

(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
2016年9月1日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136453 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/22 (2006.01) C08L 1/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053767
- (22) 国際出願日: 2016年2月9日(09.02.2016)
- (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 2015-036883 2015年2月26日(26.02.2015) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP). 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: 宮崎 澄子 (MIYAZAKI, Sumiko); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 馬淵貴裕 (MABUCHI, Takahiro); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 川崎 貴史 (KAWASAKI, Takashi); 〒1140002 東京都北区王子5-2-1-1 日本製紙株式会社 CNF事業推進室内 Tokyo (JP). 中山 武史 (NAKAYAMA, Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5-2-1-1 日本製紙株式会社 CNF事業推進室内 Tokyo (JP). 藤井 健嗣 (FUJII, Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5-2-1-1 日本製紙株式会社 CNF事業推進室内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MASTER BATCH, MASTER BATCH OBTAINED BY SAID PRODUCTION METHOD, RUBBER COMPOSITION FOR TIRE, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: マスターバッチの製造方法、該製造方法により得られるマスターバッチ、タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided, inter alia, is a method for producing a master batch in which dispersibility of microfibrillated plant fibers is improved, processability is exceptional, fuel consumption is low, and rubber properties such as tensile strength and elongation at break are improved. The invention pertains to a method for producing a master batch including a step (I) for mixing a rubber latex and microfibrillated plant fibers that have been oxidized using an N-oxyl compound and coagulating the resulting mixture by adjusting the pH thereof to 2-6.

(57) 要約: ミクロフィブリル化植物繊維の分散性をより高め、加工性に優れ、低燃費性、引張強度及び破断伸び等のゴム物性が改善されたマスターバッチの製造方法等を提供する。ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたミクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2~6に調整して凝固させる工程 (I) を含むマスターバッチの製造方法に関する。



WO 2016/136453 A1

明 細 書

発明の名称：

マスターバッチの製造方法、該製造方法により得られるマスターバッチ、
タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、マスターバッチの製造方法、該製造方法により得られるマスターバッチ、タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] ゴム組成物を補強し、モジュラス（複素弾性率）を向上させる目的で、セルロース繊維等のマイクロフィブリル化植物繊維を充填剤としてゴム組成物に配合する方法がある。しかしながら、マイクロフィブリル化植物繊維は、自己凝集力が強く、ゴム成分との相溶性も悪いため、ゴム練り時における分散性が低い。そのため、配合しても低燃費性などの性能が悪化する場合があります、マイクロフィブリル化植物繊維の分散性を向上させる方法も求められている。

[0003] 特許文献1～4には、セルロース繊維とゴムラテックスをあらかじめ混合し、セルロース繊維の分散性を向上させ、ゴム物性等を向上することが開示されているが、ゴム及びセルロース繊維を含むマスターバッチのセルロース繊維の分散性をより向上し、ゴム物性等の改善する点は、未だ改善の余地を残している。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2013-177540号公報
特許文献2：特開2013-241586号公報
特許文献3：特開2013-129767号公報
特許文献4：特許第4581116号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記課題を解決し、マイクロフィブリル化植物繊維の分散性をより高め、加工性に優れ、低燃費性、引張強度、破断伸び、耐空気透過性、剛性、破壊特性、接着性能、耐永久歪み性、等のゴム物性が改善されたマスターバッチの製造方法等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる工程(1)を含むマスターバッチの製造方法に関する。

[0007] 前記マスターバッチ中のゴム分100質量部に対する前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量が10～50質量部であることが好ましい。

[0008] 本発明はまた、前記製造方法により得られたマスターバッチに関する。

[0009] 本発明は、前記マスターバッチを用いて作製したタイヤ用ゴム組成物に関する。

[0010] 本発明は、前記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる工程(1)を含むマスターバッチの製造方法であるので、加工性に優れ、低燃費性、引張強度、破断伸び、耐空気透過性、剛性、破壊特性、接着性能、耐永久歪み性、等のゴム物性を改善したタイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤが得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]マスターバッチ中のマイクロフィブリル化植物繊維1の分散度合いを示す電子顕微鏡写真

[図2]マスターバッチ中のマイクロフィブリル化植物繊維2の分散度合いを示す電子顕微鏡写真

発明を実施するための形態

[0013] [マスターバッチの製造方法]

本発明のマスターバッチの製造方法は、ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる工程(1)を含む。

[0014] マイクロフィブリル化植物繊維をマスターバッチ中に均一に分散させることは一般に困難であるが、上記工程(1)を含む製法を採用することで、当該繊維をゴム中に高分散でき、ゴム物性も改善できる。これは、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維のゴムラテックスへの分散効率が良好であることに起因して、該繊維が均一にラテックス内に取り込まれ、結果、該繊維がゴム中に均一に分散されるものと推察される。特に、ゴムラテックスとして天然ゴムラテックスを用いた場合、ゴム中の蛋白質やリン脂質などが除去されると同時に、該繊維が均一に分散され、ゴム物性が顕著に改善される。

[0015] (工程(1))

本発明では、先ず、ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる工程(1)が行われる。

[0016] ゴムラテックスとしては特に限定されず、例えば、天然ゴムラテックス、ケン化天然ゴムラテックス等の改質天然ゴムラテックス、エポキシ化天然ゴムラテックス、イソプレンゴムラテックスなどのイソプレン系ゴムラテックスを好適に使用できる。

[0017] イソプレン系ゴムラテックスのなかでも、天然ゴムラテックス、ケン化天然ゴムラテックスなどの改質天然ゴムラテックスを好適に使用できる。本発明では、リン、窒素などの非ゴム成分を含む通常の天然ゴムラテックスを使用した場合でも、これと前記マイクロフィブリル化植物繊維を併用し、所定のpHに調整して凝固する製法であるため、特段ケン化天然ゴムラテックスなどの非ゴム成分を除去したゴムラテックスを使用しなくても、非ゴム成分を充

分に除去できる。

- [0018] 天然ゴムラテックスはヘベア樹等の天然ゴムの樹木の樹液として採取され、ゴム分のほか水、タンパク質、脂質、無機塩類等を含み、ゴム中のゲル分は種々の不純物の複合的な存在に基づくものと考えられている。本発明では、天然ゴムラテックスとして、ヘベア樹をタッピングして出てくる生ラテックス（フィールドラテックス）、遠心分離法やクリーミング法によって濃縮した濃縮ラテックス（精製ラテックス、常法によりアンモニアを添加したハイアンモニアラテックス、亜鉛華とTMTDとアンモニアによって安定化させたLATZラテックス等）等を使用できる。
- [0019] 天然ゴムラテックス等のゴムラテックスは、そのまま前記マイクロフィブリル化植物繊維と混合してもよい。特に、天然ゴムラテックスを用いる場合、あらかじめ、ケン化処理を行ったものを使用してもよい。ケン化処理は、天然ゴムラテックスに、NaOH等のアルカリと、必要に応じて界面活性剤を添加して所定温度で一定時間、静置することにより行うことができる。なお、必要に応じて攪拌等を行っても良い。ラテックス状態でケン化処理を行うことで、天然ゴムの各粒子が均一に処理され、効率的にケン化処理を行うことができる。ケン化処理を施すと、ケン化により分離したリン化合物が除去されるので、調製されるマスターバッチに含まれる天然ゴム中のリン含有量を抑えることができる。また、ケン化処理により、天然ゴム中の蛋白質が分解されるので、天然ゴムの窒素含有量を抑えることもできる。
- [0020] ケン化処理に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましい。界面活性剤としては特に限定されず、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等の公知のノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられるが、ゴムを凝固させず良好にケン化できるという点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好適である。ケン化処理において、アルカリ及び界面活性剤の添加量、ケン化処理の温度及び時間は、適宜設定すればよい。
- [0021] 前記N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維

維としては、セルロースのピラノース環における炭素6位の一級水酸基がカルボキシル基又はアルデヒド基に酸化されており、且つセルロースⅠ型結晶構造を有するものを好適に使用できる。このような特定マイクロフィブリル化植物繊維は、特開2008-001728号公報等に開示されている。

[0022] 前記マイクロフィブリル化植物繊維は、セルロースのピラノース環における炭素6位の一級水酸基がカルボキシル基又はアルデヒド基、並びにその塩に表面酸化され、微細化された繊維である。ピラノース環とは、5つの炭素と1つの酸素からなる六員環炭水化物である。N-オキシル化合物を用いたセルロースの酸化反応の際には、この一級水酸基が選択的に酸化される。すなわち、天然セルロースは生合成された時点ではナノファイバーであるが、これらは水素結合により多数収束して、繊維の束を形成している。N-オキシル化合物を用いてセルロース繊維を酸化すると、ピラノース環の炭素6位の一級水酸基が選択的に酸化され、かつこの酸化反応はマイクロフィブリルの表面にとどまるので、マイクロフィブリルの表面のみに高密度にカルボキシル基が導入される。カルボキシル基は負の電荷を帯びているので互いに反発しあい、水中に分散させると、マイクロフィブリル同士の凝集が妨げられ、この結果、繊維の束はマイクロフィブリル単位で解れて、セルロースナノファイバーとなる。本発明の効果が良好に得られる点で、セルロースのピラノース環における炭素6位の一級水酸基がカルボキシル基に表面酸化されたものが好ましい。

[0023] 前記マイクロフィブリル化植物繊維に存在するカルボキシル基とアルデヒド基の量の総和は、セルロース繊維の重量（絶乾）に対し、好ましくは0.1 mmol/g以上、より好ましくは0.2 mmol/g以上であり、また、好ましくは2.5 mmol/g以下、より好ましくは2.2 mmol/g以下である。上記範囲内であると、ナノファイバーを均一に分散できる。なお、本発明において、上記総和をマイクロフィブリル化植物繊維における荷電量として表す。絶乾とは、全重量中セルロース繊維が100%を占めるものをいう。

- [0024] 特に、前記カルボキシル基の量は、セルロース繊維の重量（絶乾）に対し、好ましくは0.1 mmol/g以上、より好ましくは0.2 mmol/g以上であり、また、好ましくは2.4 mmol/g以下、より好ましくは2.1 mmol/g以下である。上記範囲内のカルボキシル基を導入すると、電気的な反発力が生まれ、マイクロフィブリルが解繊する結果、ナノファイバーを均一に分散できる。
- [0025] 前記マイクロフィブリル化植物繊維の平均繊維長は、好ましくは50 nm以上、より好ましくは150 nm以上であり、該平均繊維長は、好ましくは5000 nm以下、より好ましくは2000 nm以下である。50 nm未満であっても、5000 nmを超えても、本発明の効果が良好に得られないおそれがある。
- [0026] 前記マイクロフィブリル化植物繊維の最大繊維径は、好ましくは1000 nm以下、より好ましくは500 nm以下、更に好ましくは30 nm以下であり、下限は特に限定されない。1000 nmを超えると、ナノファイバーとしての特性が現れにくく、分散性も悪いため、本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。
- [0027] 前記マイクロフィブリル化植物繊維の数平均繊維径は、好ましくは2~150 nm、より好ましくは2~100 nm、更に好ましくは2~10 nm、特に好ましくは2~5 nmである。上記範囲内であると、ナノファイバーを均一に分散できる。
- [0028] なお、前記マイクロフィブリル化植物繊維がI型結晶構造であることの同定、アルデヒド基およびカルボキシル基の量（mmol/g）や、平均繊維長最大繊維径および数平均繊維径は、公知の方法を用いることができ、例えば特開2008-001728号公報に記載の方法で解析できる。数平均繊維径及び平均繊維長は、マイカ切片上に固定したセルロースナノファイバーを走査型プローブ顕微鏡（日立ハイテクサイエンス社製）で観察（3000 nm×3000 nm）し、繊維50本分の繊維幅を測定して数平均繊維径を算出した。平均繊維長は、得られた観察画像から画像解析ソフトWinROOF

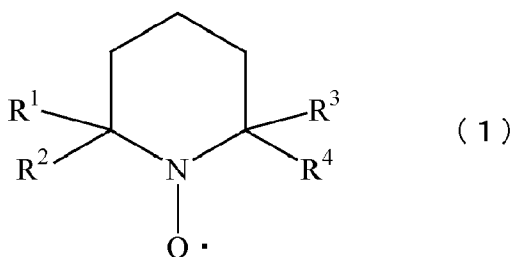
(三谷商事社製) を用いて算出した。

[0029] N-オキシ化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維は、例えば、天然セルロースを原料とし、水中においてN-オキシ化合物を酸化触媒とし、共酸化剤を作用させることにより天然セルロースを酸化して反応物繊維を得る酸化反応工程、不純物を除去して水を含浸させた反応物繊維を得る精製工程、及び水を含浸させた反応物繊維を溶媒に分散させる分散工程を含む製法により調製できる。

[0030] まず、酸化反応工程では、水中に天然セルロースを分散させた分散液を調製する。前記天然セルロースとしては、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースが挙げられる。天然セルロースには、叩解等の表面積を高める処理を施すことも可能である。また、単離、精製の後、ネバードライで保存していた天然セルロースを用いることも可能である。反応における天然セルロースの分散媒は水であり、反応水溶液中の天然セルロース濃度は、通常、約5%以下である。

[0031] セルロースの酸化触媒として使用可能なN-オキシ化合物は、ニトロキシラジカルを発生し得る化合物をいい、例えば、下記式(1)で表されるアミノ基の α 位に炭素数1~4のアルキル基を有する複素環式のニトロキシラジカルを発生する化合物が含まれる。

[化1]



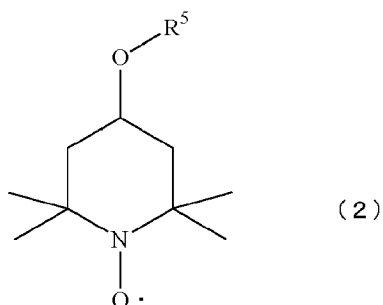
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表す。)

[0032] 上記式(1)で表されるニトロキシラジカルを発生する化合物のうち、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシル、およびその誘導体、例えば4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシル、4-アルコキシー-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン

−1−オキシル、4−ベンゾイルオキシ−2, 2, 6, 6−テトラアルキルピペリジン−1−オキシル、4−アミノ−2, 2, 6, 6−テトラアルキルピペリジン−1−オキシル等がより好ましく、中でも2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシル（以下、TEMPOとも称する）およびその誘導体、例えば4−ヒドロキシ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシル（以下、4−ヒドロキシTEMPOとも称する）、4−アルコキシ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシル（以下、4−アルコキシTEMPOとも称する）、4−ベンゾイルオキシ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシル（以下、4−ベンゾイルオキシTEMPOとも称する）、4−アミノ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシル（以下、4−アミノTEMPOとも称する）等がより好ましく、またこれらの誘導体も使用できる。中でも活性の点からTEMPOがより好ましい。

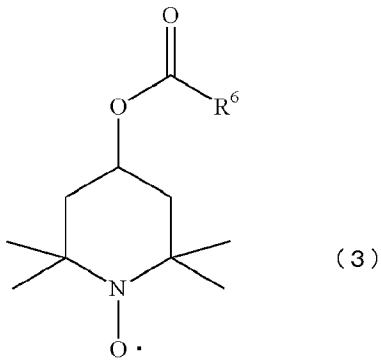
[0033] 4−ヒドロキシTEMPOの誘導体としては、例えば、下記式(2)~(4)の化合物のような、4−ヒドロキシTEMPOの水酸基を炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖を有するアルコールでエーテル化して得られる誘導体、並びにカルボン酸又はスルホン酸でエステル化して得られる誘導体等が挙げられる。

[化2]



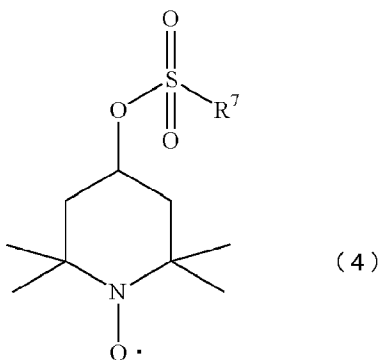
(式中、R⁵は炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖を表す。)

[化3]



(式中、R⁶は炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖を表す。)

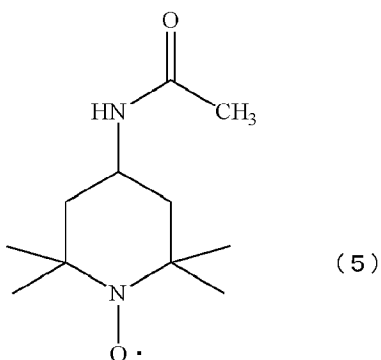
[化4]



(式中、R⁷は炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖を表す。)

[0034] 4-アミノTEMPOの誘導体としては、4-アミノTEMPOのアミノ基がアセチル化され、適度な疎水性が付与された下記式(5)で表される4-アセトアミドTEMPOが、安価であり、均一に酸化処理されたセルロースを得ることができる点で好ましい。

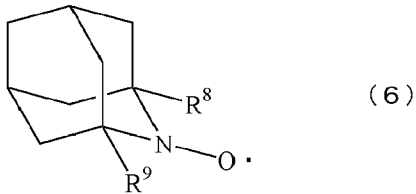
[化5]



[0035] また、下記式(6)で表されるN-オキシル化合物のラジカル、すなわち、

アザアダマンタン型ニトロキシラジカルも、短時間で効率よくセルロースを酸化できる点で好ましい。

[化6]



(式中、 R^8 、 R^9 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基を表す。)

[0036] N-オキシル化合物の添加量は、得られる酸化したセルロースを、十分にナノファイバー化できる程度の触媒量であれば特に限定されないが、セルロース繊維1g（絶乾）に対して、好ましくは0.01～10mmol/g、より好ましくは0.01～1mmol/g、更に好ましくは0.025～0.5mmol/gである。

[0037] 共酸化剤として、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸又はこれらの塩；過酸化水素、過有機酸などが使用可能であるが、好ましくはアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩である。例えば、次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合、臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが好ましい。セルロース繊維1g（絶乾）に対し、この臭化アルカリ金属の添加量は、好ましくは0.1～100mmol/g、より好ましくは0.1～10mmol/g、更に好ましくは0.5～5mmol/gであり、次亜塩素酸ナトリウムの添加量は、好ましくは0.5～500mmol/g、より好ましくは0.5～50mmol/g、更に好ましくは2.5～25mmol/gである。

[0038] 反応水溶液のpHは、約8～11の範囲で維持することが好ましい。水溶液の温度は約4～40℃、例えば、室温で行うことが可能であり、特に温度の制御は必要としない。共酸化剤の添加量は、セルロース繊維1g（絶乾）に対して約3.0～8.2mmol/gの範囲が好ましい。

[0039] 精製工程は、未反応の次亜塩素酸や各種副生成物等の反応スラリー中に含まれる反応物繊維と水以外の化合物を系外へ除去する。通常の前製法を採用で

き、例えば、水洗とろ過を繰り返すことで高純度（99質量%以上）の反応物繊維と水の分散体を調製する。

[0040] 精製工程に続き、該工程で得られた水を含浸した反応物繊維（水分散体）を、溶媒中に分散させる分散処理（分散工程）を施すことにより、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散体を調製できる。分散媒としての溶媒は、通常水が好ましい。また、水以外にも水に可溶するアルコール類、エーテル類、ケトン類等を使用しても良い。分散工程で使用する分散機としては、汎用の分散機、高速回転下でのホモキサー、高圧ホモジナイザー等の強力で叩解能力のある装置等、を使用できる。

[0041] 前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散体をN-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維として用いる。また、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散体を乾燥させることにより、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維として用いることもできる。乾燥には、凍結乾燥法等を採用できる。また、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散体の中にバインダーとして、水溶性高分子や糖類のような極めて沸点が高く、セルロースに対して親和性を有する化合物を混入させておくことにより、汎用の乾燥法でも、再度溶媒中にナノファイバーとして分散できる前記マイクロフィブリル化植物繊維を得ることができる。この場合、分散体中に添加するバインダーの量は、反応物繊維に対して10~80質量%の範囲が望ましい。

[0042] 前記乾燥により得られたマイクロフィブリル化植物繊維は、再び、溶媒中へ混入し、適当な分散力を加えることにより、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維として用いることができる。

[0043] ゴムラテックスとN-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維の混合は、前記マイクロフィブリル化植物繊維をそのまま、ゴムラテックスと混合しても良いが、前記マイクロフィブリル化植物繊維水溶液（前記マイクロフィブリル化植物繊維を水中に分散させた水溶液）等、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散体の状態でゴムラテックスと混合すること

が好ましい。前記水溶液中、前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量（固形分）は、好ましくは0.2～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは0.5～3質量%である。

[0044] ゴムラテックスと前記マイクロフィブリル化植物繊維とを混合して、これらの混合物を作製する工程は、これらを順次滴下、注入等を行った後、公知の方法で混合することで調製できる。

[0045] 得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる際、当該pHは、好ましくは2～5、より好ましくは3～4である。ここで、pH調整は、酸、塩基などを添加することで実施できる。凝固時のpHを2～6に調整することで、天然ゴムを用いた場合にも凝固物中のゴム成分を高純度化できる。具体的には、天然ゴム中のタンパク質、リン脂質などの非ゴム成分が除去され、高純度化され、低燃費性や加工性が改善される。また、非ゴム成分の除去等で、ゴムの劣化が進行し易くなるが、凝固時のpHを所定範囲に調整することで、保存中のゴム分の分子量の低下が抑制されるので、良好な耐熱老化性が得られる。更に、ゴム中に前記マイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散した複合体が得られる。従って、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散性が顕著に高められ、ゴム物性が向上する。

[0046] ここで、天然ゴムの高純度化とは、天然ポリイソプレノイド成分以外のリン脂質、タンパク質等の不純物を取り除くことである。天然ゴムは、イソプレノイド成分が、前記不純物成分に被覆されているような構造となっており、前記成分を取り除くことにより、イソプレノイド成分の構造が変化して、配合剤との相互作用が変わってエネルギーロスが減ったり、耐久性が向上し、より良いマスターバッチを得ることができると推察される。

[0047] 混合物を凝固する方法には、酸凝固、塩凝固、メタノール凝固等があるが、マスターバッチ中に前記マイクロフィブリル化植物繊維を均一分散させた状態で凝固するためには、酸凝固、塩凝固又はこれらの併用が好ましく、酸凝固がより好ましい。凝固させるための酸としては、蟻酸、硫酸、塩酸、酢酸等が挙げられ、コスト面から、硫酸が好ましい。また、塩としては、例えば、

1～3価の金属塩（塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等のカルシウム塩等）が挙げられる。

[0048] 混合物の凝固を急激に行うと、前記マイクロフィブリル化植物繊維が毛玉状に固まってゴムラテックスに取り込まれ、前記マイクロフィブリル化植物繊維が分散しにくくなる傾向がある。従って、混合物の凝固は、前記マイクロフィブリル化植物繊維がゴムラテックスに緩やかに取り込まれるような条件で行うことが好ましい。このような観点から、混合物を凝固する際、混合物の温度は、40℃以下にすることが好ましく、35℃以下にすることがより好ましい。同様の観点から、上述した酸、塩、メタノール等の凝固剤は、段階的に投入する（全量を分割して投入する）ことが好ましい。

[0049] （工程（11））

工程（1）で得られた凝固物（凝集ゴム及び前記マイクロフィブリル化植物繊維を含む凝集物）を、必要に応じて洗浄してもよい。これにより、例えば、ゴムラテックスとして天然ゴムラテックスを用いた場合、得られた凝固物に対して、更に洗浄処理を施してリン量や窒素量をより所望の量に調整できる。

[0050] 洗浄方法としては、例えば、ゴム分を水で希釈した後に遠心分離する方法や、ゴム分を水で希釈した後に静置してゴムを浮遊又は沈殿させ水相のみを排出する方法が挙げられる。イソプレン系ゴムラテックスを用いる場合、遠心分離する際は、まずラテックスのゴム分が5～40質量%、好ましくは10～30質量%となるように水で希釈し、次いで5000～10000rpmで1～60分間遠心分離すればよく、所望のリン含有量になるまで洗浄を繰り返せばよい。また、静置してゴムを浮遊又は沈殿させる場合も水の添加、攪拌を繰り返して、所望のリン含有量になるまで洗浄すればよい。

なお、洗浄方法はこれらに限定されず、pHが6～7の範囲となるように炭酸ナトリウム等の弱アルカリ水で中和後、液相分を除去することで洗浄してもよい。

[0051] 必要に応じて洗浄した後、通常、公知の方法（オープン、減圧等）で乾燥す

る。乾燥後、2軸ロール、バンバリーミキサー等でゴム練りを行うと、ゴム及び前記マイクロフィブリル化植物繊維を含むクラム状のマスターバッチが得られる。上記マスターバッチは、まとまり性、ハンドリング性を良くするため、圧延ロールで数cm厚みのシートに成型することが好ましい。なお、上記マスターバッチは、本発明の効果を阻害しない範囲で他の成分を含んでもよい。

[0052] [マスターバッチ]

本発明の製造方法で調製されたマスターバッチは、該マスターバッチ中のゴム分（固形分）に含まれるリン含有量が、200ppm以下が好ましく、120ppm以下がより好ましい。ここで、リン含有量は、例えばICP発光分析等、従来の方法で測定することができる。リンは、リン脂質（リン化合物）に由来するものである。

[0053] 上記マスターバッチは、該マスターバッチ中のゴム分（固形分）に含まれる窒素含有量が、0.3質量%以下が好ましく、0.15質量%以下がより好ましい。窒素含有量が0.3質量%を超えると、貯蔵中にムーニー粘度が上昇して加工性が悪くなる傾向があり、また、低燃費性が悪化するおそれもある。窒素含有量は、例えばケルダール法等、従来の方法で測定することができる。窒素は、蛋白質に由来するものである。

[0054] 上記マスターバッチにおいて、上記ゴム分（固形分）100質量部に対する前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量は、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上である。1質量部未満であると、マスターバッチを配合したゴム組成物において、必要なマイクロフィブリル化植物繊維を確保しようとする、上記ゴム分の量が多くなり過ぎて、架橋密度が低くなり、低燃費性が悪化する場合がある。また、該含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。50質量部を超えると、マイクロフィブリル化植物繊維の分散性が低下し、低燃費性及び破断伸びが悪化する場合がある。

[0055] [タイヤ用ゴム組成物]

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記マスターバッチを含む。前記マスターバッチを用いることで、ゴム中に前記マイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散したゴム組成物が得られる。その結果、混練工程でのゴム物性の低下防止、充填剤などの分散向上が実現し、優れた低燃費性、引張強度及び破断伸びを改善できる。

[0056] 本発明のゴム組成物において、ゴム成分100質量%中、上記マスターバッチ由来のゴム分の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、ゴム組成物に含まれる前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量が少なくなりすぎて、本発明の効果が十分に得られないおそれがある。

[0057] 本発明のゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%である。5質量%未満であると、優れた低燃費性が得られないおそれがある。

[0058] イソプレン系ゴム以外に使用できるゴム成分としては、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、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）などが挙げられ、特にサイドウォール用ゴム組成物として用いる場合、BRを配合することが好ましく、インナーライナー用ゴム組成物として用いる場合、ブチルゴムを配合することが好ましい。

[0059] 本発明のゴム組成物において、前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量は、ゴム成分100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2質量部以上、更に好ましくは3質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。1質量部未満であると、前記マイクロフィブリル化植物繊維を配合することによる効果が得られないおそれがある。50質量部

を超えると、前記マイクロフィブリル化植物繊維の分散性が低下し、本発明の効果が得られない場合がある。

[0060] 本発明のゴム組成物には、上記の材料以外にも、カーボンブラックやシリカ等の補強用充填剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、各種老化防止剤、軟化剤（オイル、ワックスなど）、加硫剤（硫黄、有機過酸化物など）、加硫促進剤（スルフェンアミド系、グアニジン系加硫促進剤など）などのタイヤ工業において一般的に用いられている各種材料が適宜配合されていてもよい。

[0061] 本発明のゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、上記各成分をオープンロール、バンバリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法などにより製造できる。

[0062] 本発明のゴム組成物は、キャップトレッド、ベーストレッド、アンダートレッド、クリンチエイペックス、ビードエイペックス、サイドウォール、ブレーカー、エッジバンド、フルバンド、ブレーカークッションゴム、カーカスコード被覆用ゴム、ランフラット補強層、インスレーション、チーフアー、インナーライナー等のタイヤの各部材、ベルト、ロール等に使用できるが、サイドウォール、インナーライナーに好適に使用できる。

[0063] 本発明のタイヤは、上記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、必要に応じて各種材料を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのサイドウォールやインナーライナーなどの各部材の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形することにより未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧して製造できる。

[0064] 本発明のタイヤとしては、空気入りタイヤ、エアレス（ソリッド）タイヤなどが挙げられるが、なかでも、空気入りタイヤが好ましい。

実施例

[0065] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

以下に、実施例で用いた各種薬品について説明する。

針葉樹漂白クラフトパルプ：日本製紙（株）岩国工場製

TEMPO：エボニック社製の2，2，6，6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル（上記式（1）中、R¹～R⁴がメチル基で表される化合物）

臭化ナトリウム：マナック社製

次亜塩素酸ナトリウム：埼玉薬品（株）製のサイクロン

エマルE-27C（界面活性剤）：花王（株）製のエマルE-27C（ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分27質量%）

NaOH：和光純薬工業（株）製のNaOH

Wingstay L（老化防止剤）：ELIOKEM社製のWingstay L（ ρ -クレゾールとジシクロペンタジエンとの縮合物をブチル化した化合物）

エマルビンW（界面活性剤）：LANXESS社製のエマルビンW（芳香族ポリグリコールエーテル）

タモールNN9104（界面活性剤）：BASF社製のタモールNN9104（ナフトレンスルホン酸／ホルムアルデヒドのナトリウム塩）

Vangel B（界面活性剤）：Vanderbilt社製のVangel B（マグネシウムアルミニウムシリケートの水和物）

フィールドラテックス：ムヒバラテックス社から入手したフィールドラテックス（天然ゴムラテックス）

マイクロフィブリル化植物繊維1、3～14：下記製造例で調製したマイクロフィブリル化植物繊維（TEMPOを用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維）

マイクロフィブリル化植物繊維2：（株）スギノマシン製のBiNFis Tシリーズ（カルボキシメチル化したセルロースナノファイバー、数平均繊維径：20～50nm、平均繊維長：500～1000nm）

マイクロフィブリル化植物繊維15：（株）スギノマシン製のBiNFis（超高压ウォータージェット技術で加工したセルロース微細繊維、数平均繊維径：20～50nm、平均繊維長：500～1000nm）

繊維径：20～50nm、平均繊維長：500～1000nm)

マイクロフィブリル化植物繊維16：王子製袋（株）製のネオファイバー（数平均繊維径：0.1～1.2mm、平均繊維長：0.2～1.2mm)

凝固剤：和光純薬工業（株）製の1%硫酸

NR：TSR20

高純度化NR：下記製造例で調製

ブチル系ゴム：エクソンモービル社製のクロロブチルHT1066

BR：宇部興産（株）製のBR150B（シス含量：95質量%）

カーボンブラックN660：三菱化学（株）製のダイアブラックN660（ N_2SA ：28m²/g、DBP吸収量：84ml/100g）

カーボンブラックN550：三菱化学（株）製のダイアブラックN550（ N_2SA ：41m²/g、DBP吸収量：115ml/100g）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（N-フェニルーN'-（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン）（6PPD）

樹脂：丸善石油化学（株）製のマルカレッツT-100AS（C5系樹脂）

オイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスPA32

酸化亜鉛1：三井金属鉱業（株）製の酸化亜鉛2種

酸化亜鉛2：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

ステアリン酸：日油（株）製のビーズステアリン酸つばき

硫黄1：日本乾溜工業（株）製のセイミ硫黄（オイル分：10%）

硫黄2：軽井沢硫黄（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤1：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS（N-tert-ブチルー2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）

加硫促進剤2：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-MBTS（ジベンゾチアジルジスルフィド）

[0066] <実施例及び比較例>

<マスターバッチ1～8の作製>

[0067] (ミクロフィブリル化植物繊維1の調製)

乾燥重量で5.00gの未乾燥の針葉樹漂白クラフトパルプ(主に1000nmを超える繊維径の繊維から成る)、39mgのTEMPO及び514mgの臭化ナトリウムを水500mlに分散させた後、15質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1gのパルプ(絶乾)に対して次亜塩素酸ナトリウムの量が5.5mmolとなるように次亜塩素酸ナトリウムを加えて反応を開始した。反応中は3MのNaOH水溶液を滴下してpHを10.0に保った。pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なし、反応物をガラスフィルターにてろ過した後、十分な量の水による水洗、ろ過を5回繰り返し、固形分量15質量%の水を含浸させた反応物繊維を得た。

次に、該反応物繊維に水を加え、固形分量1質量%スラリーとした。

酸化されたセルロース4g(絶乾)に1MのNaOH1.5ml、30%過酸化水素水0.5mlを添加し、超純水を加えて、5%(w/v)に調整した後、オートクレーブで80℃で2時間加熱した。

未洗浄のアルカリ加水分解処理後の酸化されたセルロースを超高圧ホモジナイザー(処理圧140MPa)で3回処理し、透明なゲル状分散液(ミクロフィブリル化植物繊維1)を得た。

なお、ミクロフィブリル化植物繊維に存在するカルボキシル基とアルデヒド基の量の総和及びカルボキシル基の量は、セルロース繊維の重量に対し、1.6mmol/g及び1.5mmol/gで、最大繊維径及び数平均繊維径は、8.2nm及び4.0nm、平均繊維長は470nmであった。

[0068] (高純度化NRの調製)

フィールドラテックスの固形分濃度(DRC)を30%(w/v)に調整した後、該ラテックス1000gに、10%エマルジョンE-27C水溶液25gと25%NaOH水溶液60gを加え、室温で24時間ケン化反応を行い、ケン化天然ゴムラテックスを得た。次いで、下記老化防止剤分散体6gを添加し、2時間攪拌した後、更に水を添加してゴム濃度15%(w/v)となるまで希釈した。次いで、ゆっくり攪拌しながらギ酸を添加してpHを4.

0に調整した後、カチオン系高分子凝集剤を添加し、2分間攪拌し、凝集させた。これにより得られた凝集物（凝集ゴム）の直径は0.5～5mm程度であった。得られた凝集物を取り出し、2質量%の炭酸ナトリウム水溶液1000mlに、常温で4時間浸漬した後、ゴムを取出した。これに、水2000mlを加えて2分間攪拌し、極力水を取り除く作業を7回繰り返した。その後、水500mlを添加し、pH4になるまで2質量%ギ酸を添加し、15分間放置した。更に、水を極力取り除き、再度水を添加して2分間攪拌する作業を3回繰り返した後、水しぼりロールで水を絞ってシート状にした後、90℃で4時間乾燥して高純度化NRを得た。高純度化NR中に含まれるリン含有量は92ppm、窒素含有量は0.07質量%であった。

なお、上記老化防止剤分散体は、水 462.5gにエマルビンW 12.5g、タモールNN9104 12.5g、Van gel B 12.5g、Wingstay L 500g（合計1000g）をボールミルで16時間混合し、調製した。

[0069]（実施例1（マスターバッチ1））

マイクロフィブリル化植物繊維1の分散液を固形分濃度が0.5%（w/v）となるように水で希釈し、高速ホモジナイザー（回転数8000rpm、IKAジャパン製のT25）で約10分処理して均一分散液を作製した（粘度は7～8mPas）。

フィールドラテックス（固形分濃度（DRC）を30%（w/v））100質量部に対して、上記マイクロフィブリル化植物繊維1の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が20質量部となるように添加し、ホモジナイザー（回転数8000rpm）で約5分攪拌してゴムラテックス分散液を作製した。次いで、ゆっくり攪拌（IKAジャパン製のEurostar）しながら凝固剤を添加してpH（（株）堀場製作所製のpHメーターD51T）を3～4に調整してクラム状に凝固させ、脱水し、40℃12時間乾燥し、マスターバッチ1（MB1）を得た。

[0070]（実施例2（マスターバッチ2））

上記マイクロフィブリル化植物繊維 1 の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が 10 質量部となるように添加した以外は、実施例 1 と同様の方法でマスターバッチ 2（MB 2）を得た。

[0071]（比較例 1（マスターバッチ 3））

上記マイクロフィブリル化植物繊維 2 の分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でマスターバッチ 3（MB 3）を得た。

[0072]（比較例 2（マスターバッチ 4））

上記マイクロフィブリル化植物繊維 2 の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が 10 質量部となるように添加した以外は、比較例 1 と同様の方法でマスターバッチ 4（MB 4）を得た。

[0073]（実施例 3（マスターバッチ 5））

マイクロフィブリル化植物繊維 1 の分散液を固形分濃度が 0.5%（w/v）となるように水で希釈し、高速ホモジナイザー（回転数 8000 rpm）で約 10 分処理して均一分散液を作製した（粘度は 7-8 mPa s）。

フィールドラテックスの固形分濃度（DRC）を 30%（w/v）に調整した後、該ラテックス 1000 g に、10%エマルジョン E-27C 水溶液 25 g と 25% NaOH 水溶液 60 g を加え、室温で 24 時間ケン化反応を行い、ケン化天然ゴムラテックスを得た。得られたケン化天然ゴムラテックス（固形分濃度（DRC）を 30%（w/v））100 質量部に対して、上記マイクロフィブリル化植物繊維 1 の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が 20 質量部となるように添加し、ホモジナイザー（回転数 8000 rpm）で約 5 分攪拌してゴムラテックス分散液を作製した。次いで、ゆっくり攪拌しながら凝固剤を添加して pH を 3~4 に調整してクラム状に凝固させ、脱水し、40℃ 12 時間乾燥し、マスターバッチ 5（MB 5）を得た。

[0074]（実施例 4（マスターバッチ 6））

上記マイクロフィブリル化植物繊維 1 の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が 10 質量部となるように添加した以外は、実施例 3

と同様の方法でマスターバッチ 6 (MB 6) を得た。

[0075] (比較例 3 (マスターバッチ 7))

上記マイクロフィブリル化植物繊維 2 の分散液を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法でマスターバッチ 7 (MB 7) を得た。

[0076] (比較例 4 (マスターバッチ 8))

上記マイクロフィブリル化植物繊維 2 の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量 (固形分) が 10 質量部となるように添加した以外は、比較例 3 と同様の方法でマスターバッチ 8 (MB 8) を得た。

[0077] 上記 MB 1 ~ 8 について、ゴムラテックス及びマイクロフィブリル化植物繊維の配合比及びゴム分の物性を下記により評価し、結果を表 1 に示した。

[0078] <マイクロフィブリル化植物繊維の粘度の測定>

B 型粘度 (60 rpm、20℃) を VISCOMETER TV-10 粘度計 (東機産業 (株) 製) を用いて測定した。

[0079] <窒素含有量の測定>

窒素含有量は、熱分解後ガスクロマトグラフで定量した。

[0080] <リン含有量の測定>

ICP 発光分析装置 (P-4010、(株) 日立製作所製) を使用してリン含有量を求めた。

[0081]

[表1]

	製造例	ゴムラテックス種類	繊維種類	ゴム分100質量部 に対する繊維量 (phr)	凝固時 のpH	マスターバッチ中のゴム分	
						リン含有量 (ppm)	窒素含有量 (質量%)
MB1	実施例1	天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維1	20	3	95	0.13
MB2	実施例2	天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維1	10	4	90	0.12
MB3	比較例1	天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維2	20	3	93	0.11
MB4	比較例2	天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維2	10	4	92	0.12
MB5	実施例3	ケン化天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維1	20	3	79	0.08
MB6	実施例4	ケン化天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維1	10	4	80	0.08
MB7	比較例3	ケン化天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維2	20	3	76	0.07
MB8	比較例4	ケン化天然ゴムラテックス	マイクロファイブリル化植物繊維2	10	4	79	0.08

[0082] 表 1、図 1、2 により、マイクロフィブリル化植物繊維 1 を用いた場合、マイクロフィブリル化植物繊維 2 を用いた場合に比べ、マイクロフィブリル化植物繊維の分散性が良好であり、ゴム分の窒素含有量及びリン含有量が低減されていることがわかる。また、ケン化天然ゴムラテックスと混合した場合、分散性はより良好であった。

[0083] <加硫ゴム組成物の作製>

表 2、3 に示す配合処方にしたがい、(株)神戸製鋼製 1.7 L バンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を混練りした。次に、オープンロールを用いて、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加して練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。次に、得られた未加硫ゴム組成物を、150℃で30分間、2 mm 厚の金型でプレスし、加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物を下記により評価した。結果を表 2、3 に示す。なお、基準比較例は比較例 5 及び 7 とした。

[0084] <転がり抵抗>

粘弾性スペクトロメーター VES ((株) 岩本製作所製) を用いて、温度 70℃、初期歪み 10%、動歪み 1%、周波数 10 Hz の条件下で、各配合 (加硫物) の損失正接 ($\tan \delta$) を測定し、基準比較例の転がり抵抗指数を 100 として、下記計算式により算出した。転がり抵抗指数が小さいほど、転がり抵抗が低減され、好ましいことを示す。

$$(\text{転がり抵抗指数}) = (\text{各配合の } \tan \delta) / (\text{基準比較例の } \tan \delta) \times 100$$

[0085] <引張試験>

JIS K 6251 「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に従い、引張強度及び破断伸びを測定した。下記の計算式、

$$\text{引張強度指数} = (\text{各配合の破断応力}) / (\text{基準比較例の破断応力}) \times 100$$

$$\text{破断伸び指数} = (\text{各配合の破断伸び}) / (\text{基準比較例の破断伸び}) \times 100$$

により引張強度指数、破断伸び指数を算出した。指数が大きい程、加硫ゴム組成物が良好に補強されており、ゴムの機械強度が大きく、ゴム物性に優れ

ることを示す。

[0086] [表2]

天然ゴムラテックス配合

		実施例		比較例	
		5	6	5	6
配合 (質量部)	MB1	60	—	—	—
	MB2	—	110	—	—
	MB3	—	—	60	—
	MB4	—	—	—	110
	NR	50	—	50	—
	老化防止剤	3	3	3	3
	酸化亜鉛 1	2	2	2	2
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄 1	1.67	1.67	1.67	1.67
	加硫促進剤 1	1	1	1	1
評価	引張強度指数	107	111	100	100
	破断伸び指数	113	116	100	98
	転がり抵抗指数	50	47	100	90

[0087] [表3]

ケン化天然ゴムラテックス配合

		実施例		比較例	
		7	8	7	8
配合 (質量部)	MB5	60	—	—	—
	MB6	—	110	—	—
	MB7	—	—	60	—
	MB8	—	—	—	110
	高純度化NR	50	—	50	—
	老化防止剤	3	3	3	3
	酸化亜鉛 1	2	2	2	2
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄 1	1.67	1.67	1.67	1.67
	加硫促進剤 1	1	1	1	1
評価	引張強度指数	121	126	100	100
	破断伸び指数	118	119	100	98
	転がり抵抗指数	46	44	100	90

[0088] 表2、3により、MB 1、2、5、6を用いた実施例では、優れたマイクロフィブリル化植物繊維の分散性を得つつ、低燃費性、引張強度及び破断伸びを改善することが明らかとなった。特にケン化天然ゴムラテックスを用いたMB 5、6を配合した実施例では前記性能がより改善された。

[0089] <マスターバッチ9～29の作製>

上述のマイクロフィブリル化植物繊維1の製造方法をもとに、酸化剤の添加量を適宜調整し、酸化されたセルロースに対して添加するNaOHの濃度や添加量、オートクレーブによる反応時間を適宜調整することにより、表4に示す各数平均繊維径、平均繊維長、セルロース繊維の重量に対するマイクロフィブリル化植物繊維に存在するカルボキシル基とアルデヒド基の量の総和量となるマイクロフィブリル化植物繊維3～16を調製した。

更に、得られた各マイクロフィブリル化植物繊維の分散液を固形分濃度が1% (w/v) となるように水で希釈し、高速ホモジナイザー（回転数8000rpm）で約10分処理して均一分散液を作製した。

フィールドラテックス（固形分濃度（DRC）を30%（w/v））100質量部に対して、得られた各マイクロフィブリル化植物繊維の分散液をマイクロフィブリル化植物繊維の乾燥重量（固形分）が20又は10質量部となるように添加し、ホモジナイザー（回転数15000rpm）で約5分攪拌してゴムラテックス分散液を作製した。次いで、ゆっくり攪拌しながら凝固剤を添加してpHを3～4に調整してクラム状に凝固させ、脱水し、オーブンにて60℃12時間乾燥し、表4に示すマスターバッチ9～23（MB9～23）を得た。

なお、比較例として、マイクロフィブリル化植物繊維15、2、16を用いたマスターバッチ24～29（MB24～29）を作製し、併せて表4に示す。

[0090]

[表4]

製造例	ゴムラテックス種類	繊維種類	ゴム分100質量部 に対する繊維量 (phr)	凝固時 のpH	マイクロブリアル化植物繊維		
					数平均繊維径 (nm)	平均繊維長 (nm)	荷電量 (mmol/g)
MB9	実施例9	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	1000	1
MB10	実施例10	天然ゴムラテックス	20	3	4.0	1060	1.3
MB11	実施例11	天然ゴムラテックス	20	3	3.0	1040	1.6
MB12	実施例12	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	780	2
MB13	実施例13	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	650	1
MB14	実施例14	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	550	1.3
MB15	実施例15	天然ゴムラテックス	20	3	4.0	470	1.6
MB16	実施例16	天然ゴムラテックス	20	4	3.0	420	2
MB17	実施例17	天然ゴムラテックス	20	3	4.0	390	1
MB18	実施例18	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	390	1.3
MB19	実施例19	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	340	1.6
MB20	実施例20	天然ゴムラテックス	20	4	4.0	300	2
MB21	実施例21	天然ゴムラテックス	10	4	3.0	1040	1.6
MB22	実施例22	天然ゴムラテックス	10	4	4.0	470	1.6
MB23	実施例23	天然ゴムラテックス	10	4	4.0	340	1.6
MB24	比較例9	天然ゴムラテックス	20	4	20~50	1040	—
MB25	比較例10	天然ゴムラテックス	20	3	20~50	500~1000	—
MB26	比較例11	天然ゴムラテックス	20	4	0.1~1.2 (nm)	0.2~1.2 (nm)	—
MB27	比較例12	天然ゴムラテックス	10	4	20~50	1040	—
MB28	比較例13	天然ゴムラテックス	10	4	20~50	500~1000	—
MB29	比較例14	天然ゴムラテックス	10	4	0.1~1.2 (nm)	0.2~1.2 (nm)	—

[0091] <インナーライナー用ゴム組成物及びサイドウォール用ゴム組成物の作製>
 表5、6に示す配合処方にしたが、(株)神戸製鋼製1.7Lバンバリー
 /キサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を混練りした。次に、オ
 ープンロールを用いて、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加して

練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。次に、得られた未加硫ゴム組成物を、 150°C で30分間、2mm厚の金型でプレスし、加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物を下記により評価した。結果を表5、6に示す。なお、基準比較例は比較例16、19とした。

[0092] <耐空気透過性>

得られた加硫ゴム組成物からなるゴム試験片直径90mmおよび厚さ1mm)を作製し、ASTM D-1434-75Mにしたがって、空気透過係数($\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}/\text{cmHg}$)をそれぞれ算出した。そして、下記計算式により基準比較例の空気透過係数を基準(100)としてそれぞれ指数表示した(耐空気透過性指数)。指数が大きいほど、空気を透過しにくく、耐空気透過性に優れることを示す。

$$(\text{耐空気透過性指数}) = (\text{基準比較例の空気透過係数}) / (\text{各空気透過係数}) \times 100$$

[0093] <破壊特性>

JIS K6251:2010に基づいて、得られた加硫ゴム組成物からダンベル状6号形試験片を作製し、該試験片を用いて 25°C 雰囲気下において、引張試験を実施して、破断強度TB(MPa)、破断時伸びEB(%)を測定した。そして、破壊エネルギーとして、 $\text{TB}\times\text{EB}(\text{MPa}\cdot\%) / 2$ を算出した。各配合の破壊エネルギーを算出し、基準比較例の破壊エネルギーを100として指数表示した。指数が大きいほど、破壊特性に優れることを示す。

[0094] <転がり抵抗>

粘弾性スペクトロメーターVES((株)岩本製作所製)を用いて、温度 70°C 、初期歪み10%、動歪み1%、周波数10Hzの条件下で、各配合(加硫物)の損失正接($\tan\delta$)を測定し、基準比較例の転がり抵抗指数を100として、下記計算式により算出した。転がり抵抗指数が小さいほど、転がり抵抗が低減され、好ましいことを示す。

$$(\text{転がり抵抗指数}) = (\text{各配合の}\tan\delta) / (\text{基準比較例の}\tan\delta) \times$$

100

[0095] <成形加工性>

JIS K6300に準じて、130℃における未加硫ゴム組成物のムーニー粘度ML(1+4)を測定し、シート作製時の焼け性及び平坦性をシート加工性として目視観察した。これらの加工性を総合的に評価し、基準比較例を100として指数表示した。指数が100より小さいと、成形時のゴムの厚みが不安定となり、成形加工性に劣ることを示す。

[0096] <接着性能>

得られた加硫ゴム組成物について、JIS-T 9233にもとづいて製作されたタックテスト装置を用いて、タックテスト(粘着力測定)を行った。基準比較例の測定値を100として、下記計算式により指数表示した。指数が大きいほど接着性能に優れる。

$$(\text{接着性能指数}) = (\text{各配合のタックテスト測定値}) / (\text{基準比較例のタックテスト測定値}) \times 100$$

[0097] <剛性>

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターVESを用いて、温度70℃、周波数10Hz、初期伸縮歪10%及び動歪2%の条件下で、加硫ゴム組成物の複素弾性率E*(MPa)を測定した。基準比較例のE*を100として、下記計算式により指数表示した。指数が大きいほど剛性が高いことを示す。

$$(\text{剛性指数}) = (\text{各配合のE*}) / (\text{基準比較例のE*}) \times 100$$

[0098] <耐永久歪み性>

JIS K6273に準じて得られた加硫ゴム組成物から試験片を作製し、25℃雰囲気下において規定の伸びに伸長したあと自由に収縮させたときに残留する伸びを測定し、定伸長における引張永久ひずみを求めた。基準比較例を100として、指数表示した。指数が大きいほど耐永久歪み性が優れていることを示す。

[0099]

[表5]

インナーライナー用ゴム組成物

	実施例								比較例		
	24	25	26	27	28	29	15	16	17		
マスターバッチ (配合量)	MB9 (24)	MB11 (24)	MB12 (24)	MB15 (24)	MB16 (24)	MB19 (24)	MB24 (24)	MB25 (24)	MB26 (24)		
ゴム分	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
繊維分	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
ブチル系ゴム	80	80	80	80	80	80	80	80	80		
カーボンブラックN660	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
老化防止剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
オイル	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
酸化亜鉛2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
硫黄2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
耐空気透過性	110	110	133	129	105	100	97	100	97		
破壊特性	103	102	105	106	108	111	91	100	91		
転がり抵抗	85	87	88	87	86	87	104	100	109		
成形加工性	111	111	111	111	111	111	100	100	100		
接着性能	118	118	118	118	118	118	94	100	88		
配合 (質量部)											
評価											

[0100]

[表6]

サイドウォール用ゴム組成物

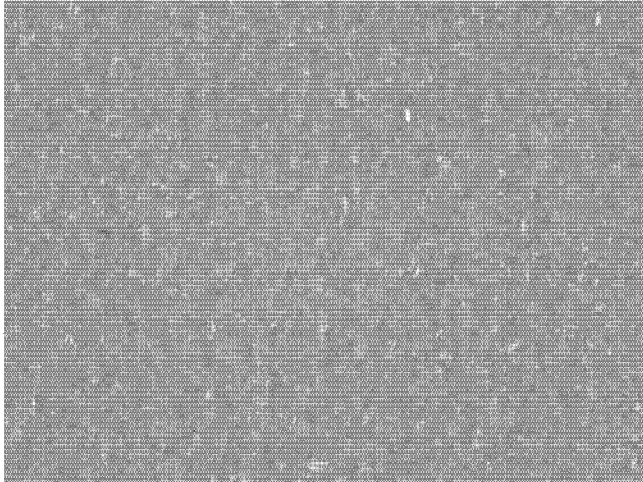
		実施例			比較例		
		30	31	32	18	19	20
配合 (質量部)	マスターバッチ (配合量)	MB21 (55)	MB22 (55)	MB23 (55)	MB27 (55)	MB28 (55)	MB29 (55)
	ゴム分	50	50	50	50	50	50
	繊維分	5	5	5	5	5	5
	BR	50	50	50	50	50	50
	カーボンブラックN550	53	53	53	53	53	53
	老化防止剤	3	3	3	3	3	3
	オイル	7	7	7	7	7	7
	酸化亜鉛2	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
評価	剛性	118	109	105	95	100	109
	破壊特性	106	112	118	94	100	95
	転がり抵抗	91	90	86	104	100	107
	成形加工性	125	125	125	100	100	100
	耐永久歪み性	129	143	136	86	100	79

[0101] 表4、5、6より、特定マイクロフィブリル化植物繊維を用いて作製したマスターバッチを配合した実施例では、優れたマイクロフィブリル化植物繊維の分散性を得つつ、加工性に優れ、低燃費性、耐空気透過性、剛性、破壊特性、接着性能、耐永久歪み性を改善することが明らかとなった。

請求の範囲

- [請求項1] ゴムラテックスと、N-オキシル化合物を用いて酸化処理されたマイクロフィブリル化植物繊維とを混合し、得られた混合物のpHを2～6に調整して凝固させる工程（1）を含むマスターバッチの製造方法。
- [請求項2] 前記マスターバッチ中のゴム分100質量部に対する前記マイクロフィブリル化植物繊維の含有量が10～50質量部である請求項1記載のマスターバッチの製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の製造方法により得られたマスターバッチ。
- [請求項4] 請求項3記載のマスターバッチを用いて作製したタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項5] 請求項4記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

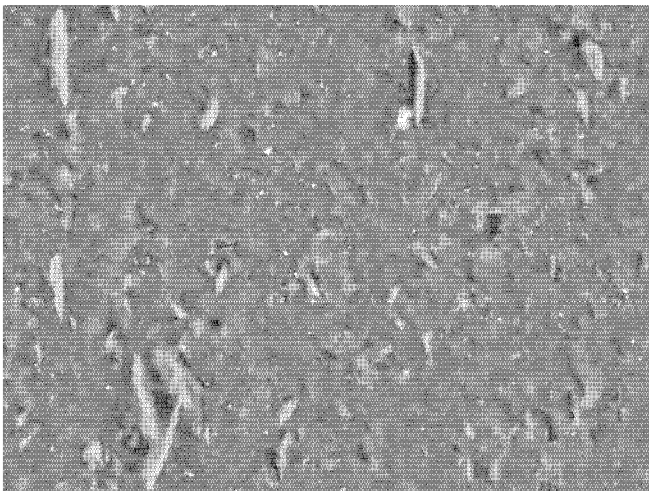
[図1]



50 μ m

マイクロフィブリル化植物繊維1

[図2]



50 μ m

マイクロフィブリル化植物繊維2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08L1/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J3/00-28, C08L, C08K

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-141637 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims; paragraphs [0019], [0020], [0028], [0029], [0041], [0045], [0047], [0059]; examples (Family: none)	1-5 1-5
Y	JP 2013-18918 A (Kao Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraphs [0015] to [0017], [0035]; examples; paragraph [0048] (Family: none)	1-5
Y	JP 2013-129767 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraph [0090]; examples (Family: none)	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search 06 May 2016 (06.05.16)	Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-125607 A (Kao Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2014-141658 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2014-139303 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July 2014 (31.07.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-241586 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-197122 A (Kao Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text (Family: none)	1-5
P,X P,A	JP 2015-98576 A (Nissin Kogyo Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims; paragraphs [0034], [0038], [0039], [0068] to [0072], [0077]; examples; particularly, example 10 & US 2015/0111998 A1 claims; paragraphs [0047], [0051], [0052], [0081] to [0085], [0090]; examples	1-3 4,5
P,X P,A	JP 2015-93882 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May 2015 (18.05.2015), claims; paragraphs [0009], [0020], [0021], [0029], [0030], [0050], [0053] to [0055]; examples (Family: none)	1-3 4,5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08L1/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/00-28, C08L, C08K

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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 2014-141637 A (三菱化学株式会社) 2014.08.07, 特許請求の範囲、【0019】、【0020】、【0028】、【0029】、	1-5
Y	【0041】、【0045】、【0047】、【0059】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2013-18918 A (花王株式会社) 2013.01.31, 特許請求の範囲、【0015】～【0017】、【0035】、実施例、【0048】 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

06.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-129767 A (三菱化学株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲、【0090】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-125607 A (花王株式会社) 2014. 07. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-141658 A (三菱化学株式会社) 2014. 08. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-139303 A (三菱化学株式会社) 2014. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-241586 A (三菱化学株式会社) 2013. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-197122 A (花王株式会社) 2009. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-5
P, X	JP 2015-98576 A (日信工業株式会社) 2015. 05. 28, 特許請求の範囲、【0034】、【0038】、【0039】、【0068】	1-3
P, A	～【0072】、【0077】、実施例、特に実施例10 & US 2015/0111998 A1, クレーム, [0047], [0051], [0052], [0081] - [0085], [0090], 実施例	4, 5
P, X	JP 2015-93882 A (三菱化学株式会社) 2015. 05. 18, 特許請求の範囲、【0009】、【0020】、【0021】、【0029】、	1-3
P, A	【0030】、【0050】、【0053】～【0055】、実施例 (ファミリーなし)	4, 5