

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6357189号
(P6357189)

(45) 発行日 平成30年7月11日 (2018. 7. 11)

(24) 登録日 平成30年6月22日 (2018. 6. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 21/00 (2006. 01)
C O 8 L 97/00 (2006. 01)
C O 8 K 3/013 (2018. 01)
C O 8 H 7/00 (2011. 01)
C O 8 L 7/00 (2006. 01)

C O 8 L 21/00
C O 8 L 97/00
C O 8 K 3/013
C O 8 H 7/00
C O 8 L 7/00

請求項の数 7 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-86026 (P2016-86026)
(22) 出願日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)
(65) 公開番号 特開2016-204664 (P2016-204664A)
(43) 公開日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)
審査請求日 平成29年12月22日 (2017. 12. 22)
(31) 優先権主張番号 特願2015-89599 (P2015-89599)
(32) 優先日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
〇号
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
(74) 代理人 100089185
弁理士 片岡 誠
(72) 発明者 川本 康一
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株
式会社研究所内
(72) 発明者 小西 基
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株
式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂用添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニンを
含有する無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【請求項 2】

リグニンの重量平均分子量が 5 0 0 以上 1 2 , 0 0 0 以下である、請求項 1 に記載の無
機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【請求項 3】

アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニン、
ゴム、及び無機充填剤を含有するゴム組成物。

【請求項 4】

無機充填剤がシリカである請求項 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

【請求項 6】

下記工程 (A - 1) ~ (A - 3) を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデ
ヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニンを含有する無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗
性向上剤の製造方法。

工程 (A - 1) : 植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程

工程 (A - 2) : 工程 (A - 1) で得られた糖化残渣を、水、及び 2 0 の水に対する

溶解度が90 g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程

工程(A-3): 工程(A-2)で得られた加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程

【請求項7】

下記工程(B-1)及び(B-2)を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンを含有する無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法。

工程(B-1): 植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分100質量部に対し、8質量部以上70質量部以下の塩基性化合物、及び10質量部以上10,000質量部以下の水により、H-ファクターが3,000以下の条件で処理する工程

10

工程(B-2): 前記工程(B-1)を経た植物系バイオマスから、水溶性成分としてリグニンを得る工程

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤、該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤を含有するゴム組成物、該ゴム組成物を用いたタイヤ、及び該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ゴム組成物は工業用途に広く用いられるが、ゴム組成物を使用した成形品の使用条件は一段と厳しくなっており、高性能のゴム材料の開発が急務である。たとえば、自動車等の空気入りタイヤに使用されているゴム組成物においては、強度や耐摩耗性、省燃費性などを高めるために、カーボンブラックやシリカ等の充填剤の配合品が汎用されている。たとえば、省燃費性能を訴求したタイヤゴム組成物の場合、充填剤にシリカ系充填剤が配合される(例えば、特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

30

【特許文献1】特開2011-190329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、ゴム組成物は、シリカの配合により、省燃費性は向上するものの、シリカは有機系ゴムに親和性がなく均一分散が難しいため、分散不良による機械的強度の低下を招き易く、またシリカとゴムの界面の接着力が弱く、耐摩耗性が著しく低下する課題がある。そこで、シリカを配合したゴム組成物において、高い耐摩耗性を有するゴム組成物が求められている。

この課題に対し近年、メルカプト基等を分子内に含むシランカップリング剤を用いて、シリカとゴムの界面の接着を強化する技術があるが、その耐摩耗性向上効果は未だ不十分である。また、シリカ等の無機充填剤添加による耐摩耗性の低下を抑制するにとどまらず、トレッドの薄肉化による資源減輕量化に貢献できると考えられ、耐摩耗性に優れるゴムの開発が好まれる。

40

本発明は、無機充填剤を含有するゴム組成物に対して、高い耐摩耗性を付与することができる無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤、該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤を含有するゴム組成物、該ゴム組成物を用いたタイヤ、及び該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本発明者らは、特定のリグニンを、無機充填剤を含むゴム組成物に配合することで、ゴム組成物の耐摩耗性が高められるという新規な属性を見出した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は下記の〔 1 〕～〔 5 〕に関する。

〔 1 〕 アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

〔 2 〕 アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニン、ゴム、及び無機充填剤を含有するゴム組成物。

〔 3 〕 上記〔 2 〕に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

〔 4 〕 下記工程（ A - 1 ）～（ A - 3 ）を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法。

工程（ A - 1 ）：植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程

工程（ A - 2 ）：工程（ A - 1 ）で得られた糖化残渣を、水、及び 2 0 の水に対する溶解度が 9 0 g / L 以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも 1 種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程

工程（ A - 3 ）：工程（ A - 2 ）で得られた加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程

〔 5 〕 下記工程（ B - 1 ）及び（ B - 2 ）を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法。

工程（ B - 1 ）：植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分 1 0 0 質量部に対し、8 質量部以上 7 0 質量部以下の塩基性化合物、及び 1 0 質量部以上 1 0 , 0 0 0 質量部以下の水により、H - ファクターが 3 , 0 0 0 以下の条件で処理する工程

工程（ B - 2 ）：前記工程（ B - 1 ）を経た植物系バイオマスから、水溶性成分としてリグニンを得る工程

【 発明の効果 】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、無機充填剤を含有するゴム組成物に対して、高い耐摩耗性を付与することができる無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤を提供できる。更に、該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤を含有するゴム組成物、該ゴム組成物を用いたタイヤ、及び該ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法を提供できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

〔 ゴム組成物用耐摩耗性向上剤 〕

〔 リグニン 〕

本発明のゴム組成物用耐摩耗性向上剤として用いられるリグニン（以下、単に「リグニン」ともいう）は、無機充填剤含有ゴム組成物の耐摩耗性を高める観点から、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上のものである。つまり、本発明のゴム組成物用耐摩耗性向上剤は、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量 % 以上のリグニンを有効成分とする。

天然のリグニンは、3 種類のモノリグノールをモノマーとし、酵素反応により結合して巨大高分子を形成している。この天然のリグニンの主要結合は -O-4 結合と呼ばれている。リグニンは、植物系バイオマスから抽出する過程で、この -O-4 結合の分解と、リグニン中の官能基間による様々な縮合反応が進行し、リグニン中の結合の組成が変化する。抽出されたリグニンの構造変化度は、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率を基に表されることが知られている。アルカリニトロベンゼン酸化はリグニン中の -O-4 結合を分解し、生成するアルデヒドモノマーから -O-4 結合の量を定量する手法である。つまり、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、その値が高ければ高いほど変性の程度が低くなる。本件の発明者らは、リグニンは低変性であるほど、脂肪族 O H 基

やフェノール性OH基の含有量が高く、樹脂中での反応性が高いと考え、低変性のリグニンを用いることで、ゴム組成物中の特に無機充填剤とゴムとの接着性を向上できゴム組成物の耐摩耗性を向上させることができると推測した。

【0009】

リグニンのアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、無機充填剤含有ゴム組成物の耐摩耗性及び省燃費性を付与する観点から、好ましくは15質量%以上、より好ましくは16質量%以上、更に好ましくは17質量%以上、更に好ましくは18質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、アルデヒド収率は高いほど本発明の効果に優れると考えるが、生産の容易性の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

10

アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率の測定方法は、本明細書の実施例に示した方法による。

本発明の特定のアルデヒド収率を有するリグニンは、例えば、低変性のリグニンを得る観点から、植物系バイオマスからの分解抽出条件を調整することにより得ることができる。

【0010】

本発明のリグニンの重量平均分子量は、無機充填剤含有ゴム組成物の高い耐摩耗性及び省燃費性を付与する観点から、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,200以上、更に好ましくは1,500以上であり、そして、好ましくは30,000以下、より好ましくは12,000以下、更に好ましくは10,000以下、更に好ましくは8,000以下、更に好ましくは5,000以下、更に好ましくは3,000以下、更に好ましくは2,700以下、更に好ましくは2,200以下である。

20

リグニンの重量平均分子量の測定方法は、本明細書の実施例に示した方法による。

【0011】

本発明のリグニン中の硫黄含有量は、低変性のリグニンを得る観点から、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下であり、そして、経済性の観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上、更に好ましくは0.01質量%以上である。

30

硫黄含有量の測定方法は、本明細書の実施例に示した方法による。

当該硫黄含有量のリグニンは、例えば、低変性のリグニンを得る観点から、植物系バイオマスからの分解抽出条件を調整することにより得ることができる。

【0012】

〔製造方法〕

本発明の有効成分であるリグニンは、好ましくは、下記の方法A又は方法Bから得られるものである。

【0013】

方法A：

下記工程(A-1)～(A-3)を有する方法A。

40

工程(A-1)：植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程

工程(A-2)：工程(A-1)で得られた糖化残渣を、水、及び20の水に対する溶解度が90g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程

工程(A-3)：工程(A-2)で得られた加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程

【0014】

方法B：

下記工程(B-1)及び(B-2)を有する方法B。

工程(B-1)：植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分100質量部に対

50

し、8質量部以上70質量部以下の塩基性化合物、及び10質量部以上10,000質量部以下の水により、H-ファクターが3,000以下の条件で処理する工程

工程(B-2):前記工程(B-1)を経た植物系バイオマスから、水溶性成分としてリグニンを得る工程

【0015】

以下、方法A及びBに共通する事項を説明する。

【0016】

<植物系バイオマス>

植物系バイオマスとしては、草本系バイオマス、木質系バイオマスが挙げられる。これらの中でも、好ましくは草本系バイオマスである。

10

草本系バイオマスとは、草地に生育する樹木以外の植物原料、或いは非木質の植物部位を意味する。具体的には、イネ科、アオイ科、マメ科の植物原料、ヤシ科の植物の非木質原料が挙げられる。

イネ科の植物原料としては、例えばサトウキビバガス、ソルガムバガス等のバガス、スイッチグラス、エレファントグラス、コーンストーバー、コーンコブ、イナワラ、ムギワラ、オオムギ、ススキ、芝、ジョンソングラス、エリアンサス、ネピアグラスが挙げられる。アオイ科の植物原料としては、例えばケナフ、ワタが挙げられる。マメ科の植物原料としては、例えばアルファルファが挙げられる。ヤシ科の植物の非木質原料としては、例えばパームヤシ空果房が挙げられる。

これらの中でも、生産性及び取扱い性の観点から、好ましくはイネ科の植物原料であり、より好ましくはサトウキビバガス、コーンコブ、又はイナワラであり、更に好ましくはサトウキビバガスである。

20

【0017】

木質系バイオマスとしては、カラマツやヌクスギなどの針葉樹、アブラヤシ、ヒノキなどの広葉樹から得られる木材チップなどの各種木材;これら木材から製造されるウッドパルプなどが挙げられる。

これらの植物系バイオマスは、1種単独でも、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

植物系バイオマスは、粉碎処理せずに用いることもできるが、処理効率の観点から、好ましくは、粉碎処理をする。

30

用いられる粉碎機に特に制限はなく、例えば、高圧圧縮ロールミルや、ロール回転ミル等のロールミル、リングローラーミル、ローラーレースミル又はボールレースミル等の堅型ローラーミル、転動ボールミル、振動ボールミル、振動ロッドミル、振動チューブミル、遊星ボールミル又は遠心流動化ミル等の容器駆動媒体ミル、塔式粉碎機、攪拌槽式ミル、流通槽式ミル又はアニュラー式ミル等の媒体攪拌式ミル、高速遠心ローラーミルやオングミル等の圧密せん断ミル、乳鉢、石臼、マスコロイダー、フレットミル、エッジランナーミル、ナイフミル、ピンミル、カッターミル等が挙げられる。

これらの中では、植物系バイオマスの粉碎効率、及び生産性の観点から、好ましくは、容器駆動式媒体ミル又は媒体攪拌式ミル、より好ましくは、容器駆動式媒体ミル、更に好ましくは、振動ボールミル、振動ロッドミル又は振動チューブミル等の振動ミル、更に好ましくは、振動ロッドミルである。

40

【0019】

粉碎方法としては、バッチ式、連続式のどちらでもよい。

粉碎に用いる装置及び/又は媒体の材質としては、特に制限はなく、例えば、鉄、ステンレス、アルミナ、ジルコニア、炭化珪素、チッ化珪素、ガラス等が挙げられるが、セルロース含有原料の粉碎効率の観点から、鉄、ステンレス、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素が好ましく、更に工業的な利用の観点から、鉄又はステンレスがより好ましい。

【0020】

植物系バイオマスの粉碎効率の観点から、用いる装置が振動ミルであって、媒体がロツ

50

ド又はボールであることが好ましい。

媒体がロッドの場合には、ロッドの外径は、効率的な粉碎の観点から、好ましくは5 mm以上、より好ましくは10 mm以上、更に好ましくは20 mm以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100 mm以下、より好ましくは50 mm以下、更に好ましくは40 mm以下である。

媒体がボールの場合は、ボールの外径としては、効率的な粉碎の観点から、好ましくは0.1 mm以上、より好ましくは1 mm以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100 mm以下、より好ましくは50 mm以下である。

【0021】

媒体の充填率は、振動ミルの機種により好適な範囲が異なるが、効率的な粉碎の観点から、好ましくは10容量%以上、より好ましくは30容量%以上、更に好ましくは50容量%以上であり、そして、好ましくは95容量%以下、より好ましくは90容量%以下、更に好ましくは70容量%以下である。ここで充填率とは、振動ミルの攪拌部の容器の容積に対する媒体の体積をいう。

粉碎の時間は、用いる粉碎機や使用するエネルギー量等によって変わるが、植物系バイオマスの微細化の観点から、通常1分以上、好ましくは3分以上であり、そして、植物系バイオマスの微細化の観点及び経済性の観点から、通常12時間以下、好ましくは3時間以下、より好ましくは1時間以下、更に好ましくは12分以下である。

【0022】

また、植物系バイオマスの粉碎効率向上、糖化率向上、及び生産効率向上（生産時間の短縮）の観点から、植物系バイオマスを、塩基性化合物の存在下で粉碎処理することが好ましい。当該処理後、好ましくは酸により中和する。

粉碎処理に用いられる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、酸化ナトリウム、酸化カリウムなどのアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、硫化ナトリウム、硫化カリウムなどのアルカリ金属硫化物、硫化マグネシウム、硫化カルシウムなどのアルカリ土類金属硫化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化四級アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でも、酵素糖化率向上の観点から、好ましくは、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物であり、より好ましくは、アルカリ金属水酸化物、更に好ましくは、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである。これらの塩基性化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0023】

粉碎処理で用いられる塩基性化合物の量は、植物系バイオマス中のホロセルロースをすべてセルロースとして仮定した場合に、該セルロースを構成するアンヒドログルコース単位（以下「AGU」と称する場合がある。）1モルあたり、後述する工程（A-1）において糖化効率が向上させる観点から、好ましくは0.01倍モル以上、より好ましくは0.05倍モル以上、更に好ましくは0.1倍モル以上であり、そして、塩基性化合物の中和及び/又は洗浄容易性の観点、及び塩基性化合物のコストの観点から、好ましくは10倍モル以下、より好ましくは8倍モル以下、更に好ましくは5倍モル以下、更に好ましくは1.5倍モル以下である。

【0024】

粉碎処理時の水分量は、植物系バイオマスの乾燥質量に対して好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。粉碎処理時の水分量が前記範囲内であれば、植物系バイオマスの粉碎効率、及びリグノセルロース原料と塩基性化合物との混合・浸透・拡散性が向上し、工程（A-1）の糖化処理が効率よく進行する。

粉碎処理時の水分量は、植物系バイオマスの乾燥質量に対する水分量を意味し、乾燥処

10

20

30

40

50

理などにより植物系バイオマス、塩基性化合物に含まれる水分量を低減することや、粉碎処理時に水を添加して水分量を上げることなどにより、適宜調整することができる。

【0025】

粉碎処理後に得られる植物系バイオマスの平均粒径は、リグニンの収率向上、及び糖化効率向上の観点から、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。なお、当該植物系バイオマスの平均粒径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-950」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定する。

【0026】

粉碎処理後に得られる植物系バイオマスのセルロースⅠ型結晶化度は、リグニンの収率向上及び糖化効率向上の観点から、好ましくは0%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、更に好ましくは15%以下である。なお、当該植物系バイオマスのセルロースⅠ型結晶化度は、X線回折法による回折強度値からSegal法により算出したもので、下記計算式(1)により定義される。

セルロースⅠ型結晶化度(%) = $\left[(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6} \right] \times 100$ (1)
 $I_{22.6}$ は、X線回折における格子面(002面)(回折角 $2\theta = 22.6^\circ$)の回折強度、 $I_{18.5}$ は、アモルファス部(回折角 $2\theta = 18.5^\circ$)の回折強度を示す)

なお、方法Bにおいては、必ずしも粉碎して使用しなくてもよい。

【0027】

〔方法A〕

〔工程(A-1)〕

工程(A-1)は、植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程である。

【0028】

工程(A-1)の糖化处理に用いられる酵素としては、糖化効率の向上、及びリグニンの収率向上、及びリグニンの変性抑制の観点から、セルラーゼやヘミセルラーゼが挙げられる。これらの酵素は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

ここで、セルラーゼとは、セルロースの α -1,4-グルカンのグリコシド結合を加水分解する酵素を指し、エンドグルカナーゼ、エクソグルカナーゼまたはセロビオハイドrolラーゼ、及び β -グルコシダーゼなどと称される酵素の総称である。本発明に使用されるセルラーゼとしては、市販のセルラーゼ製剤や、動物、植物、微生物由来のものが含まれる。

【0029】

セルラーゼの具体例としては、セルクラスト1.5L(ノボザイムズ社製、商品名)、CelliicCTec2(ノボザイムズ社製、商品名)などのトリコデルマ リーゼ(Trichoderma reesei)由来のセルラーゼ製剤やバチルス エスピー(Bacillus sp.) KSM-N145(FERM P-19727)株由来のセルラーゼ、またはバチルス エスピー(Bacillus sp.) KSM-N252(FERM P-17474)、バチルス エスピー(Bacillus sp.) KSM-N115(FERM P-19726)、バチルス エスピー(Bacillus sp.) KSM-N440(FERM P-19728)、バチルス エスピー(Bacillus sp.) KSM-N659(FERM P-19730)などの各株由来のセルラーゼ、更には、トリコデルマ ビリデ(Trichoderma viride)、アスペルギルス アクレアタス(Aspergillus aculeatus)、クロストリジウム サーモセラム(Clostridium thermocellum)、クロストリジウム ステルコラリウム(Clostridium stercorarium)、クロストリジウム ジョスイ(Clostridium josui)セルロモナス フィミ(Cellulomonas fimi)、アクレモニウム セルロリティクス(Acremonium celluloriticus)、イルベックス

10

20

30

40

50

ラクテウス (*Irpex lacteus*)、アスペルギルス ニガー (*Aspergillus niger*)、フミコーラ インソレンス (*Humicola insolens*) 由来のセルラーゼ混合物やパイロコッカス ホリコシ (*Pyrococcus horikoshii*) 由来の耐熱性セルラーゼなどが挙げられる。

これらの中で、糖化効率の向上、及びリグニンの収率向上の観点から、好ましくはトリコデルマ リーゼ (*Trichoderma reesei*)、トリコデルマ ビリデ (*Trichoderma viride*)、あるいはフミコーラ インソレンス (*Humicola insolens*) 由来のセルラーゼ、例えばセルクラスト1.5L (ノボザイムズ社製、商品名)、TP-60 (明治製菓株式会社製、商品名)、CelliC Tec2 (ノボザイムズ社製、商品名)、Accelerase DUE T (ジェネンコ社製、商品名)、あるいはウルトラフロL (ノボザイムズ社製、商品名) が挙げられる。

10

【0030】

また、セルラーゼの1種である α -グルコシダーゼの具体例としては、アスペルギルス ニガー (*Aspergillus niger*) 由来の酵素 (例えば、ノボザイムズ社製ノボザイム188 (商品名) やメガザイム社製 α -グルコシダーゼ) やトリコデルマ リーゼ (*Trichoderma reesei*)、ペニシリウム エメルソニイ (*Penicillium emersonii*) 由来の酵素などが挙げられる。

【0031】

また、ヘミセルラーゼの具体例としては、CelliC HTec2 (ノボザイムズ社製、商品名) などのトリコデルマ リーゼ (*Trichoderma reesei*) 由来のヘミセルラーゼ製剤やバチルス エスピー (*Bacillus sp.*) KSM-N546 (FERM P-19729) 由来のキシナーゼのほか、アスペルギルス ニガー (*Aspergillus niger*)、トリコデルマ ビリデ (*Trichoderma viride*)、フミコーラ インソレンス (*Humicola insolens*)、バチルス アルカロフィルス (*Bacillus alcalophilus*) 由来のキシナーゼ、更には、サーモマイセス (*Thermomyces*)、オウレオバシジウム (*Aureobasidium*)、ストレプトマイセス (*Streptomyces*)、クロストリジウム (*Clostridium*)、サーモトガ (*Thermotoga*)、サーモアスクス (*Thermoascus*)、カルドセラム (*Caldocellum*)、サーモモノスポラ (*Thermomonospora*) 属由来のキシナーゼなどが挙げられる。

20

30

【0032】

工程 (A-1) において用いられる酵素は、糖化効率の向上及びリグニンの変性抑制の観点から、上記セルラーゼ及びヘミセルラーゼからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、セロビオハイドロラーゼ、 α -グルコシダーゼ、エンドグルカナーゼ及びヘミセルラーゼからなる群から選ばれる1種以上であることがより好ましく、セロビオハイドロラーゼ、及びエンドグルカナーゼからなる群から選ばれる1種以上であることが更に好ましい。

【0033】

工程 (A-1) において、植物系バイオマスを酵素で糖化处理する場合の処理条件は、該植物系バイオマス中のリグニン含有量、使用する酵素の種類等により適宜選択することができる。

40

例えば、前記酵素を使用し、植物系バイオマスを基質とする場合は、0.5% (w/v) 以上20% (w/v) 以下の基質懸濁液に対して前記酵素を0.001% (w/v) 以上15% (w/v) 以下となるように添加し、pH2以上10以下の緩衝液中、反応温度10以上90以下で、反応時間30分以上5日間以下で反応させることにより糖化处理を行うことができる。

上記緩衝液のpHは、用いる酵素の種類により適宜選択することが好ましく、好ましくはpH3以上、より好ましくはpH4以上であり、そして、好ましくはpH7以下、より

50

好ましくはpH6以下である。

上記処理温度は、用いる酵素の種類により適宜選択することが好ましく、好ましくは20以上、より好ましくは40以上であり、そして、好ましくは70以下、より好ましくは60以下である。

さらに、上記処理時間は、用いる酵素の種類により適宜選択することが好ましく、好ましくは0.5日間以上であり、そして、好ましくは3日間以下、より好ましくは2日間以下である。

【0034】

(糖化残渣)

植物系バイオマスを酵素により糖化处理することにより、糖化残渣が得られる。ここで糖化残渣とは、酵素糖化处理後の混合物を遠心分離等の固液分離手段により分離した、固形成分のことである。この固形成分は、水で数回洗浄することで水溶性の多糖類を除去できる。その後、湿潤状態で次の工程(A-2)を行ってもよいし、乾燥させることで、糖化残渣を粉末化してもよい。生産効率向上の観点からは、湿潤状態で次の工程(A-2)を行うことが好ましい。乾燥処理を行う場合は、リグニンの過度の変性抑制の観点から、100以下で乾燥することが好ましく、凍結乾燥することがより好ましい。

【0035】

(工程(A-2))

工程(A-2)は、糖化残渣を、水及び20の水に対する溶解度(以下、単に「溶解度」ともいう)が90g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程である。

工程(A-2)で用いる溶媒としては、低変性のリグニンを高収率で得る観点から、水及び20の水に対する溶解度が90g/L以上の有機溶媒を含む溶媒が好ましい。

【0036】

工程(A-2)で用いる水としては、特に制限はないが、蒸留水、イオン交換水又は純水等が挙げられる。

工程(A-2)で用いる有機溶媒は、糖化残渣に含まれるセルロース及びヘミセルロースからリグニンを容易に分離し(以下、単に「リグニン分離性」ともいう。)、リグニンの抽出効率を向上させる観点から、20の水に対する溶解度が、好ましくは、90g/L以上であり、好ましくは100g/L以上、より好ましくは120g/L以上である。

有機溶媒は、リグニンの抽出効率向上の観点から、SP値が好ましくは8以上、より好ましくは9以上であり、そして、好ましくは23以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは13以下である。ここで、「SP値」とは、溶解性パラメーターを意味し、Fedorsの方法〔Robert F.Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154 (1974)〕により求められる。

【0037】

前記有機溶媒としては、リグニン分離性及びリグニンの抽出効率向上の観点から、アルコール類、ニトリル類、エーテル類及びケトン類から選ばれる1種以上が好ましい。

アルコール類としては、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール、n-プロパノール、イソプロパノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブチルアルコールなどが挙げられる。ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられる。エーテル類としては、ジオキサン等が挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

上記で例示した有機溶媒は、いずれも20の水に対する溶解度が90g/L以上である。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの有機溶媒のうち、リグニン分離性及びリグニンの抽出効率向上、安全性の観点から、好ましくは、エタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、アセトニトリル、ジオキサン、アセトン及びメチルエチルケトンから選ばれる1種以上、より好ましくはエタノール、イソプロパノール、2-ブタノール及びアセトンから選ばれる1種以上、更に好ましくはアセトンである。

【 0 0 3 8 】

工程 (A - 2) の溶媒中における有機溶媒と水との比率〔有機溶媒 / 水〕(質量比) は、リグニン分離性及びリグニンの抽出率向上の観点から、 $90 / 10 \sim 0 / 100$ が好ましく、より好ましくは $90 / 10 \sim 0.01 / 99.99$ 、更に好ましくは $70 / 30 \sim 10 / 90$ 、更に好ましくは、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である。

【 0 0 3 9 】

工程 (A - 2) では、リグニンの収率向上の観点、生成するリグニンの分子量制御の観点から、好ましくは、さらに酸又は塩基、より好ましくは酸を用いる。

酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸、パラトルエンスルホン酸 (P T S A)、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ギ酸、酢酸、クエン酸等の有機酸、塩化アルミニウム、金属トリフラート類等のルイス酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。これらの中では、リグニンの収率向上及び低分子量のリグニンを得る観点から、好ましくは、塩酸、硫酸、リン酸、P T S A、及び塩化アルミニウムから選ばれる1種以上、より好ましくは、塩酸、及びリン酸から選ばれる1種以上、更に好ましくは塩酸である。

【 0 0 4 0 】

塩基としては、前記粉碎処理に用いられる塩基性化合物と同じものが挙げられる。これらのうち、リグニンの収率向上及び高分子量のリグニンを得る観点から、好ましくは、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物から選ばれる1種以上、より好ましくはアルカリ金属水酸化物、更に好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる1種以上である。

なお、前記酸や塩基は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 1 】

工程 (A - 2) の溶媒の使用量は、生産性の向上及びリグニンの分解性を高める観点から、糖化残渣の固形分に対して、好ましくは2質量倍以上、より好ましくは5質量倍以上、更に好ましくは10質量倍以上、更に好ましくは15質量倍以上であり、そして、好ましくは40質量倍以下、より好ましくは30質量倍以下である。

工程 (A - 2) の溶媒中の有機溶媒の含有量は、リグニン分離性及びリグニンの抽出率向上の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下である。

酸又は塩基の含有量は、リグニンの収率向上の観点、生成するリグニンの分子量制御の観点から、工程 (A - 2) の溶媒に対して、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上であり、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

【 0 0 4 2 】

工程 (A - 2) では、リグニンの収率向上の観点から、好ましくはさらにラジカル捕捉剤を用いる。

ラジカル捕捉剤は、リグニンの収率向上の観点から、ヒドロキノン、ベンゾキノン、メトキノン、フェノール等の芳香族系ラジカル捕捉剤、アミン系ラジカル捕捉剤、有機酸系ラジカル捕捉剤、カテキン系ラジカル捕捉剤及び分子状水素から選ばれる1種以上であることが好ましく、芳香族系ラジカル捕捉剤、及び有機酸系ラジカル捕捉剤から選ばれる1種以上であることがより好ましく、芳香族系ラジカル捕捉剤であることが更に好ましい。

【 0 0 4 3 】

工程 (A - 2) における加熱処理温度は、リグニンの過度の変性抑制及びリグニンの収率向上の観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは120℃以上、更に好ましくは150℃以上であり、そして、好ましくは280℃以下、より好ましくは250℃以下、更に好ましくは220℃以下、更に好ましくは200℃以下である。

工程（Ａ－２）で用いられる加熱装置としては、リグニンの過度の変性抑制及びリグニンの収率向上の観点から、オートクレーブ又はマイクロ波加熱装置が好ましい。

【００４４】

工程（Ａ－２）における加熱処理時の圧力は、リグニンの過度の変性抑制及びリグニンの収率向上の観点から、好ましくは０．１ＭＰａ以上、より好ましくは０．５ＭＰａ以上であり、そして、好ましくは１５ＭＰａ以下、より好ましくは１０ＭＰａ以下、更に好ましくは５ＭＰａ以下、更に好ましくは３ＭＰａ以下である。

【００４５】

工程（Ａ－２）における加熱処理の時間は、特に制限されず、糖化残渣量に応じて適宜選択されるが、リグニンの過度の変性抑制及びリグニンの収率向上の観点から、好ましくは１分以上、より好ましくは２分以上、更に好ましくは１０分以上であり、そして、好ましくは５時間以下、より好ましくは３時間以下、更に好ましくは２時間以下、更に好ましくは１時間以下である。

【００４６】

〔工程（Ａ－３）〕

工程（Ａ－３）は、前記工程（Ａ－２）で得られたリグニンを含有する加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程である。

リグニンを得る方法としては、例えば、ろ過、遠心分離等の固液分離の他に、溶媒留去、洗浄、乾燥等の工程を適宜組み合わせることができる。工程（Ａ－２）で酸又は塩基を添加した場合は、中和する工程を含む。これらの工程は、常法により行うことができる。例えば、工程（Ａ－２）で得られた加熱処理液の固液分離により不溶分を除去し、液体分に含まれる前記有機溶媒及び水を減圧留去し、得られた残渣を水洗し、リグニンを得る方法が挙げられる。溶媒留去後の残渣を水洗することで、水溶性の多糖類等や塩等を除去することができ、リグニンの純度を高めることができる。

【００４７】

〔工程（Ａ－４）〕

方法Ａでは、上記（Ａ－３）で得られたリグニンから、低分子量のリグニンを取り出す工程（Ａ－４）を有していてもよい。低分子量のリグニンを取り出す手法として、例えば溶媒分画や、限外濾過膜、逆浸透膜等による膜分離等が挙げられる。

溶媒分画における工程（Ａ－４）の例としては、工程（Ａ－３）で得られたリグニンから、水及び２０の水に対する溶解度が８０ｇ／Ｌ以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも１種を含む溶媒中でリグニンを抽出する工程が挙げられる。当該工程（Ａ－４）を行うことで、得られるリグニンの重量平均分子量を調整することができ、低分子量のリグニンが得られる。

当該工程の有機溶媒、当該溶媒の組成比は、上記工程（Ａ－２）で示したものと同様のものが例示できる。当該工程（Ａ－４）は繰り返し行ってもよい。

【００４８】

〔方法Ｂ〕

〔工程（Ｂ－１）〕

工程（Ｂ－１）は、植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分１００質量部に対し、８質量部以上７０質量部以下の塩基性物質、及び１０質量部以上１０，０００質量部以下の水により、Ｈ－ファクターが３，０００以下の範囲で加熱処理する工程である。

【００４９】

工程（Ｂ－１）では、塩基性化合物（以下「アルカリ」ともいう）が用いられる。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、酸化ナトリウム、酸化カリウムなどのアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、硫化ナトリウム、硫化カリウムなどのアルカリ金属硫化物、硫化マグネシウム、硫化カルシウムなどのアルカリ土類金属硫化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化四級ア

10

20

30

40

50

ンモニウムなどが挙げられる。これらの中でも、リグニン率向上の観点から、好ましくは、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物であり、より好ましくは、アルカリ金属水酸化物、更に好ましくは、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであり、リグニンの回収率を高める観点及び常温、常圧で取扱える等の作業性の観点から、好ましくは水酸化ナトリウムである。

工程（Ｂ－１）の塩基性化合物の量は、リグニンの回収率を高める観点から、植物系バイオマスの固形分１００質量部に対し、好ましくは７０質量部以下、より好ましくは６０質量部以下、更に好ましくは５５質量部以下、更に好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下、更に好ましくは３０質量部以下、更に好ましくは２０質量部以下であり、そして、好ましくは８質量部以上、より好ましくは１０質量部以上である。

10

【００５０】

工程（Ｂ－１）の水の量は、リグニンの回収率を高める観点、均一な攪拌混合等の作業性の観点、ならびに設備過大や加熱コスト等の経済性の観点から、植物系バイオマスの固形分１００質量部に対し、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１５０質量部以上、更に好ましくは２５０質量部以上、更に好ましくは３５０質量部以上、更に好ましくは４５０質量部以上、更に好ましくは５５０質量部以上、更に好ましくは６５０質量部以上、更に好ましくは７５０質量部以上であり、そして、好ましくは８，０００質量部以下、より好ましくは５，０００質量部以下、更に好ましくは３，５００質量部以下、更に好ましくは２，５００質量部以下、更に好ましくは１，５００質量部以下である。

【００５１】

20

工程（Ｂ－１）の処理は、Ｈ－ファクター（以下、「ＨＦ」ともいう）が、リグニンの回収率を高める観点、経済性の観点から、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．１以上、更に好ましくは１以上、更に好ましくは２以上、更に好ましくは３以上であり、そして、好ましくは３，０００以下、より好ましくは１，５００以下、好ましくは１，２００以下、より好ましくは１，０００以下、更に好ましくは４００以下、更に好ましくは３００以下、更に好ましくは１００以下、更に好ましくは５０以下、更に好ましくは３０以下である。

【００５２】

Ｈ－ファクターは、パルプの蒸解工程における制御指標として、従来から使用されているもので、温度と時間の効果を一つの変数としたものである。

30

工程（Ｂ－１）の処理は温度が高いと反応が促進されるとともに時間も同時に関係するため、１００の脱リグニン反応速度を１として、他の温度における相対速度を $Arrhenius$ の式より求め、その温度における時間との積であるＨ－ファクターによって算出される。

本発明においては、Ｈ－ファクター（ＨＦ）はバイオマスのアルカリを用いた処理で反応系に与えられた熱の総量を表す指標であり、下記式（２）により表される。ＨＦはバイオマスとアルカリ液が接触している時間 t を積分することで算出する。

【００５３】

【数１】

40

$$HF = \int_0^t \exp(43.2 - 16115/T) dt \quad (2)$$

ここで、 t は時間（ h ）、 T は絶対温度（ K ）、積分範囲は $0 \sim t$

【００５４】

例えば、Ｈ－ファクターとして３以上を満たすために、加熱処理を７０で行った場合は、１５０時間程度の処理時間が必要となり、加熱処理を８５で行った場合は、２０時

50

間程度の処理時間が必要となり、加熱処理を100で行った場合は、4.5時間程度の処理時間が必要となる。

工程(B-1)の処理の温度及び時間は、リグニンの回収率、及びサイクルタイムの短縮、経済性の観点から、設定されるのが好ましい。

【0055】

よって、工程(B-1)の処理の温度は、例えば、10以上、好ましくは20以上、リグニンの回収率を高める観点、及びサイクルタイムの短縮の観点から、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは90以上、更に好ましくは95以上であり、そして、リグニンの回収率及び経済性の観点から、好ましくは180以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは140以下、更に好ましくは130以下、更に好ましくは120以下である。

10

工程(B-1)の処理の時間は、上記の処理の温度範囲内で維持した時間を表し、例えば、10以上180以下の温度範囲内で維持した時間、好ましくは70以上150以下の温度範囲内で維持した時間、より好ましくは80以上140以下の温度範囲内で維持した時間、更に好ましくは90以上130以下の温度範囲内で維持した時間、更に好ましくは95以上120以下の温度範囲内で維持した時間である。

工程(B-1)の処理の時間は、処理設備のスケールや昇降温速度の違いによって変化するので一概に言えないが、リグニンの回収率を高める観点から、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.5時間以上、更に好ましくは1時間以上、更に好ましくは1.5時間以上であり、そして、上限は特に限定されず、例えば1か月以下、好ましくは、1週間以下、リグニンの回収率、サイクルタイムの短縮及び経済性の観点から、好ましくは50時間以下、より好ましくは28時間以下、更に好ましくは20時間以下、更に好ましくは15時間以下、更に好ましくは10時間以下、更に好ましくは8時間以下である。

20

【0056】

〔工程(B-2)〕

工程(B-2)では、リグニンは、例えば、当該処理後の水溶性成分を取り出すことで得られる。

当該水溶性成分は、例えば、アルカリ処理バイオマスの液部を分離することで取り出すことができる。当該水溶性成分は、前記分離に加えて、分離したアルカリ処理バイオマスの固形部中に存在するリグニンを水で洗浄し、水中に溶解させて抽出し、取り出すことが好ましい。更に、得られた水溶性成分から、透析膜等により塩基性化合物を除いてもよい。

30

【0057】

〔工程(B-3)〕

方法Bでは、上記(B-2)で得られたリグニンから、低分子量のリグニンを取り出す工程(B-3)を有していてもよい。低分子量体のリグニンを取り出す手法として、例えば溶媒分画や、限外濾過膜、逆浸透膜等による膜分離等が挙げられる。

溶媒分画における工程(B-3)の例としては、工程(B-2)で得られたリグニンから、水及び20の水に対する溶解度が80g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中でリグニンを抽出する工程が挙げられる。当該工程(B-3)を行うことで、得られるリグニンの重量平均分子量を調整することができ、低分子量のリグニンが得られる。

40

当該工程の有機溶媒、当該溶媒の組成比は、上記工程(A-2)で示したものと同様のものが例示できる。当該工程(B-3)は、繰り返し行ってもよい。

【0058】

本発明で用いられるリグニンは、無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤として使用することができる。すなわち、シリカ等の無機充填剤を含有するゴム組成物に対して、本発明のリグニンを添加することで、耐摩耗性を向上させることができる。

本発明のゴム組成物用耐摩耗性向上剤は、上記したリグニンのほか、公知のゴム組成物用添加剤を含むことができる。また、リグニンは、所望によりオイル、エステル化合物、

50

あるいはリグニンの効果を阻害しない有機化合物などにより希釈して用いられる。

本発明のゴム組成物用耐摩耗性向上剤におけるリグニンの含有量は、本発明の効果を好適に得る観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、100質量%以下である。

【0059】

[ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、上記本発明のリグニン、ゴム、及び無機充填剤を含有する。

本発明のリグニンの含有量は、耐摩耗性を向上させる観点から、ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.75質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上、更に好ましくは2.5質量部以上、3質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、更に好ましくは18質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【0060】

[ゴム]

ゴムは、耐摩耗性向上の効果をもより顕著にする観点から、好ましくは、天然ゴム、及びジエン系合成ゴムから選ばれる少なくとも1種である。

ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソブレン合成ゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などが挙げられる。天然ゴムやジエン系合成ゴムは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0061】

ゴムの含有量は、ゴム組成物中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、更に好ましくは44質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

【0062】

[無機充填剤]

無機充填剤としては、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種以上が挙げられ、ウェットグリップ性やゴム物性を良好に保持する観点から、好ましくはシリカ及び水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種以上、より好ましくはシリカである。

ゴム組成物は、シリカを含有することで、優れた貯蔵弾性率及びtan δ を示すことができる。また、シリカを含有することで省燃費性能を高めることができる。

シリカは、狭義の二酸化珪素のみを示すものではなく、ケイ酸系充填剤を意味する。

シリカは、好ましくは、無水ケイ酸、含水ケイ酸、及びケイ酸塩から選ばれる少なくとも1種である。

ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。

【0063】

ゴム組成物中の無機充填剤の含有量は、ゴム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、更に好ましくは20質量部以上、更に好ましくは50質量部以上であり、そして、好ましくは140質量部以下、より好ましくは90質量部以下、更に好ましくは70質量部以下である。

【0064】

ゴム組成物中のリグニンの含有量は、無機充填剤100質量部に対して、本発明のリグニンを耐摩耗性改善効果の観点から、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、更に好ましくは2質量部以上、更に好ましくは5質量部以上であり、そして、好ましくは55質量部以下、好ましくは46質量部以下、より好ましくは33質量部以下、更に好ましくは19質量部以下、更に好ましくは17質量部以下である。

【0065】

その他の充填剤としては、カーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックは、力学的性能を高め、加工性等を改善させるものである限り、 I_2 吸着量、CTAB比表面積、 N_2 吸着量、DBP吸着量等の範囲を適宜選択した公知のカーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックの種類としては、例えば、SAF, ISAF, HAF等の公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0066】

〔シランカップリング剤〕

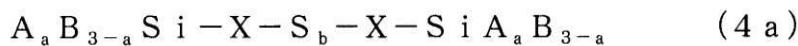
本発明のゴム組成物は、さらにシランカップリング剤を配合することが好ましい。

シランカップリング剤は、従来公知のシランカップリング剤の中から任意のものをを用いることができるが、なかでも、好ましくは、下記一般式(4a)で表される化合物、一般式(4b)で表される化合物、一般式(4c)で表される化合物及び一般式(4d)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である。

10

【0067】

【化1】

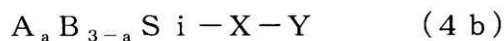


〔式中、Aは炭素数1以上3以下のアルコキシ基又は塩素原子、Bは炭素数1以上3以下のアルキル基、Xは炭素数1以上9以下のアルカンジイル基、アルケンジイル基又は炭素数7以上15以下のアリーレン基を示し、aは1以上3以下の整数、bは1以上6以下の整数で分布を有することもある。ただし、aが1のときは2つのBは同じであっても異なってもよく、aが2又は3のときは2つ又は3つのAは同じであっても異なってもよい。〕

20

【0068】

【化2】

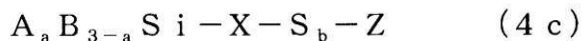


〔式中、A、B、X、aは前記と同様、Yはメルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基を示す。〕

30

【0069】

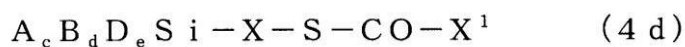
【化3】



〔式中、A、B、X、a、bは前記と同様、Zはベンゾチアゾリル基、N,N-ジメチルチオカルバモイル基、メタクリロイル基、又は、炭素数1以上15以下の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を示す。〕

【0070】

【化4】



〔式中、A、B、Xは前記と同様、 X^1 は、炭素数1以上20以下の飽和若しくは不飽和アルキル基、又は炭素数6以上15以下のアリーレンジイル基を示す。DはA、B、又は $-[O(XO)_n]_{0.5}$ 基であり、nは1以上4以下の整数で分布を有することがあり、Xは前記と同様である。また、c、d、及びeは、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 2$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、かつ $c + d + 2e = 3$ の関係を満たす数である。〕

40

【0071】

50

一般式(4a)で表されるシランカップリング剤としては、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(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-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、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド等が挙げられる。

一般式(4b)で表されるシランカップリング剤としては、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、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、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-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

10

一般式(4c)で表されるシランカップリング剤としては、3-トリメトキシシリルプロピル-N、N-ジメチル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リルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリロイルモノスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルn-オクチルジスルフィド等が挙げられる。

一般式(4d)で表されるシランカップリング剤としては、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0072】

20

シランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

シランカップリング剤の量は、無機充填剤の量に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

【0073】

ゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸等を含有させることができる。

【0074】

30

本発明におけるゴム組成物用耐摩耗性向上剤、シリカ等の無機充填剤、その他充填剤、シランカップリング剤、及び各種配合剤のゴム組成物への添加方法は、特に限定されず、ゴムに通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー等を用いて、添加混合することができる。

【0075】

このようにして得られる本発明のゴム組成物は、タイヤの部材として用いることができ、部材としては特にトレッドやトレッドベースに好適に用いられる。

空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で、例えばトレッド用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

40

【0076】

より具体的には、ミキサーを用いて、第1混練工程、第2混練工程の順に混練を行って、未加硫ゴム組成物を調製される。第1混練工程では、前記記載の天然ゴム、及びジエン系合成ゴムに、本発明におけるゴム組成物用耐摩耗性向上剤、シリカ等の無機充填剤、脂肪酸、その他カーボンブラック等の充填剤、シランカップリング剤等を混練する。十分に混練したのち、第2混練工程では、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、亜鉛華等を混練する。なお、第1混練工程におけるゴム組成物の混練時の最高温度は165以下とし、第2混練工程におけるゴム組成物の混練時の最高温度は110

50

以下とする。得られた未加硫ゴム組成物は、上記のとおり加工、成形され、130 以上、180 以下に加熱され、加硫ゴムとすることができる。

【0077】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤、ゴム組成物、タイヤ、製造方法等を開示する。

【0078】

<1> アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【0079】

<2> アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が、好ましくは12質量%以上、より好ましくは15質量%以上、より好ましくは16質量%以上、より好ましくは17質量%以上、更に好ましくは18質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、更に好ましくは22質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である、<1>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<3> リグニンの重量平均分子量が、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,200以上、更に好ましくは1,500以上であり、そして、好ましくは30,000以下、より好ましくは12,000以下、更に好ましくは10,000以下、更に好ましくは8,000以下、更に好ましくは5,000以下、更に好ましくは3,000以下、更に好ましくは2,700以下、更に好ましくは2,200以下である、<1>又は<2>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<4> リグニン中の硫黄含有量が、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下であり、そして、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上、更に好ましくは0.01質量%以上である、<1>~<3>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【0080】

<5> 前記リグニンが下記工程(A-1)~(A-3)を有する方法から得られるものである、<1>~<4>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

工程(A-1): 植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程

工程(A-2): 工程(A-1)で得られた糖化残渣を、水、及び20の水に対する溶解度が90g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程

工程(A-3): 工程(A-2)で得られた加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程

<6> 酵素が、好ましくは、セルラーゼ及びヘミセルラーゼからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは、セロビオハイドロラーゼ、 α -グルコシダーゼ、エンドグルカナーゼ及びヘミセルラーゼからなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくは、セロビオハイドロラーゼ、及びエンドグルカナーゼからなる群から選ばれる1種以上である、<5>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<7> 0.5%(w/v)以上20%(w/v)以下の基質懸濁液に対して前記酵素を0.001%(w/v)以上15%(w/v)以下となるように添加する、<5>又は<6>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<8> 工程(A-1)が、pH2以上10以下の緩衝液中で行われる、<5>~<7>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<9> 緩衝液が、好ましくはpH3以上、より好ましくはpH4以上であり、そして、好ましくはpH7以下、より好ましくはpH6以下である、<8>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<10> 工程(A-1)が、反応温度10 以上90 以下の条件で行われる、<5>~<9>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 1 > 反応温度が、好ましくは 2 0 以上、より好ましくは 4 0 以上であり、そして、好ましくは 7 0 以下、より好ましくは 6 0 以下である、< 1 0 > に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 2 > 工程 (A - 1) が、反応時間 3 0 分以上 5 日間以下で反応させることにより行われる、< 5 > ~ < 1 1 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 3 > 工程 (A - 2) で用いる有機溶媒は、2 0 の水に対する溶解度が、好ましくは、9 0 g / L 以上であり、好ましくは 1 0 0 g / L 以上、より好ましくは 1 2 0 g / L 以上である、< 5 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

10

< 1 4 > 工程 (A - 2) で用いる有機溶媒は、S P 値が好ましくは 8 以上、より好ましくは 9 以上であり、そして、好ましくは 2 3 以下、より好ましくは 1 6 以下、更に好ましくは 1 3 以下である、< 5 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 5 > 工程 (A - 2) で用いる有機溶媒が、好ましくは、エタノール、イソプロパノール、2 - ブタノール、アセトニトリル、ジオキサン、アセトン及びメチルエチルケトンから選ばれる 1 種以上、より好ましくはエタノール、イソプロパノール、2 - ブタノール及びアセトンから選ばれる 1 種以上、更に好ましくはアセトンである、< 5 > ~ < 1 4 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 6 > 工程 (A - 2) の溶媒中における有機溶媒と水との比率〔有機溶媒 / 水〕(質量比) が、好ましくは 9 0 / 1 0 ~ 0 / 1 0 0、より好ましくは 9 0 / 1 0 ~ 0 . 0 1 / 9 9 . 9 9、更に好ましくは 7 0 / 3 0 ~ 1 0 / 9 0、更に好ましくは、6 0 / 4 0 ~ 4 0 / 6 0 である、< 5 > ~ < 1 5 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

20

< 1 7 > 工程 (A - 2) で、好ましくは、さらに酸又は塩基、より好ましくは酸を用いる、< 5 > ~ < 1 6 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 1 8 > 酸又は塩基の含有量が、工程 (A - 2) の溶媒に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 質量 % 以上、より好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 1 . 0 質量 % 以下、より好ましくは 0 . 5 質量 % 以下である、< 5 > ~ < 1 7 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

30

< 1 9 > 工程 (A - 2) の溶媒の使用量が、糖化残渣の固形分に対して、好ましくは 2 質量倍以上、より好ましくは 5 質量倍以上、更に好ましくは 1 0 質量倍以上、更に好ましくは 1 5 質量倍以上であり、そして、好ましくは 4 0 質量倍以下、より好ましくは 3 0 質量倍以下である、< 5 > ~ < 1 8 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 2 0 > 工程 (A - 2) の溶媒中の有機溶媒の含有量が、好ましくは 1 0 質量 % 以上、より好ましくは 3 0 質量 % 以上、更に好ましくは 4 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 9 0 質量 % 以下、より好ましくは 7 0 質量 % 以下であり、更に好ましくは 6 0 質量 % 以下である、< 5 > ~ < 1 9 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

40

< 2 1 > 工程 (A - 2) における加熱処理温度が、好ましくは 8 0 以上、より好ましくは 1 0 0 以上、更に好ましくは 1 2 0 以上、更に好ましくは 1 5 0 以上であり、そして、好ましくは 2 8 0 以下、より好ましくは 2 5 0 以下、更に好ましくは 2 2 0 以下、更に好ましくは 2 0 0 以下である、< 5 > ~ < 2 0 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 2 2 > 工程 (A - 2) における加熱処理時の圧力が、好ましくは 0 . 1 M P a 以上、より好ましくは 0 . 5 M P a 以上であり、そして、好ましくは 1 5 M P a 以下、より好ましくは 1 0 M P a 以下、更に好ましくは 5 M P a 以下、更に好ましくは 3 M P a 以下である、< 5 > ~ < 2 1 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 2 3 > 工程 (A - 2) における加熱処理の時間が、好ましくは 1 分以上、より好ましく

50

は2分以上、更に好ましくは10分以上であり、そして、好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下、更に好ましくは2時間以下、更に好ましくは1時間以下である、<5>~<22>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<24>前記リグニンが下記工程(A-4)を更に有する方法から得られるものである、<5>~<23>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

工程(A-4):上記(A-3)で得られたリグニンから、低分子量のリグニンを取り出す工程

【0081】

<25>前記リグニンが下記工程(B-1)及び(B-2)を有する方法から得られるものである、<1>~<4>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

10

工程(B-1):植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分100質量部に対し、8質量部以上70質量部以下の塩基性化合物、及び10質量部以上10,000質量部以下の水により、H-ファクターが3,000以下の条件で処理する工程

工程(B-2):前記工程(B-1)を経た植物系バイオマスから、水溶性成分としてリグニンを得る工程

<26>塩基性化合物が、好ましくは、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物であり、より好ましくは、アルカリ金属水酸化物、更に好ましくは、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであり、好ましくは水酸化ナトリウムである、

<25>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

20

<27>工程(B-1)の塩基性化合物の量が、植物系バイオマスの固形分100質量部に対し、好ましくは70質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは55質量部以下、更に好ましくは50質量部以下、更に好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下であり、そして、好ましくは8質量部以上、より好ましくは10質量部以上である、<25>又は<26>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

<28>工程(B-1)の水の量が、植物系バイオマスの固形分100質量部に対し、好ましくは10質量部以上、より好ましくは150質量部以上、更に好ましくは250質量部以上、更に好ましくは350質量部以上、更に好ましくは450質量部以上、更に好ましくは550質量部以上、更に好ましくは650質量部以上、更に好ましくは750質量部以上であり、そして、好ましくは8,000質量部以下、より好ましくは5,000質量部以下、更に好ましくは3,500質量部以下、更に好ましくは2,500質量部以下、更に好ましくは1,500質量部以下である、<25>~<27>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

30

<29>工程(B-1)の処理は、H-ファクターが、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは1以上、更に好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは3,000以下、より好ましくは1,500以下、好ましくは1,200以下、より好ましくは1,000以下、更に好ましくは400以下、更に好ましくは300以下、更に好ましくは100以下、更に好ましくは50以下、更に好ましくは30以下である、<25>~<28>のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

40

<30>H-ファクターが、下記式(2)により表される、<29>に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【数2】

$$HF = \int_0^{\infty} \exp(43.2 - 16115/T) dt \quad (2)$$

〔ここで、 t は時間(h)、 T は絶対温度(K)、積分範囲は $0 \sim t$ 〕

< 3 1 > 前記リグニンが下記工程 (B - 3) を更に有する方法から得られるものである、
< 2 5 > ~ < 3 0 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

工程 (B - 3) : 上記 (B - 2) で得られたリグニンから、低分子量のリグニンを取り出す工程

【 0 0 8 2 】

< 3 2 > 植物系バイオマスが、好ましくは草本系バイオマスである、< 5 > ~ < 3 1 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

< 3 3 > 植物系バイオマスが、好ましくはイネ科の植物原料であり、より好ましくはサトウキビバガス、コーンコブ、又はイナワラであり、更に好ましくはサトウキビバガスである、< 3 2 > に記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【 0 0 8 3 】

< 3 4 > リグニンの含有量が、好ましくは 5 0 質量% 以上、より好ましくは 8 0 質量% 以上、更に好ましくは 9 0 質量% 以上、更に好ましくは 9 5 質量% 以上、< 1 > ~ < 3 3 > のいずれかに記載の無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤。

【 0 0 8 4 】

< 3 5 > アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量% 以上であるリグニン、ゴム、及び無機充填剤を含有するゴム組成物。

< 3 6 > リグニンの含有量が、ゴム 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 質量部以上、より好ましくは 0 . 7 5 質量部以上、更に好ましくは 1 質量部以上、更に好ましくは 1 . 5 質量部以上、更に好ましくは 2 . 7 5 質量部以上、3 質量部以上であり、そして、好ましくは 3 0 質量部以下、より好ましくは 2 5 質量部以下、更に好ましくは 1 8 質量部以下、更に好ましくは 1 0 質量部以下である、< 3 5 > に記載のゴム組成物。

< 3 7 > ゴムの含有量が、ゴム組成物中、好ましくは 2 0 質量% 以上、より好ましくは 2 5 質量% 以上、更に好ましくは 3 0 質量% 以上、更に好ましくは 4 4 質量% 以上、更に好ましくは 5 0 質量% 以上であり、そして、好ましくは 8 0 質量% 以下、より好ましくは 7 0 質量% 以下、更に好ましくは 6 0 質量% 以下である、< 3 5 > 又は < 3 6 > に記載のゴム組成物。

< 3 8 > 無機充填剤が、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライトから選ばれる少なくとも 1 種、好ましくはシリカ及び水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくはシリカである、< 3 5 > ~ < 3 7 > のいずれかに記載のゴム組成物。

< 3 9 > ゴム組成物中の無機充填剤の含有量が、ゴム 1 0 0 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 1 0 質量部以上、更に好ましくは 2 0 質量部以上であり、そして、好ましくは 1 4 0 質量部以下、より好ましくは 9 0 質量部以下、更に好ましくは 7 0 質量部以下である、< 3 5 > ~ < 3 8 > のいずれかに記載のゴム組成物。

< 4 0 > ゴム組成物中のリグニンの含有量が、無機充填剤 1 0 0 質量部に対して、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、更に好ましくは 2 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上であり、そして、好ましくは 5 5 質量部以下、好ましくは 4 6 質量部以下、より好ましくは 3 3 質量部以下、更に好ましくは 1 9 質量部以下、更に好ましくは 1 7 質量部以下である、< 3 5 > ~ < 3 9 > のいずれかに記載のゴム組成物。

< 4 1 > シランカップリング剤が更に配合される、< 3 5 > ~ < 4 0 > のいずれかに記載のゴム組成物。

< 4 2 > シランカップリング剤の量が、無機充填剤の量に対して、好ましくは 1 質量% 以上、より好ましくは 3 質量% 以上であり、そして、好ましくは 2 0 質量% 以下、より好ましくは 1 5 質量% 以下である、< 4 1 > に記載のゴム組成物。

< 4 3 > < 3 6 > ~ < 4 2 > のいずれかに記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

< 4 4 > 下記工程 (A - 1) ~ (A - 3) を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が 1 2 質量% 以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組

10

20

30

40

50

成物用耐摩耗性向上剤の製造方法。

工程（A - 1）：植物系バイオマスを酵素により糖化处理して糖化残渣を得る工程

工程（A - 2）：工程（A - 1）で得られた糖化残渣を、水、及び20の水に対する溶解度が90g/L以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で加熱処理して、リグニンを含有する加熱処理液を得る工程

工程（A - 3）：工程（A - 2）で得られた加熱処理液を固液分離して、不溶分を除去し、リグニンを得る工程

<45>下記工程（B - 1）及び（B - 2）を有する、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンを有効成分とする無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤の製造方法。

工程（B - 1）：植物系バイオマスを、該植物系バイオマスの固形分100質量部に対し、8質量部以上70質量部以下の塩基性化合物、及び10質量部以上10,000質量部以下の水により、H - ファクターが3,000以下の条件で処理する工程

工程（B - 2）：前記工程（B - 1）を経た植物系バイオマスから、水溶性成分としてリグニンを得る工程

<46>無機充填剤含有ゴム組成物の耐摩耗性を向上させるための、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンの使用。

<47>耐摩耗性向上効果を有する無機充填剤含有ゴム組成物の製造のために用いられる、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンの使用。

<48>ゴム組成物の耐摩耗性を向上させる方法であって、

ゴムと、

無機充填剤と、

アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が12質量%以上であるリグニンと

、

を混合する方法。

【実施例】

【0085】

以下、実施例、比較例において、各物性の測定、評価は、以下の方法により行った。

【0086】

<リグニンのアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率>

リグニン又は試薬のリグニン変性度は、参考資料（「リグニン化学研究法」、ユニ出版株式会社、1994年発行）に記載のアルカリニトロベンゼン酸化法を用いて、アルデヒド収率を指標に評価した。具体的には下記の方法により測定した。

リグニン含有試料50mgを秤量した。リグニン含有試料、2M水酸化ナトリウム水溶液7mL、ニトロベンゼン0.4mLを20mLのバイアルに入れ、900rpmで攪拌しながら170で2.5時間加熱した。反応終了後冷却し、10mLのジエチルエーテルで3回抽出し、ニトロベンゼン還元物と余分なニトロベンゼンを除去した。残った水層側に濃塩酸を加えてpH1に調整し、さらに10mLのジエチルエーテルで3回抽出した。このジエチルエーテル抽出液を減圧下で留去し、酸化混合物を得た。この混合物をジクロロメタン20mLでメスアップした。この溶液のうち2mLをミリポアHVHP膜（日本ミリポア株式会社製、孔径0.45μm）でろ過し、ガスクロマトグラフィ（GC）に供した。

ガスクロマトグラフィの条件は、Agilent J&W GCカラム DB - 5（アジレント・テクノロジー株式会社製）を装着したGC装置（アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いた。リグニン含有試料量は1.0μL、ヘリウム流速は10mL/分、抽出口温度200、スプリット比10：1とした。温度条件は、60で1分間保持した後、60～250まで5/分で昇温し、250で10分保持した。定量は、バニリン

10

20

30

40

50

、シリンガルデヒド、パラヒドロキシベンズアルデヒドの試薬を用い、濃度に対するピーク面積で検量線を作成し、サンプル中の各アルデヒド収量を求めた。

次式でアルデヒド収率（質量％）を算出し、リグニン変性度の指標とした。アルデヒド収率が高いほど、低変性なリグニンであることを示している。

アルデヒド収率（質量％）＝（バニリン、シリンガルデヒド、パラヒドロキシベンズアルデヒドのアルデヒド量を合算したアルデヒド収量／仕込みリグニン含有試料中のリグニン質量）× 100

【0087】

<リグニン含有試料中のリグニン含率（質量％）及びリグニン質量（g）の算出>

リグニン含有試料中のリグニン含率及びリグニン質量は、下記式により算出した。

10

リグニン含率（質量％）＝〔酸不溶性リグニン含率（質量％）＋酸可溶性リグニン含率（質量％）〕

リグニン質量（g）＝〔酸不溶性リグニン含率（質量％）＋酸可溶性リグニン含率（質量％）〕×リグニン含有試料採取量（乾基準）（g）／100

ここで、酸不溶性リグニン含率及び酸可溶性リグニン含率は、以下に示す方法により算出した。

（酸不溶性リグニン含率の算出）

酸不溶性リグニン含率は、下記式により、粗酸不溶性リグニン中の灰分率を差し引いて算出した。

酸不溶性リグニン含率（質量％）＝粗酸不溶性リグニン含率（質量％）×〔100－灰分率（質量％）〕／100

20

（粗酸不溶性リグニン含率の算出）

粉碎したリグニン含有試料を、60℃で真空乾燥した。この乾燥したリグニン含有試料300mgをバイアルに入れ、72質量％硫酸を3mL加えて30℃の水浴中で1時間適宜撹拌した。その後、水84mLを加えて耐圧瓶に移し、オートクレーブを用いて120℃で1時間処理を行った。その後、リグニン含有試料が70℃以下にならないうちに取り出し、予め恒量を測定しておいた1G-3のガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行った。ろ液（A）は保管し、残渣が付着したガラスフィルターはよく水洗した後、105℃で乾燥して、恒量を測定し、粗酸不溶性リグニン採取量（乾基準）を求めた。

粗酸不溶性リグニン含率（質量％）＝〔リグニン残渣質量（g）／リグニン含有試料採取量（乾基準）（g）〕×100

30

（灰分率の算出）

粗酸不溶性リグニンを予め恒量を測定したるつぼに移し、575℃で12時間保持し、その後冷却して、るつぼの恒量を測定し、灰化後試料質量を求め、下記式により灰分率を求めた。

灰分率（質量％）＝〔灰化後試料質量（g）／粗酸不溶性リグニン採取量（乾基準）（g）〕×100

（酸可溶性リグニン含率の算出）

酸可溶性リグニンの測定は以下の方法により行った。

ろ液（A）を100mLに定容し、UV-Vis吸光度計を用いて、205nmにおける吸光度を測定した。この時、吸光度が0.3～0.8になるように適宜希釈した。

40

酸可溶性リグニン含率（質量％）＝ $d \times v \times (A_s - A_b) / (a \times w) \times 100$

d：希釈倍率、v：ろ液定容量（L）、As：試料溶液の吸光度、Ab：ブランク溶液の吸光度、a：リグニンの吸光係数、w：試料採取量（乾基準）（g）

リグニンの吸光係数（a）は、参考資料（「リグニン化学研究法」、ユニ出版株式会社発行）において、既報の平均値として記載されている値110L/g/cmを用いた。

【0088】

<リグニン中の硫黄含有量>

リグニン含有試料中の硫黄含有量は、下記のイオンクロマトグラフ法により算出した。

〔分析操作〕

50

リグニン含有試料を燃焼ボードに約 0.02 ~ 0.05 g 採取し、酸化タングステンを添加した。自動燃焼装置 AQF 100 (三菱化学株式会社) にて燃焼操作を行い、硫酸イオンとして吸収液 (900 ppm 過酸化水素溶液 5 mL) にて捕集した。吸収液を、イオン交換水を用いて 50 mL に定容し、試験溶液とした。試料溶液をイオンクロマトグラフ法により測定を行い、検量線から検体中のイオウの含量 (硫酸イオンより換算: 0.3338) を算出した。

〔燃焼装置操作条件〕

機種 : 自動燃焼装置 AQF-100 [三菱化学株式会社]

最高燃焼温度 : 1000

ガス流量 : アルゴン / 酸素 200 mL/min

酸素 400 mL/min

送水ユニットガス流量 : アルゴン 150 mL/min

〔イオンクロマト操作条件〕

機種 : ICS-1500 [DIONEX Corporation]

検出器 : 電気伝導度検出器

分離カラム : IonPac AS12A [DIONEX Corporation]

ガードカラム : IonPac AG12A [DIONEX Corporation]

溶離液 : 2.7 mmol/L 炭酸ナトリウム及び
0.3 mmol/L 炭酸水素ナトリウムの混液 [1:1]

溶離液流量 : 1.5 mL/min

サプレッサー : AERS 500 4-mm (リサイクルモード) [サーモフィッシャ

ーサイエンティフィック株式会社]

【0089】

< リグニンの重量平均分子量 >

本方法で製造したリグニンの分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、「GPC」ともいう) 法により下記条件で測定した。

〔GPC操作〕

リグニン含有試料溶液 (1mg/mL) を 100 μ L を注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出した。

〔GPC条件〕

機種 : HLC-8120GPC [東ソー株式会社]

検出器 : RI 検出器

分離カラム : TSK-GEL -M 2本 [東ソー株式会社]

ガードカラム : TSKgel guardcolumn [東ソー株式会社]

カラム温度 : 40

溶離液 : 60mmol/L の H_3PO_4 と 50mmol/L の LiBr を添加した
N,N-ジメチルホルムアミド溶液

溶離液流量 : 1 mL/min

標準試料 : 単分散ポリスチレン混合溶液 [東ソー株式会社製の A-500 (分子量 5.0×10^2)、F-10 (分子量 9.64×10^4)、F-850 (分子量 8.42×10^6)、Pressure Chemical 社製 (分子量 4.0×10^3 、 3.0×10^4 、 9.29×10^5)]

【0090】

< 未加硫ゴム組成物の作製 >

表に示す配合組成において、亜鉛華、加硫促進剤及び硫黄を除く成分を 60 mL の密閉型ミキサーで 3 ~ 6 分間混練し、温度が 165 に達したときに排出してゴム組成物を得た。ここで 50 以下に冷却した後、次に該ゴム組成物に亜鉛華と加硫促進剤と硫黄とを加えて 3 分間混練し、温度が 90 ~ 95 に達したときに排出して未加硫ゴム組成物を得た。

【0091】

< 耐摩耗性測定用の加硫ゴム試験片の作製 >

10

20

30

40

50

J I S K 6 2 6 4 - 2 に従い、上記で得られた未加硫ゴム組成物を厚さ 1 2 . 7 m m 、直径 6 3 . 5 m m の円盤状の金型に詰め、1 6 0 で加硫処理して加硫ゴム試験片を作製した。

【 0 0 9 2 】

< t a n 測定用の加硫ゴム試験片の作製 >

上記で得られた未加硫ゴム組成物を 2 枚の S U S 板の間に厚さ 2 m m 、1 2 c m 四方の金属製の枠と共に挟み、1 6 0 で加硫処理して加硫ゴム試験片を作製した。

【 0 0 9 3 】

< 加硫時間 >

上記 2 つの試験片の加硫時間は、J I S K 6 3 0 0 - 2 の振動式加硫試験機による加硫試験に準じて、未加硫ゴムの 1 6 0 の時の加硫時間 (T 9 0) を求め、加硫は T 9 0 に 1 . 5 を乗じた時間行った。

【 0 0 9 4 】

< 耐摩耗性の測定 >

耐摩耗性測定用の加硫ゴム試験片を用い、J I S K 6 2 6 4 - 2 に準じ、アクロン摩耗試験により耐摩耗性を評価した。摩耗試験は室温 2 3 にて荷重 2 7 5 0 g 、角度 1 5 度、8 0 0 0 回転での摩耗率を下記式 (I I) により求めた。また、摩耗指数はリグニン以外の成分を含むタイヤ組成物の摩耗率を 1 0 0 として、下記式 (I I I) により求めた。なお、摩耗指数は、小さいほどゴムの耐摩耗性に優れることを示す。

摩耗率 (質量 %) = (試験前のテストピース質量 (g) - 試験後のテストピース質量 (g)) / 試験前のテストピース質量 (g) × 1 0 0 (I I)

摩耗指数 = 摩耗率 (質量 %) / 比較例の摩耗率 (質量 %) × 1 0 0 (I I I)

なお、表 1 では、比較例 1 を 1 0 0 、表 2 では比較例 5 を 1 0 0 、表 3 では比較例 6 を 1 0 0 として計算した。

【 0 0 9 5 】

< 省燃費性 (低発熱性) 測定 >

省燃費性 (低発熱性) は、粘弾性評価の指標である t a n を用いた。t a n 測定用の加硫ゴム試験片を用い、粘弾性測定装置 (T A インスツルメンツ社製) を用いて 5 0 、1 0 H z 、歪 0 . 0 1 % ~ 1 0 % の条件で t a n を測定した。省燃費性はリグニン以外の成分を含むタイヤ組成物の t a n (歪 0 . 1 の時の値) を 1 0 0 として、下記式 (I V) により求めた。なお、5 0 における t a n は、小さいほどゴムの省燃費性 (低発熱性) に優れることを示す。

省燃費性指数 = t a n (歪 0 . 1) / 比較例の t a n (歪 0 . 1) × 1 0 0 (I V)

なお、表 1 では、比較例 1 を 1 0 0 、表 2 では比較例 5 を 1 0 0 、表 3 では比較例 6 を 1 0 0 として計算した。

【 0 0 9 6 】

調製例 1 : リグニン 1 (低変性)

(前処理)

草本系バイオマスとして、バガス (サトウキビの搾りかす、水分量 7 . 0 質量 %) を減圧乾燥機「V O - 3 2 0」(アドバンテック東洋株式会社製) の中に入れ、窒素流通下の条件で 2 時間減圧乾燥し、水分量 2 . 0 質量 % 、ホロセルローズ含有量 7 1 . 3 質量 % 、リグニン含有量 2 2 . 8 質量 % の乾燥バガスを得た。

得られた乾燥バガス 1 0 0 g と、粒径 0 . 7 m m の粒状の水酸化ナトリウム「トーソーパール」(東ソー株式会社製) 4 . 4 g (ホロセルローズを構成する A G U 1 モルに対し 0 . 2 5 モル相当量) とをバッチ式振動ミル「M B - 1」(中央化工機株式会社製、容器全容積 3 . 5 L 、ロッドとして、3 0 m m 、長さ 2 1 8 m m 、断面形状が円形の S U S 3 0 4 製ロッド、ロッド充填率 5 7 容量 %) に投入し、2 時間粉碎処理して粉碎バガス (セルローズ I 型結晶化度 1 4 % 、平均粒径 5 6 . 6 μ m) を得た。得られた粉碎バガス 1 0 0 g (塩基性化合物を除いた乾燥原料換算) を、1 . 0 M 塩酸で中和した。

[工程 (A - 1)]

10

20

30

40

50

得られたバガス粉碎物 100 g を 2.0 L の 100 mM 酢酸緩衝液 (pH 5.0) に投入し、セルラーゼ・ヘミセルラーゼ製剤「Celli c T e c 2」(ノボザイムズ社製)を 20 mL 添加し、50 に保ちながら 600 rpm で攪拌し酵素糖化を行った。24 時間後に反応を終了させ、遠心分離により上清と糖化残渣に分離した。糖化残渣は洗浄・遠心分離を繰り返し行い、凍結乾燥させた。

〔工程 (A - 2) 〕

得られた糖化残渣 (絶乾質量 250 mg) を反応容器 (容量 5 mL) に取り、アセトン / 水 (50 / 50, 質量比) の混合溶媒を 4.8 g、塩酸 (濃度 1.0 M) を 240 μ L 添加し、密閉した後、160、1.6 MPa で 30 分間、900 rpm で攪拌しながらマイクロ波加熱装置「Initiator 60」(バイオタージ・ジャパン株式会社製)を用いてマイクロ波加熱を行い、加熱処理液を得た。

10

〔工程 (A - 3) 〕

工程 (A - 2) で得られた加熱処理液は、遠心分離により抽出液と残渣に分離され、残渣をアセトン、水、及びアセトン / 水混合溶媒で抽出液が透明になるまで洗浄した。遠心分離及び洗浄により得られた抽出液を集め、1.0 M 水酸化ナトリウムを 240 μ L 添加して中和した後、抽出液に含まれる溶媒を減圧留去した。得られた固形分を再度水で洗浄し、水不溶分を室温で減圧乾燥してリグニン 1 を得た。リグニン 1 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、20.1 質量%であった。リグニン 1 の重量平均分子量は 9,300 であった。リグニン 1 の硫黄含有量は 0.066 質量%であった。リグニン 1 のリグニン含率は 95 質量%であった。

20

【0097】

調製例 2 : リグニン 2 (低変性)

〔工程 (B - 1) 〕

草本系バイオマスとして、バガスを乾燥質量として 30 g をガラス瓶に入れ、固形分濃度が 10 質量%になるように、1.6 質量%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。ガラス瓶をオートクレーブ (株式会社トミー精工製、LSX - 700) で、120、2 時間加熱した (H - ファクター 20.3)。

〔工程 (B - 2) 〕

工程 (B - 1) で得られた反応物を、400 メッシュの SUS メッシュとヌッチェを用いて減圧濾過した。残渣を、90 のイオン交換水 300 mL で洗浄した。ろ液と洗浄液を集め、メタノール (和光純薬工業株式会社製 特級) 2.4 L を加えた。析出物を減圧濾過し (東洋濾紙株式会社製ろ紙 No. 2)、ろ液からメタノールを減圧留去し、1.0 M 塩酸で pH 4 にした。

30

得られた懸濁液を、遠心分離した (日立工機株式会社製「CR 20 G III」、1000 rpm、20 分)。上澄みを除き、イオン交換水 300 mL を加え、攪拌した後、再度遠心分離し、水洗を行った。水洗を 2 回行い、得られた沈殿物を凍結乾燥し、リグニン 2 を得た。リグニン 2 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、23.3 質量%であった。リグニン 2 の重量平均分子量は 7,600 であった。リグニン 2 の硫黄含有量は 0.11 質量%であった。リグニン 2 のリグニン含率は 99 質量%であった。

【0098】

40

調製例 3 : 高変性リグニン

調製例 2 の工程 1 において、ガラス瓶に変えて、高圧用反応分解容器「HU 50」(三愛科学株式会社製)を使用し、減圧乾燥器を用いて加熱温度を 170、加熱時間を 6 時間にした (H - ファクター 5,800) 以外は、調製例 2 と同様の条件で高変性リグニンを得た。高変性リグニンのアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、8.7 質量%であった。高変性リグニンの重量平均分子量は 7,100 あった。高変性リグニンの硫黄含有量は 0.10 質量%であった。高変性リグニンのリグニン含率は 90 質量%であった。

【0099】

調製例 4 : リグニン 3 (低変性)

50

調製例 1 で得られたリグニン 10 g を 1000 mL の三角フラスコに計りとり、酢酸エチル 100 mL を加え、3 時間攪拌し、溶媒抽出を行った。その後、濾紙「ろ紙 No. 2」（東洋濾紙株式会社製）を用いて固液分離をした。ろ液から酢酸エチルを減圧留去し、リグニン 3 を 3 g 得た。リグニン 3 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、20.4 質量%であった。リグニン 3 の重量平均分子量は 1,300 であった。リグニン 3 の硫黄含有量は 0.028 質量%であった。リグニン 3 のリグニン含率は 95 質量%であった。

【0100】

調製例 5：リグニン 4（低変性）

調製例 2 で得られたリグニン 10 g を 1000 mL の三角フラスコに計りとり、メタノール/水（50/50，質量比）の混合溶媒を加え、3 時間攪拌し、溶媒抽出を行った。その後、濾紙「ろ紙 No. 2」（東洋濾紙株式会社製）を用いて固液分離をした。ろ液からメタノールおよび水を減圧留去し、リグニン 4 を 1 g 得た。リグニン 4 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、19.8 質量%であった。リグニン 4 の重量平均分子量は 2,000 であった。リグニン 4 の硫黄含有量は 0.14 質量%であった。リグニン 4 のリグニン含率は 98 質量%であった。

【0101】

調製例 6：リグニン 5（低変性）

〔工程（B-1）〕

草本系バイオマスとして、バガスを乾燥質量として 30 g をガラス瓶に入れ、固形分濃度が 10 質量%になるように、1.6 質量%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。ガラス瓶を恒温槽で 95℃、6 時間加熱した（H-ファクター 3.5）。

〔工程（B-2）〕

工程（B-1）で得られた反応物を、400 メッシュの SUS メッシュとヌッチェを用いて減圧濾過した。残渣を、90℃のイオン交換水 300 mL で洗浄した。ろ液と洗浄液を集め、メタノール（和光純薬工業株式会社製 特級）2.4 L を加えた。析出物を減圧濾過し（東洋濾紙株式会社製「ろ紙 No. 2」）、ろ液からメタノールを減圧留去し、1.0 M 塩酸で pH 4 にした。

得られた懸濁液を、遠心分離した（日立工機株式会社製「CR 20G III」、1000 rpm、20 分）。上澄みを除き、イオン交換水 300 mL を加え、攪拌した後、再度遠心分離し、水洗を行った。水洗を 2 回行い、得られた沈殿物を凍結乾燥した。

〔工程（B-3）〕

得られたリグニンに 1000 質量%のメタノール/水（50/50，質量比）の混合溶媒を加え、3 時間攪拌し、溶媒抽出を行った。その後、濾紙「ろ紙 No. 2」（東洋濾紙株式会社製）を用いて固液分離をした。ろ液からメタノールおよび水を減圧留去し、リグニン 5 を得た。リグニン 5 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、27.4 質量%であった。リグニン 5 の重量平均分子量は 2,200 であった。リグニン 5 の硫黄含有量は 0.13 質量%であった。リグニン 5 のリグニン含率は 81 質量%であった。

【0102】

調製例 7：リグニン 6（低変性）

調製例 6 の工程（B-3）において、抽出溶媒をメタノール/水（50/50，質量比）の混合溶媒に変えて、アセトンを使用した以外は、調製例 6 と同様の条件でリグニン 7 を得た。リグニン 7 のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、27.3 質量%であった。リグニン 6 の重量平均分子量は 1,700 であった。リグニン 6 の硫黄含有量は 0.085 質量%であった。リグニン 6 のリグニン含率は 95 質量%であった。

【0103】

調製例 8：リグニン 7（低変性）

〔工程（B-1）〕

草本系バイオマスとして、バガスを乾燥質量として 30 g をガラス瓶に入れ、固形分濃

10

20

30

40

50

度が10質量%になるように、1.6質量%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。ガラス瓶をオートクレーブ(株式会社トミー精工製、LSX-700)で、120、24時間加熱した(H-ファクター 216)。

〔工程(B-2)〕

工程(B-1)で得られた反応物を、400メッシュのSUSメッシュとヌッチェを用いて減圧濾過した。残渣を、90のイオン交換水300mLで洗浄した。ろ液を1.0M塩酸でpH4にした。

得られた懸濁液を、遠心分離した(日立工機株式会社製「CR 20GIII」、10000rpm、20分)。上澄みを除き、イオン交換水300mLを加え、攪拌した後、再度遠心分離し、水洗を行った。水洗を2回行い、得られた沈殿物を凍結乾燥した。

10

〔工程(B-3)〕

得られたリグニンに1000質量%のアセトンを加え、3時間攪拌し、溶媒抽出を行った。その後、濾紙「ろ紙No.2」(東洋濾紙株式会社製)を用いて固液分離をした。ろ液からアセトンを減圧留去し、リグニン7を得た。リグニン7のアルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率は、12.6質量%であった。リグニン7の重量平均分子量は2,600であった。リグニン7の硫黄含有量は0.065質量%であった。リグニン7のリグニン含率は93質量%であった。

【0104】

実施例1～10及び比較例1～6

表1～3に示す配合組成で得られた試験片を作製し、その物性を評価した。結果を表1～3に示す。

20

【0105】

【表 1】

表 1

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
S-SBR※1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
リグニン※2	10										
リグニン2※3		10									
リグニン3※4			10								
リグニン4※5				10			3				
リグニン5※6					10						
リグニン6※7						10					
リグニン7※8											
高変性リグニン※9									10		
市販高変性リグニン1※10										10	
市販高変性リグニン2※11											10
カーボンブラック※12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ※13	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シランカップリング剤※14	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ステアリン酸※15	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
オイル											
亜鉛華※16	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤D※17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DM※18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤NS※19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄※20	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
リグニン種	リグニン1 (低変性)	リグニン2 (低変性)	リグニン3 (低変性)	リグニン4 (低変性)	リグニン5 (低変性)	リグニン6 (低変性)	リグニン4 (低変性)	なし	高変性 リグニン	市販高変性 リグニン1	市販高変性 リグニン2
リグニン含率(質量%)	95	99	95	98	81	95	98	-	90	84	85
アルデヒド収率(質量%)	20.1	23.3	20.4	19.8	27.4	27.3	19.8	-	8.7	5.5	11
重量平均分子量 (ポリスチレン換算)	9300	7600	1300	2000	2200	1700	2000	-	7100	14400	>52000 カタログ値
リグニンの硫黄含有量(質量%)	0.066	0.11	0.028	0.14	0.13	0.085	0.14	-	0.10	4.5	6.0
合計量	184.5	184.5	184.5	184.5	184.5	184.5	177.5	174.5	184.50	184.50	184.50
ゴム含有量(質量%)	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	56.3	57.3	54.2	54.2	54.2
無機充填剤(シリカ)/ゴム質量比	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.550	0.550	0.550	0.550
リグニン/ゴム比	0.095	0.099	0.095	0.098	0.081	0.095	0.029	-	0.090	0.084	0.085
リグニン/シリカ比	0.173	0.180	0.173	0.178	0.147	0.173	0.053	-	0.164	0.153	0.155
耐摩耗性	83	95	95	86	88	85	82	100	117	124	107
tan δ(至0.1%)	106	91	90	90	93	87	105	100	80	97	98

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

		実施例8	実施例9	比較例5
ゴム組成物 (質量部)	S-SBR※1	100	100	100
	リグニン1※2			
	リグニン2※3			
	リグニン3※4			
	リグニン4※5			
	リグニン5※6			
	リグニン6※7	2.75		
	リグニン7※8		2.75	
	高変性リグニン※9			
	市販高変性リグニン1※10			
	市販高変性リグニン2※11			
	カーボンブラック ※12			
	シリカ※13	55	55	55
	シランカップリング剤※14	5.5	5.5	5.5
	ステアリン酸※15	2	2	2
	オイル			
	亜鉛華※16	2.5	2.5	2.5
	加硫促進剤D※17	1.4	1.4	1.4
	加硫促進剤DM※18	2	2	2
	加硫促進剤NS※19	0.7	0.7	0.7
	硫黄※20	1.5	1.5	1.5
リグニン	リグニン種	リグニン6 (低変性)	リグニン7 (低変性)	なし
	リグニン含率(質量%)	95	93	-
	アルデヒド収率(質量%)	27.3	12.6	-
	重量平均分子量 (ポリスチレン換算)	1700	2600	-
	リグニンの硫黄含有量(質量%)	0.085	0.065	-
組成	合計量	177.25	177.25	170.6
	ゴム含有量(質量%)	56.0	56.0	58.6
	無機充填剤(シリカ)/ゴム比	0.550	0.550	0.550
	リグニン/ゴム比	0.026	0.026	-
	リグニン/シリカ比	0.048	0.047	-
評価	耐摩耗性	87	86	100
	tan δ (歪0.1%)	96	97	100

【 0 1 0 7 】

【表 3】

表3

		実施例10	比較例6
ゴム組成物 (質量部)	S-SBR※1	100	100
	リグニン1※2		
	リグニン2※3		
	リグニン3※4		
	リグニン4※5		
	リグニン5※6		
	リグニン6※7	3.25	
	リグニン7※8		
	高変性リグニン※9		
	市販高変性リグニン1※10		
	市販高変性リグニン2※11		
	カーボンブラック ※12	5	5
	シリカ※13	65	65
	シランカップリング剤※14	6.5	6.5
	ステアリン酸※15	2	2
	オイル	10	10
	亜鉛華※16	2.5	2.5
	加硫促進剤D※17	1.4	1.4
	加硫促進剤DM※18	2	2
	加硫促進剤NS※19	0.7	0.7
	硫黄※20	1.5	1.5
リグニン	リグニン種	リグニン6 (低変性)	なし
	リグニン含率(質量%)	95	-
	アルデヒド収率(質量%)	27.3	-
	重量平均分子量 (ポリスチレン換算)	1700	-
	リグニンの硫黄含有量(質量%)	0.085	-
組成	合計量	177.75	196.6
	ゴム含有量(質量%)	56.0	50.9
	無機充填剤(シリカ)/ゴム比	0.650	0.650
	リグニン/ゴム比	0.031	-
	リグニン/シリカ比	0.048	-
評価	耐摩耗性	90	100
	tan δ (歪0.1%)	91	100

【0108】

なお、表に示す各成分の詳細は、以下のとおりである。

* 1 : 溶液重合スチレン・ブタジエンゴム、日本ゼオン株式会社製 「Nipol (登録商標) NS 2 1 0」

* 2 : 調製例 1 で得られたリグニン 1

* 3 : 調製例 2 で得られたリグニン 2

* 4 : 調製例 4 で得られたリグニン 3

* 5 : 調製例 5 で得られたリグニン 4

* 6 : 調製例 6 で得られたリグニン 5

* 7 : 調製例 7 で得られたリグニン 6

* 8 : 調整例 8 で得られたリグニン 7

* 9 : 調製例 3 で得られた高変性リグニン

* 10 : リグニン (脱アルカリ)、東京化成工業株式会社製 「L0045」

- * 1 1 : リグノスルホン酸ナトリウム、Aldrich社製 「471038-100G」
- * 1 2 : 東海カーボン株式会社製 「シースト3」
- * 1 3 : 沈殿法シリカ（ホワイトカーボン）、東ソー・シリカ株式会社製 「ニップシールAQ」
- * 1 4 : ビス（3 - トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、デグッサ社製 「Si69」
- * 1 5 : 花王株式会社製 「ルナックS - 70V」
- * 1 6 : 和光純薬工業株式会社製 「酸化亜鉛 和光一級」
- * 1 7 : グアニジン系加硫促進剤 1 , 3 - ジフェニルグアニジン（DPG）、大内新興化学工業株式会社製 「ノクセラーD」
- * 1 8 : チアゾール系加硫促進剤 ジ - 2 - ベンゾチアジリジスルフィド（MBTS）、大内新興化学工業株式会社製 「ノクセラーDM」
- * 1 9 : スルフェンアミド系加硫促進剤 N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアジリスルフェンアミド（TBBS）三新化学工業株式会社製 「サンセラーNS」
- * 2 0 : 和光純薬工業株式会社製 「硫黄、粉末 化学用」

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明によれば、無機充填剤を含有するゴム組成物に対して、高い耐摩耗性を付与することができる無機充填剤含有ゴム組成物用耐摩耗性向上剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 L	9/00	(2006.01)	C 0 8 L 9/00
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C 1/00 Z
C 1 2 P	19/02	(2006.01)	C 1 2 P 19/02
C 0 8 K	3/36	(2006.01)	C 0 8 K 3/36

(72)発明者 矢野 聡宏
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 吉川 隼史
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

審査官 藤井 明子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 9 4 3 9 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 0 0 6 9 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 1 9 7 3 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 5 6 7 5 8 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 4 6 2 0 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 4 1 1 5 8 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 5 5 3 0 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 9 2 1 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 6 0 7 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C	1 / 0 0
C 1 2 P	1 / 0 0 - 4 1 / 0 0
C 0 8 H	7 / 0 0