0.06 meq/g以上

2. 50 meq/g 以下が好ましく、0. 08 meq/g 以上 2. 50 meq/g 以下、又は 0. 10 meq/g 以上 2. 30 meq/g 以下がより好ましく、0. 10 meq/g 以上 2. 00 meq/g 以下がさらに好ましい。アニオン化度は、単位質量の変性セルロースマイクロフィブリルあたりのアニオンの当量であり、単位質量の変性セルロースマイクロフィブリルにおいてアニオン性基を中和するのに要するジアルリジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) の当量から算出できる。

[0089] ー保水能ー

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、その保水能は、好ましくは 10 以上、より好ましくは 15 以上、さらに好ましくは 20 以上、さらにより好ましくは 30 以上である。上限は、現実的には 200 以下程度となると思われるが、特に限定されない。保水能は、沈降物中の繊維の固形分の質量に対する沈降物中の水の質量に相当し、繊維の 0. 3 質量% 水分散液を 25, 000 G で遠心分離して測定及び算出される、沈降ゲル中の水分量/固形分量の比である。すなわち、以下の式で算出される：

$$\text{保水能} = (B + C - 0. 003 \times A) / (0. 003 \times A - C)$$

A：セルロースマイクロフィブリルの固形分濃度 0. 3 質量% の水分散体の質量

B：質量 A の水分散体を 30℃ で 25, 000 G で 30 分間遠心分離した後に分離される沈降物の質量

C：前記遠心分離後に分離される水相中の固形分の質量

[0090] 保水能の値が大きいほど、繊維が水を保持する力が高いことを意味する。

保水能は、フィブリル化を経た繊維については測定又は算出できるが、フィブリル化又は解繊を経ていない繊維及びシングルマイクロフィブリルにまで解繊されたセルロースナノファイバーについては通常測定できない。フィブリル化または解繊されていないセルロース繊維を上述の条件で遠心分離すると、密な沈降物が形成できず、沈降物と水相とを分離することが困難である。セルロースナノファイバーを上述の条件で遠心分離すると、通常はほとんど

沈降しない。

[0091] −フィブリル化率−

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、そのフィブリル化率 (Fibrillation %) は、1.0%以上が好ましく、1.2%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。これによりフィブリル化が十分なされていることを確認できる。フィブリル化率は、用いるセルロース系原料の種類により調整できる。フィブリル化率は、バルメット株式会社製フラクショネーター等の、画像解析型繊維分析装置により求めることができる。

[0092] −電気伝導度−

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、その水分散体 (固形分濃度 1.0 質量%) の電気伝導度は、好ましくは 500 mS/m 以下、より好ましくは 300 mS/m 以下、さらに好ましくは 200 mS/m 以下、さらにより好ましくは 100 mS/m 以下、とりわけ好ましくは 70 mS/m 以下である。下限は、好ましくは 5 mS/m 以上、より好ましくは 10 mS/m 以上である。電気伝導度は、セルロースマイクロフィブリルの固形分濃度 1.0 質量% の水分散体 200 g を調製し、電気伝導度計 (HORIBA 社製 ES-71 型) を用いて測定できる。

[0093] [成分 C : 水溶性高分子]

成分 C は、水溶性高分子である。水溶性高分子としては、例えば、セルロース誘導体 (例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、若しくはエチルセルロース又はそれらの塩 (例えば、ナトリウム塩))、キサンタンガム、キシログルカン、デキストリン、デキストラン、カラギーナン、ローカストビーンガム、アルギン酸、アルギン酸塩、プルラン、澱粉、かたくり粉、クズ粉、陽性澱粉、燐酸化澱粉、コーンスターチ、アラビアガム、ローカストビーンガム、ジェランガム、ゲランガム、ポリデキストロース、ペクチン、キチン、水溶性キチン、キトサン、カゼイン、アルブミン、大豆蛋白溶解物、ペプトン、ポリビニルアル

コール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリアミノ酸、ポリ乳酸、ポリリンゴ酸、ポリグリセリン、ラテックス、ロジン系サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドーポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアミン、植物ガム、ポリエチレンオキサイド、親水性架橋ポリマー、ポリアクリル酸塩、でんぷんポリアクリル酸共重合体、タマリンドガム、ジェランガム、ペクチン、グァーガム及びコロイダルシリカ並びにそれら1つ以上の混合物をいう。この中でも、セルロース誘導体が好ましく、アニオン性の電解質を有するセルロース誘導体がより好ましく、カルボキシメチルセルロース又はその塩（以下、CMCと言う）が更に好ましい。CMCを用いることにより、相溶性を向上させることができる。成分Cは、水溶性高分子1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0094] CMCとは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基がカルボキシメチルエーテル基に置換された構造を持つ化合物を意味する。CMCが塩の場合、塩としては、例えば、ナトリウム塩などの金属塩が挙げられる。

[0095] [CMCの物性]

CMCは、以下の物性、形状を有してもよく、中でも所定の粘度を満たすことが好ましい。

[0096] ー粘度ー

CMCは、その1質量%水溶液（固形分1質量%の水溶液）のB型粘度（25℃、30rpm）が、通常、20mPa・s以上、好ましくは25mPa・s以上、さらに好ましくは30mPa・s以上である。上限値は、通常500以下、好ましくは400以下、より好ましくは300以下、更に好ましくは250以下である。B型粘度の測定は、水溶性高分子がCMCの場合、CMCを、1000mL容ガラスビーカーに測りとり、蒸留水900mLに分散し、固形分1%（w/v）となるように水分散体を調製した。水分散体を25℃で攪拌機を用いて600rpmで3時間攪拌した。その後、J I

S-Z-8803の方法に準じて、B型粘度計（東機産業社製）を用いて、No. 1ローター／回転数30rpmで3分後の粘度を測定した。

[0097] ーカルボキシメチル置換度ー

CMCの無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度は、通常、0.45以上好ましくは0.6以上である。これにより、十分な水溶性を示すことができる。上限は、通常、2.0以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下である。カルボキシメチル基の置換度は、上述したカルボキシメチル化セルロースの置換度と同様の測定法により算出できる。カルボキシメチル置換度は、製造時の反応させるエーテル化剤及びマーセル化剤の量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0098] ー酸型カルボキシ基量ー

CMCは、酸型カルボキシ基を有していてもよく、その酸型カルボキシ基量は、通常20.00mmol/g以下、好ましくは15.00mmol/g以下、より好ましくは3.00mmol/g以下である。下限は、0でもよく、例えば、1.15mmol/g以上でもよい。酸型カルボキシ基量は、CMC1質量%水溶液のpHの酸性域への調整により調整できる。

[0099] CMCの酸型カルボキシ基量は、CMC x (g) を水溶液として、水溶液の電気伝導度を測定しつつ所定濃度 y (N) の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸、すなわち酸型カルボキシ基の中和段階において消費された水酸化ナトリウム水溶液量 a (mL) から、式 (A) を用いて算出し得る。

酸型カルボキシ基量 [mmol/g] = a [mL] × y [N] / CMCの質量 x [g] … (A)

[0100] 具体的には、CMCの酸型カルボキシ基量は、下記の方法で測定し得る。CMC 0.1g にイオン交換水 100mL を加えて水溶液とし、これに 0.5mL/min の速度で濃度 0.1N の水酸化ナトリウム水溶液を、電気伝導度を測定しつつ滴下する。次いで、水酸化ナトリウム水溶液の添加量に対して電気伝導度をプロットして滴定曲線を作成する。次いで、滴定曲線にお

いて、電気伝導度の変化が緩やかな範囲の点から最小二乗法により第1漸近線を作成し、電気伝導度の変化が急である範囲の点から最小二乗法により第2漸近線を作成し、第1漸近線及び第2漸近線の交点における水酸化ナトリウム水溶液の添加量を、酸型カルボキシ基の中和段階において消費された水酸化ナトリウム水溶液量 a (mL) とする。滴定に用いた CMC の質量 (g) と、水酸化ナトリウムの濃度 (N) と、水酸化ナトリウム水溶液量 a (mL) とから、式 (A) より酸型カルボキシ基量を算出する。

電気伝導度は、電気伝導度計から得られる数値をそのまま用いてもよいが、電気伝導度計から得られる数値に下記式 (B) から算出される係数を乗じて補正された電気伝導度を得て、この補正された電気伝導度を用いて第1漸近線及び第2漸近線を得てもよい。

$$(\text{係数}) = (V_0 \text{ (mL)} + v \text{ (mL)}) / V_0 \text{ (mL)} \cdots (B)$$

上式において、 V_0 は、水酸化ナトリウム水溶液を添加する前のカルボキシメチルセルロール又はその塩の水溶液量を表し、 v は、各電気伝導度の値での水酸化ナトリウム水溶液の添加量を表す。

[0101] − pH −

CMC 1 質量%水溶液の pH (25℃) は、中性域 (例、pH 6.8 ~ 7.2) でもよいし、酸性域 (例、pH 4.0 以上 6.8 未満) でもよい。

[0102] − 粒径 −

CMC の最大粒子径は、通常、50 μm 未満、好ましくは 45 μm 未満である。これにより、CMC の水溶液において未溶解物の発生を抑制できる。下限は、0 を超えていればよく、特に限定されない。造粒物の場合、造粒処理前の CMC の最大粒子径が上記範囲であることが好ましい。本明細書において、最大粒子径は、メタノールを分散剤としてレーザー回折・散乱式粒度分布計で測定される体積累計 100% 粒子径である。

[0103] CMC の平均粒子径は、通常、30 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下である。下限は、通常、12 μm 以上である。本明細書において、平均粒子径は、メタノールを分散媒としてレーザー回折

・散乱式粒度分布計で測定される体積累計50%粒子径である。

[0104] [CMCの製造方法]

CMCの製造方法は、セルロース原料のカルボキシメチル化を含む方法であればよく、一例をあげると以下のとおりである。

[0105] ーカルボキシメチル化ー

カルボキシメチル化は、出発原料（発底原料）としてのセルロース原料（例、溶解パルプ等のパルプ、リントー、再生セルロース、結晶セルロース）に対して行うことができ、例えば、セルロース原料をマーセル化し、次いでエーテル化する方法が挙げられる。マーセル化剤のエーテル化剤に対するモル比率（マーセル化剤／エーテル化剤）は、好ましくは2.00以上である。これにより、マーセル化後のエーテル化が十分に進み、エーテル化剤（例えば、モノクロロ酢酸）の残留を抑制できる。上限は、好ましくは2.45以下である。これにより、過剰のマーセル化剤とエーテル化剤（例えば、モノクロロ酢酸）による副反応の進行による副生物（例えば、グリコール酸アルカリ金属塩）の生成を抑制でき、効率的に反応を進めることができる。上記以外の条件（例、溶媒、マーセル化剤及びエーテル化剤の種類、反応温度、反応時間）は、上述したとおりである。なお、CMCの製造においては、カルボキシメチル置換度や結晶化度は所望の効果を発現するように適宜設定することができる。CMCは、水溶性高分子であり、好ましくは適切な粘度を発現することにより水溶性を示すため、水中での繊維形状を有さない。ゆえに、成分Bとしての、解繊を経て水中でも繊維形状を維持する、カルボキシメチル化微細セルロース繊維の製造方法と相違する。

[0106] ーpHの調整ー

カルボキシル化を経て得られるCMCは、その1質量%水溶液のpHが通常は中性域を示すが、必要に応じてpHを酸性域に調整してもよい。酸性域への調整方法としては、例えば、酸（例、酢酸）を添加する方法が挙げられる。調整は、溶媒（分散媒）の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、メタノール等のアルコール、水、これらの混合液が挙げられ、好ましく

は、メタノール、又はメタノールと水との混合液である。酸添加後、溶媒は、ろ過、乾燥等の脱水処理により除去できる。

[0107] 固形分濃度 1 質量%水溶液とした場合の pH が、中性域 (pH 6.8 ~ 7.2) にあるカルボキシメチルセルロース又はその塩を、固形分濃度 1 質量%水溶液とした場合の pH が酸性域 (pH 4.0 以上 6.8 未満) にある本実施形態のカルボキシメチルセルロース又はその塩に変換するには、例えば、酸を添加する方法が挙げられる。

[0108] ー粉砕処理ー

CMC の製造にあたり、必要に応じて粉砕処理、又はさらに造粒処理を行ってもよい (粉砕処理物、造粒物)。粉砕処理は、通常は機械を用いて行われる機械的粉砕処理である。カルボキシメチルセルロース又はその塩の粉砕処理の方法としては、例えば、粉体の状態で処理する乾式粉砕法と、液体に分散、あるいは溶解させた状態で処理する湿式粉砕法とが挙げられ、これらのいずれかが好ましい。機械的な粉砕処理のために使用可能な粉砕装置としては、例えば、例えば、カッターミル、ハンマーミル、衝撃式ミル、気流式ミル、ローラーミル、振動ミルが挙げられ、乾式粉砕機及び湿式粉砕のいずれでもよい。

[0109] ー分級処理ー

CMC の製造にあたり、必要に応じて、分級処理を行ってもよい。本明細書において、分級とは、分級の対象である粒子を、ある粒子径の大きさ以上のものとそれ以下のものとを篩い分けする処理を粒子径の大きさ (好ましくは最大粒子径の大きさ) に基づき分級し得る。分級とは、意味する。

[0110] 分級は、最大粒子径が 50 μm 未満であるか 50 μm 以上であるかを基準として行うことが好ましい。これにより、最大粒子径が 50 μm 未満のカルボキシメチルセルロース又はその塩を選択的に収集することができる。

[0111] カルボキシメチルセルロース又はその塩として、カルボキシメチルセルロース又はその塩の粉砕処理物を用いる場合、上記の分級の時期は特に限定されず、粉砕処理の途中に設けてもよいし、粉砕処理の終了後に設けてもよい

。

[0112] 分級の方法としては、公知の方法、例えば乾式分級機、湿式分級機を用いる方法を用いることができる。乾式分級機としては、サイクロン式分級機、DSセパレーター、ターボクラシフィア、マイクロセパレータ、エアーセパレータ等が挙げられる。一方湿式分級機としては、液体サイクロン方式の分級機、遠心沈降機、ハイドロシレーター等が挙げられる。このうち乾式分級機が好ましく、サイクロン式分級機がより好ましい。

[0113] [1. 3 成分D：架橋性化合物]

成分Dは、架橋性化合物である。成分Dをさらに含むことにより、ゴム組成物の貯蔵弾性率（ E' ）をさらに向上させることができる。

[0114] 架橋性化合物は、チオ硫酸基又は α ， β －不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する。

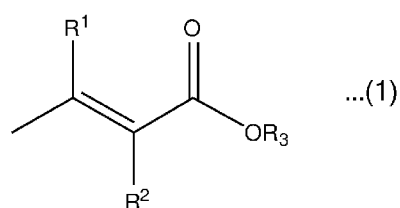
[0115] [チオ硫酸基]

チオ硫酸基としては、酸型（ $-\text{S}\text{S}\text{O}_3\text{H}$ ）でもよいし、塩型（ $-\text{S}\text{S}\text{O}_3^-$ ）でもよい。塩型の場合のカウンターカチオンとしては、例えば、ナトリウム、リチウム、カルシウム、セシウム等のアルカリ金属、 $\text{N}(\text{R}^6)_4$ 等の4級アンモニウム塩（ R^6 は、互いに同一でも異なってもよい、水素原子、又はアルキル基、アンモニウム基等の有機基である。以下同じ。）が挙げられる。

[0116] [α ， β －不飽和カルボニル基]

α ， β －不飽和カルボニル基としては、例えば、式（1）：

[化1]



で表される基が挙げられる。式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基または炭化水素基を示し、 R^1

と R^2 は連結していてもよい。好ましくは R^1 と R^2 のいずれかが水素原子であり、より好ましくは両方が水素原子である。 R^3 はカウんターイオンであり、例えば、ナトリウム、リチウム、カルシウム、セシウム等のアルカリ金属、 $N(R^6)_4$ 等の 4 級アンモニウム塩が挙げられる。

[0117] [アミノ基]

アミノ基は、下記式 (2) :

[化2]



で表される基である。式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 の少なくともいずれかが水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であること ($-NH_2$) がより好ましい。

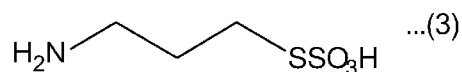
[0118] [スペーサー]

チオ硫酸基又は α , β - 不飽和カルボニル基と、アミノ基とを連結するスペーサーとしては、例えば、アルキル基、芳香環とアミド結合を含む 2 価の基が挙げられる、チオ硫酸基と、アミノ基とを連結するスペーサーは、アルキル基が好ましく、炭素原子 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、炭素原子 2 ~ 5 のアルキル基が更に好ましい。 α , β - 不飽和カルボニル基と、アミノ基とを連結するスペーサーとしては、芳香環とアミド結合を含む 2 価の基が好ましい。

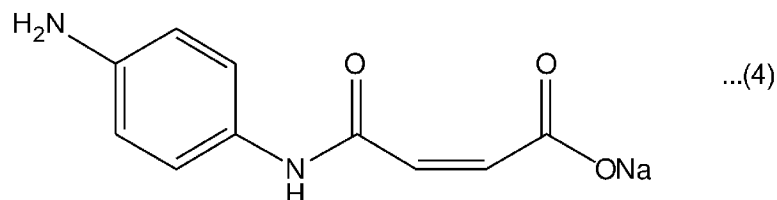
[0119] [架橋性化合物の好ましい例]

架橋性化合物としては、 $S - (3 - \text{アミノプロピル})$ チオ硫酸、及び (2Z) - 4 - [(4 - アミノフェニル) アミノ] - 4 - オキソ - 2 - ブテン酸 (例えば、ナトリウム塩) が好ましい。それぞれの構造式を以下の式 (3) および (4) に示す。

[化3]



[化4]



[0120] 成分Dは、架橋性化合物1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

得られるゴム組成物の強度をより高めることができる点で、チオ硫酸基を含む架橋性化合物を含むことが好ましく、前記式(3)の化合物を含むことがより好ましい。式(3)の化合物がより好ましい理由は定かではないが、以下のとおりである。成分Dの架橋性化合物は架橋点として成分Bのセルロース構造中のOH基と主に反応を行うことから、立体的な障害が比較的に少ない式(3)の化合物のほうが多様な構造を有する成分Bに対応でき上記架橋点と反応を起こしやすいものと推測される。

[0121] [1. 4 任意成分]

ゴム組成物は、ゴム組成物の用途等の要望に応じて1種または2種以上の任意成分をさらに含んでもよい。任意成分としては、例えば、補強剤（例えば、シリカ、カーボンブラック）、セルロース充填剤以外の充填剤（例えば、炭酸カルシウム、クレー）、シランカップリング剤、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤（例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸）、オイル、硬化レジン、ワックス、老化防止剤、着色剤、発泡剤等、ゴム工業で使用され得る配合剤が挙げられる。このうち加硫促進剤、加硫促進助剤が好ましい。任意成分の含有量は、任意成分の種類等の条件に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。

[0122] ゴム組成物が未加硫ゴム組成物または最終製品である場合、任意成分として少なくとも架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤としては、例えば、硫黄

、ハロゲン化硫黄などの硫黄化合物、過酸化物（パーオキサイド、例えば、ジクミルパーオキサイド、ビス（ α ， α -ジメチルベンジル）パーオキサイド、クメンパーオキサイド、クミルパーオキサイド、過酸化ジクミル等の有機過酸化物）、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂が挙げられる。これらの中でも硫黄、過酸化物が好ましく、硫黄がより好ましい。

[0123] 加硫促進剤としては、例えば、ジフェニルグアニジン（DPG）などのグアニジン系、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド（MBTS）、2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）などのチアゾール系、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（CBS）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（BBS）、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（OBS）、N，N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（DZ）などのスルフェンアミド系、エチレンチオウレア（EU）、ジエチルチオウレア（EUR）、トリメチルチオウレア（TMU）などのチオウレア系、テトラメチルチウラムモノスルフィド（TMTM）、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）などのチウラム系、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZnMDC）、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZnBDC）などのチオカルバミン酸系、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛（ZIX）などのキサントゲン酸塩系の加硫促進剤が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0124] [1.5 各成分の含有量]

各成分の含有量（比率）は、一例をあげると以下のとおりである。

[0125] [成分Aに対する成分Bの含有量]

成分Bの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常0.5質量部以上、好ましくは1質量部以上、より好ましくは1.5質量部以上である。上限は、通常、50質量部以下又は40質量部以下、好ましくは35質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは25質量部以下である。

したがって、成分Bの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常、0.5～50質量部、0.5～50質量部、好ましくは1～50質量部又は1～30質量部、より好ましくは1.5～30質量部又は1.5～25質量部である。

[0126] [成分Aに対する成分Cの含有量]

成分Cの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常0.05質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上である。上限は、通常、5質量部以下、好ましくは4質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。したがって、成分Cの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常、0.05～5質量部、好ましくは0.1～4質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。

[0127] [成分Bに対する成分Cの含有量]

成分Cの含有量は、成分B 100質量部に対し、通常、0.5質量部以上、好ましくは2.5質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。上限は、通常、25質量部以下、好ましくは、20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。したがって、成分Cの含有量は、成分B 100質量部に対し、通常、0.5～25質量部、好ましくは2.5～20質量部、より好ましくは5～10質量部である。これにより、ラテックス中での微細セルロース繊維の分散性が良好になる。

[0128] [成分Aに対する成分Dの含有量]

成分Dの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常0.05質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上である。上限は、通常、10質量部以下、好ましくは8質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。したがって、成分Cの含有量は、成分A 100質量部に対し、通常、0.05～10質量部、好ましくは0.1～8質量部、より好ましくは0.5～5質量部である。

[0129] [任意成分の使用量]

架橋剤の含有量は、成分A 100質量部に対し、0.1質量部以上が好ま

しく、0.3質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上がさらに好ましい。上限は、10質量部以下が好ましく、7質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

[0130] 加硫促進剤の含有量は、成分A 100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましく、0.4質量部以上がさらに好ましい。上限は、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

[0131] [2. 製造方法]

ゴム組成物の製造方法としては、例えば、成分A～Cを混練し、混合物を得る工程、および混合物を乾燥する工程を含む方法が挙げられる。

[0132] [混合工程]

混合工程においては、成分A～Cを混練（加硫剤系を含まない一次混練）し、混合物を得る。各成分の量は、上述したとおりである。成分D及び任意成分は、成分A～Cの混合の際、同時、途中又は混合後に必要に応じて添加すればよいが、架橋剤、顆粒促進剤は、成分A～Cの混合及び混練後に添加されることが好ましい。

[0133] 混合に供される成分A～Cの形態は特に限定されない。例えば、各成分の固形物、分散媒に分散させた分散体（成分Aの場合、ラテックス）、及び溶媒に溶解した溶液が挙げられる。分散媒及び溶媒（以下、まとめて「液体」ともいう）としては、例えば、水、有機溶媒が挙げられ、水が好ましい。液体の量は、ゴム固形分（2以上のゴム成分を使用する場合、その合計量）100質量部に対し、10～1000質量部が好ましい。分散体、溶液は必要に応じて分散剤を含んでもよい。

[0134] 一次混練は、溶液であればホモミキサー、ホモジナイザー、プロペラ攪拌機等の公知の装置を用いて実施できる。混合する温度は限定されないが、室温（20～30℃）が好ましい。混合時間も適宜調整してよい。

[0135] ー混合物の固形分濃度ー

混合工程で得られる混合物の固形分濃度は、通常、3質量%以上、好まし

くは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、6質量%以上又は7質量%以上である。これにより、乾燥工程において膜厚の大きいフィルムを形成できるため、成分B、Cへ伝わる熱を軽減でき、これにより熱変性の進行を抑制でき、乾燥後の分散性の低下も抑制できる。上限は、通常、70質量%以上、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、40質量%以下、または30質量%以下である。これにより、混合物の粘度上昇を抑制し、乾燥処理を円滑に行うことができる。従って、固形分濃度は、通常3～70質量%、好ましくは4～60質量%、より好ましくは5～50質量%、6～40質量%、7～30質量%である。混合物の固形分濃度は、成分A～C（必要に応じて添加される成分D）のそれぞれの固形分濃度、必要に応じて添加される溶媒の添加量により調整できる。

処理時間は、1～24時間が好ましい。加熱温度又は加熱時間を上記条件とすることにより、ゴム成分に対するダメージが抑えられ得る。乾燥後の混合物は絶乾状態でも、溶媒が残存していてもよい。また、乾燥の方法は上記の方法には限定されず、溶媒を除去する従来公知の方法を適宜選択すればよい。

[0136] 一次混練に供される成分Bの形態は、特に限定されない。例えば、セルロース系充填剤の水分散体、当該水分散体の乾燥固形物、当該水分散体の湿潤固形物が挙げられる。水分散体におけるセルロース系充填剤の濃度は、分散媒が水である場合、0.1～5%（w/v）であってもよく、分散媒が水とアルコール等の有機溶媒とを含む場合、0.1～20%（w/v）でもよい。本明細書において、湿潤固形物とは、前記水分散体と乾燥固形物との中間の態様の固形物である。前記水分散体を通常の方法で脱水して得た湿潤固形物中の分散媒の量は固形物全量に対し、5～15質量%が好ましい。液体の追加又はさらなる乾燥により、湿潤固形物中の分散媒の量は適宜調整し得る。

[0137] 一次混練は、公知の方法に従い混練機を用いて行えばよい。混練機としては、例えば、2本ロール、3本ロール等の開放式混練機、啗合式バンバリー

ミキサー、接線式バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ホモディスパー、スーパーミキサー等の機器が挙げられる。一次混練は、多段階処理でもよい。例えば、第一段階で密閉式混練機による混練及びその後の開放式混練機で再混練の組み合わせが挙げられる。

[0138] 一次混練の処理時間は、通常3～20分程度であり、均一に混練される時間を適宜選択できる。一次混練の温度は、常温程度（例えば、15～30℃程度）でよいが、ある程度高温に加熱してもよい。例えば、温度の上限は、通常150℃以下であり、好ましくは140℃以下であり、より好ましくは130℃以下である。温度の下限は15℃以上であり、好ましくは20℃以上であり、より好ましくは30℃以上である。一次混練の温度は、15～150℃が好ましく、20～140℃がより好ましく、30～130℃がさらに好ましい。

[0139] [乾燥工程]

乾燥工程においては、混合工程で得られた混合物を乾燥する。乾燥は、オーブン、ドラム乾燥機等の乾燥装置を用いて行うことができ、ドラム乾燥機を用いることが好ましい。乾燥の際の温度条件は、通常、70℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、100℃以上又は110℃以上である。これにより、効率的に乾燥処理を進めることができる。上限は、通常、150℃以下、好ましくは140℃以下、より好ましくは135℃以下である。これにより、熱によるセルロースの変性を抑制でき、得られる乾燥体の成型後の力学的特性低下を回避できる。従って、通常、70～150℃、好ましくは80～140℃、より好ましくは90～135℃、100～135℃、110～135℃であることにより、効率的に乾燥処理を進められるとともに力学的特性低下を回避できる。本明細書において、乾燥の際の温度とは、ドラム乾燥機を用いてドラム乾燥を行う場合、ドラム表面の温度を意味する。処理時間は、温度、乾燥機器等の条件にもよるが、通常、0.01～24時間である。

[0140] [乾燥工程後の処理]

得られた乾燥物は、そのまま、又は必要に応じてさらに混練（例えば、ロール混練機等の混練機による混練）後、マスターバッチとして利用されてもよい。また、これらのマスターバッチに対し、ゴム成分、架橋剤、加硫助剤等の任意の添加剤が追加添加され、再度混練され（二次混練）、最終製品（加硫ゴム、架橋ゴム）として利用されてもよい。

[0141] 混練終了後に、必要に応じて成形を行ってもよい。成形としては、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形が挙げられ、最終製品の形状、用途、成形方法に応じて装置を適宜選択すればよい。

[0142] 混練終了後、好ましくは成形後、さらに加熱することが好ましい。ゴム組成物が架橋剤を（好ましくは架橋剤と加硫促進剤を）含む場合、加熱により架橋（加硫）処理がなされる。また、ゴム組成物が架橋剤及び加硫促進剤を含まない場合も、これらを後から添加して加熱すれば同様の効果が得られる。加熱温度は、150℃以上が好ましく、上限は200℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましい。従って、150～200℃程度が好ましく、150～180℃程度がより好ましい。加熱装置としては例えば、型加硫、缶加硫、連続加硫、射出成型加硫等の加硫装置が挙げられる。

[0143] 混練物を最終製品とする前に、必要に応じ仕上げ処理を行ってもよい。仕上げ処理としては例えば、研磨、表面処理、リップ仕上げ、リップ裁断、塩素処理が挙げられ、これらの処理のうち1つのみを行ってもよいし2つ以上の組み合わせであってもよい。

[0144] [3. ゴム組成物の用途]

ゴム組成物の用途は、特に制限されず、最終製品としてゴム製品を得るための組成物であればよい。すなわち、ゴム製造用の中間体（マスターバッチ）でもよいし、加硫剤を含む未加硫のゴム組成物でもよいし、最終製品としてのゴム製品でもよい。

[0145] 最終製品の用途は特に限定されず、例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器（例、タイヤ、防振ゴム）；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品；携帯電話等の移動通信機器；携帯音楽再生機器、映像再生機器

、印刷機器、複写機器、スポーツ用品；建築材（例、免震ゴム）；文具等の事務機器；容器；コンテナが挙げられる。これら以外であっても、ゴムや柔軟なプラスチックが用いられている部材への適用が可能である。

実施例

[0146] 以下、本発明を実施例及び比較例をあげてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、部および％は質量部および質量％を示す。

[0147] （製造例１）カルボキシル化（TEMPO酸化）CNFの製造

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85％）5g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）39mgと臭化ナトリウム514mgを溶解した水溶液500mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を5.5mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物を、塩酸を用いて酸性化処理した後、ガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗することで酸化されたパルプ（以下、「カルボキシル化セルロース」、「カルボキシル化パルプ」、または「TEMPO酸化パルプ」ということがある）を得た。パルプ収率は90％であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシ基量は1.45mmol/gであった。上記の工程で得られた酸化パルプ（固形分3.1％）を水で3.0％（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150MPa）で3回処理して、TEMPO酸化CNF分散液を得た。得られたTEMPO酸化CNFの平均繊維径は、3nm、アスペクト比は、150であった。また、カルボキシ基量1.45mmol/g、製造中の固形分3.12％、分析時の濃度1.0％、pH7.22、透明度93.4％、B型粘度（60rpm、6rpm）はそれぞれ2160mPa・s、13930mPa・sであった。

[0148] [CNFの物性測定条件]

(カルボキシ基量)

TEMPO酸化CNFの0.5質量%スラリー（水分散液）60 mLを調製し、0.1 M塩酸水溶液を加えてpH 2.5とした後、0.05 Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下式（1）を用いて算出した：

$$\text{カルボキシ基量} [\text{mmol} / \text{g TEMPO酸化セルロース}] = a [\text{mL}] \times 0.05 / \text{TEMPO酸化セルロース質量} [\text{g}] \quad (1)$$

[0149] (平均繊維径、平均繊維長、アスペクト比)

CNFの平均繊維径および平均繊維長は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、ランダムに選んだ200本の繊維について解析した。アスペクト比は下記の式により算出した：

$$\text{アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

[0150] (粘度)

固形分1.0質量%のCNF分散液を調製し（フィブリル化（例、解繊）後1日以上静置した後、ホモディスペーで攪拌（例、3000 rpm、5 min））、B型粘度計（英弘精機社製）を用いて、25℃の条件にて、回転数60 rpmで3分後の粘度、及び回転数6 rpmで3分後の粘度を測定した。

[0151] (透明度)

固形分濃度1.0%のCNF分散液に対して、可視光光度計ASV11D（アズワン社製）を用い、透明度（660 nm光の透過率）を測定した。

[0152] (製造例2) CMC1の調製

回転数を100 rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール688部と水酸化ナトリウム36部を水100部に溶解したものを加え、市販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸42部

を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)0.63、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度(25℃、30rpm)が205mPa・sのカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0153] (製造例3) CMC2の調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール700部と水酸化ナトリウム50部を水110部に溶解したものを加え、市販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸59部を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)0.88、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度(25℃、30rpm)が205mPa・sのカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0154] (製造例4) CMC3の調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール680部と水酸化ナトリウム34部を水100部に溶解したものを加え、市販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。35℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸40部を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)0.60、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度(25℃、30rpm)が115mPa・sのカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0155] (製造例5) CMC4の調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール700部と水酸化ナトリウム51部を水110部に溶解したものを加え、市

販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。40℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸60部を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)0.89、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度(25℃、30rpm)が52mPa・sのカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0156] (製造例6) CMC5の調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール1100部と水酸化ナトリウム82部を水165部に溶解したものを加え、市販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸97部を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)1.42、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度(25℃、30rpm)が31mPa・sのカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0157] (比較製造例1) CMC6の調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーにイソプロピルアルコール550部と水酸化ナトリウム40部を水80部に溶解したものを加え、市販の溶解パルプを絶乾で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸50部を添加し、70℃に昇温して90分間エーテル化反応させた。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(CM-DS)0.75、B型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度が12mPa・s(25℃、30rpm)のカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た。

[0158] 表1に、各CMCの粘度とCM-DSを示す。

[0159] [表1]

表 1 使用した CMC の物性

	サンプル番号	B 型粘度(mPa・s)	CM-DS
製造例 2	CMC1	205	0.63
製造例 3	CMC2	205	0.88
製造例 4	CMC3	115	0.60
製造例 5	CMC4	52	0.89
製造例 6	CMC5	31	1.42
比較製造例 1	CMC6	12	0.75

[0160] [CMC の物性測定条件]

－ B 型粘度（25℃、30rpm）の測定－

CMC を、1000mL 容ガラスビーカーに測りとり、蒸留水 900mL に分散し、固形分 1%（w/v）となるように水分散体を調製した。水分散体を 25℃で攪拌機を用いて 600rpm で 3 時間攪拌した。その後、JIS-Z-8803 の方法に準じて、B 型粘度計（東機産業社製）を用いて、No. 1 ローター／回転数 30rpm で 3 分後の粘度を測定した。

[0161] －CM-DS（カルボキシメチル置換度）－

カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約 2.0g を精秤して、300mL 共栓付き三角フラスコに入れる。メタノール 1,000mL に特級濃硝酸 100mL を加えた液 100mL を加え、3 時間振とうして、塩型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「塩型 CM 化セルロース」ともいう）を酸型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「酸型 CM 化セルロース」ともいう）に変換した。酸型 CM 化セルロース（絶乾）を 1.5～2.0g 精秤し、300mL 共栓付き三角フラスコに入れた。80%メタノール 15mL で酸型 CM 化セルロースを湿潤し、0.1N の NaOH を 100mL 加え、室温で 3 時間振とうする。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1N の H₂SO₄ で過剰の NaOH を逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（CM-DS）を算出した：

$$A = [(100 \times F - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4 \text{ (mL)}) \times F') \times 0.1] / (\text{酸型 CM 化セルロースの絶乾質量 (g)})$$

$$CM-DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A : 酸型CM化セルロースを1g中和するのに要する1NのNaOH量 (mL)

F' : 0.1NのH₂SO₄のファクター

F : 0.1NのNaOHのファクター

[0162] 実施例1～10、比較例1、3

(マスターバッチの調製)

製造例1で得たTEMPO酸化CNF、製造例2～5又は比較製造例1で得たCMC及び天然ゴムラテックスを、スーパーミキサー (SMV-Baシリーズ、カワタ社製) を用いて攪拌し、混合物を得た。ゴム成分100質量部に対するCNF及びCMCの質量比 (それぞれの固形分の比率) は、それぞれ20phr、1phrとした。混合物の固形分濃度は、10%となるようにした。混合液を130℃のドラム乾燥機を用いて乾燥後、得られたシート状の乾燥物を、ロール混練機 (間隙0.5mm) に数回通し、マスターバッチを調製した。

[0163] (硫黄による架橋 : 実施例1～5、比較例1)

マスターバッチ (水分含量 : 約4%以下 (0.8%以下のものもあり)) に、ゴム固形分100部に対してステアリン酸 (富士フィルム和光純薬社製) 0.5部、酸化亜鉛 (富士フィルム和光純薬社製) 6.0部、硫黄 (富士フィルム和光純薬社製) 3.5部、加硫促進剤 (N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド : ノクセラー (MSA-G)、大内新興化学工業社製) 0.7部を添加し、ゴム混練 (オープンロール : 関西ロール社製)、40℃で20分間程度)、加硫成型 (150℃で9分間プレス架橋) して、ゴム組成物を得た。

[0164] (過酸化物による架橋 : 実施例6～10、比較例3)

マスターバッチ (水分含量 : 約4%以下 (0.8%以下のものもあり)) に、ゴム固形分100部に対して、酸化亜鉛 (富士フィルム和光純薬社製) 3.0部、ジクミルパーオキサイド (パークミルD (登録商標) ; 日油社製

） 2. 0部を添加し、ゴム混練（オープンロール：関西ロール社製）、40℃で20分間程度）、加硫成型（150℃で9分間プレス架橋）して、ゴム組成物を得た。

[0165] 比較例 2、4（ブランク：ゴム及びCNFのみ）

実施例 1、6において、CMCを添加しなかったほかは、同様の処理を行い、それぞれゴム組成物を得た。

[0166] 各ゴム組成物の物性を測定し、硫黄架橋の実施例（比較例）は比較例 2 の、過酸化物架橋の実施例（比較例）は比較例 4 の、それぞれの測定値を 100とした場合における相対値を表 2 に示した。

[0167] [ゴム組成物の物性の評価方法]

（硬度）

JIS K6253-3：2012に従いデュロメータ硬さを測定した。

[0168] （動的粘弾性）

JIS K6394：2017「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—動的性質の求め方—一般指針」に従い動的性質を測定した。すなわち、動的粘弾性測定装置（日立ハイテクサイエンス製、DMA7100）を使い、通常温度制御（温度域：18-110℃）、測定モード：引張、DMA周波数：10Hzの条件で、23℃における弾性率（ E' ）及び60℃における損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。

[0169] （静的引張強度）

JIS K6251：2017に従い、引張強度、伸び、100%引張応力（M100）を測定した。

[0170]

[表2]

表 2 物性試験の結果

				動的粘弾性		静的引張強度		
	CMC	架橋方式	硬度	E'	tanδ	引張強度	伸び	M100
実施例 1	CMC1	硫黄	109	108	90	102	97	100
実施例 2	CMC2		110	112	85	114	102	113
実施例 3	CMC3		110	114	86	116	103	116
実施例 4	CMC4		109	116	91	114	105	107
実施例 5	CMC5		109	114	85	115	101	121
比較例 1	CMC6		103	98	89	106	105	94
比較例 2	ブランク		100	100	100	100	100	100
実施例 6	CMC1	過酸化 化物	100	115	99	119	113	113
実施例 7	CMC2		102	105	90	111	110	102
実施例 8	CMC3		102	105	95	111	110	97
実施例 9	CMC4		102	105	94	100	104	95
実施例 10	CMC5		102	106	98	123	122	105
比較例 3	CMC6		102	95	94	119	119	101
比較例 4	ブランク		100	100	100	100	100	100

[0171] 比較例 2 及び 4（ブランク）の貯蔵弾性率 E' （23℃）、 $\tan \delta$ （60℃）は、それぞれ、7.0 MPa・s、0.060；7.6 MPa・s、0.040であった。

[0172] 比較例 1，3 のゴム組成物（比較製造例 1 の CMC を使用）は、動的粘弾性が比較例 2，4（CMC 無添加）と差がなかった。これに対し、実施例 1～10 のゴム組成物は、比較例と比べて動的粘弾性が良好であり、静的引張強度も低下することがなく同等以上であった。静的引張強度のうち 100% 中間応力（M100）に着目すると、実施例 1～5（硫黄架橋）では、低粘度及び／又は高 CMC の CMC を使用した場合に、高い M100 を示す傾向がみられた（表 2）。

[0173] 実施例 11、12

実施例 5、10（いずれも製造例 6 の CMC 5 を使用）において、CMC の量を 4 phr に変更したほかは、同様に行い、ゴム組成物を得た。

[0174] 実施例 13～15

実施例 5 において、ゴム混練の際に S－（3－アミノプロピル）チオ硫酸（スミリンク（登録商標）100、住友化学社製、SL100と略す）を表 3 に示す量で添加したこと、CMC の添加量を表 3 に示す量としたことのほかは、同様に行い、ゴム組成物を得た。

[0175] 比較例 5 ～ 10

比較例 2、4（ブランク）において、ゴム混練の際に S－（3－アミノプロピル）チオ硫酸（スミリンク（登録商標）100、住友化学社製）又は（2Z）－4－〔（4－アミノフェニル）アミノ〕－4－オキソ－2－ブテン酸（スミリンク（登録商標）200、住友化学社製、SL200と略す）を表 3 に示す量添加したほかは、同様に行った。

[0176] 各ゴム組成物の物性を測定し、硫黄架橋の実施例（比較例）は比較例 2 の、過酸化物架橋の実施例（比較例）は比較例 4 の、それぞれの測定値を 100 とした場合における相対値を表 3 に示した。

[0177] [表3]

表 3

						動的粘弾性		静的引張強度		
			CMC 及びスミリンク組成	架橋方式	硬度	E'	tanδ	引張強度	伸び	M100
実施例	4	CMC	CMC5 1phr	硫黄	109	114	85	115	101	121
	11		CMC5 4phr	硫黄	107	114	88	109	113	96
	8		CMC5 1phr	過酸化物	102	106	98	123	122	105
	12		CMC5 4phr	過酸化物	103	115	108	109	112	108
比較例	5	スミリンク®100	SL100-1phr	硫黄	114	109	50	108	88	154
	6		SL100-4phr	硫黄	117	115	44	120	96	172
	7	スミリンク®200	SL200-1phr	硫黄	112	113	80	109	95	132
	8		SL200-4phr	硫黄	116	107	74	106	93	129
	9		SL200-1phr	過酸化物	103	113	87	118	108	121
	10		SL200-4phr	過酸化物	102	106	92	108	104	108
実施例	13	CMC+スミリンク®100	SL100:1.0, CMC5:0.5	硫黄	116	174	55	111	95	152
	14		SL100:0.5, CMC5:0.5	硫黄	114	166	59	114	100	139
	15		SL100:1.0, CMC5:1.0	硫黄	114	158	53	106	90	156
比較例	2	ブランク	S ブランク	硫黄	100	100	100	100	100	100
	4		PO ブランク	過酸化物	100	100	100	100	100	100

- [0178] 実施例のゴム組成物は、いずれも良好な貯蔵弾性率 E' （23℃）を示した。中でも、実施例13～15は、より良好な貯蔵弾性率 E' （23℃）を示し、CMCを添加した実施例4、11及びCMCの代わりにスミリンク100又は200を添加した比較例5～8と比較して相乗効果といえるほど貯蔵弾性率 E' （23℃）が大きく向上していた（表3）。
- [0179] 以上の実施例の結果は、本発明により、動的粘弾性の良好なゴム組成物、及びその製造方法が提供されることを示している。

請求の範囲

- [請求項1] 成分A：ゴム成分と、
成分B：セルロース系充填剤と、
成分C：水溶性高分子と、
を含む、ゴム組成物。
- [請求項2] 成分Bは、微細セルロース繊維を含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 成分Bは、セルロースナノファイバー又はセルロースマイクロフィブリルを含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 成分Cの量が、成分A 100質量部に対し0.05～5質量部である、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 成分D：チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項6] アミノ基は、 $-NH_2$ 基である、請求項5に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 成分Dは、
チオ硫酸基とアミノ基とが、アルキル基で連結されている化合物か、又は、
 α 、 β -不飽和カルボニル基とアミノ基とが、芳香環とアミド結合を含む2価の基で連結されている化合物
を少なくとも含む、請求項5又は6に記載のゴム組成物。
- [請求項8] アルキル基は、炭素原子数1～6のアルキル基である、請求項7に記載のゴム組成物。
- [請求項9] 成分Dが、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を少なくとも含む、請求項5に記載のゴム組成物。
- [請求項10] 成分A：ゴム成分と、成分B：セルロース系充填材と、成分C：水溶性高分子とを、混合し混合物を得る工程、および、
得られる混合物を乾燥する工程

を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物の製造方法
。

[請求項11] 乾燥後の乾燥物を加硫する工程を更に含む、請求項 1 0 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 21/00</i> (2006.01)i; <i>C08J 3/20</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/17</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/42</i> (2006.01)i; <i>C08L 1/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/14</i> (2006.01)i FI: C08L21/00; C08L101/14; C08L1/02; C08K5/42; C08K5/17; C08J3/20 Z CEP; C08J3/20 CEQ 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) C08L21/00; C08J3/20; C08K5/17; C08K5/42; C08L1/02; C08L101/14 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX		
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 2016-210822 A (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 December 2016 (2016-12-15) claims, examples	1-4, 10-11 5-9
X A	JP 2018-131573 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23) claims, examples	1-4, 10-11 5-9
X A	JP 2018-131574 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23) claims, examples	1-4, 10-11 5-9
☒ 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 29 August 2024		Date of mailing of the international search report 10 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-43926 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 04 March 2013 (2013-03-04)	1-11
A	JP 2017-8182 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 12 January 2017 (2017-01-12)	1-11
A	JP 2021-95473 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24)	1-11
P, A	WO 2023/136130 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 20 July 2023 (2023-07-20)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/024442

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-210822	A	15 December 2016	(Family: none)	
JP	2018-131573	A	23 August 2018	(Family: none)	
JP	2018-131574	A	23 August 2018	(Family: none)	
JP	2013-43926	A	04 March 2013	(Family: none)	
JP	2017-8182	A	12 January 2017	(Family: none)	
JP	2021-95473	A	24 June 2021	(Family: none)	
WO	2023/136130	A1	20 July 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 21/00(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/42(2006.01)i;
C08L 1/02(2006.01)i; C08L 101/14(2006.01)i
FI: C08L21/00; C08L101/14; C08L1/02; C08K5/42; C08K5/17; C08J3/20 Z CEP; C08J3/20 CEQ

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））

C08L21/00; C08J3/20; C08K5/17; C08K5/42; C08L1/02; C08L101/14

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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); Japio-GPG/FX

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	JP 2016-210822 A（バンドー化学株式会社）15.12.2016（2016-12-15） 特許請求の範囲、実施例	1-4, 10-11
A		5-9
X	JP 2018-131573 A（日本製紙株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 特許請求の範囲、実施例	1-4, 10-11
A		5-9
X	JP 2018-131574 A（日本製紙株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 特許請求の範囲、実施例	1-4, 10-11
A		5-9
A	JP 2013-43926 A（住友ゴム工業株式会社）04.03.2013（2013-03-04）	1-11
A	JP 2017-8182 A（東洋ゴム工業株式会社）12.01.2017（2017-01-12）	1-11
A	JP 2021-95473 A（横浜ゴム株式会社）24.06.2021（2021-06-24）	1-11

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“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
“I” 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 29.08.2024

国際調査報告の発送日 10.09.2024

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）

松元 洋 4W 4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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
P, A	W0 2023/136130 A1 (日本製紙株式会社) 20.07.2023 (2023 - 07 - 20)	1-11

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/JP2024/024442

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-210822	A	15.12.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-131573	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-131574	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2013-43926	A	04.03.2013	(ファミリーなし)	
JP	2017-8182	A	12.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	2021-95473	A	24.06.2021	(ファミリーなし)	
WO	2023/136130	A1	20.07.2023	(ファミリーなし)	