



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107531954 B

(45)授权公告日 2020.04.28

(21)申请号 201680023085.2

(72)发明人 川本康一 小西基 矢野聪宏

(22)申请日 2016.04.22

吉川隼史

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107531954 A

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(43)申请公布日 2018.01.02

代理人 王永红

(30)优先权数据

2015-089599 2015.04.24 JP

(51)Int.Cl.

C08L 21/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B60C 1/00(2006.01)

2017.10.20

C08H 7/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08K 3/36(2006.01)

PCT/JP2016/062831 2016.04.22

C08L 97/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/171275 JA 2016.10.27

(56)对比文件

US 2010204368 A1,2010.08.12,全文.

(73)专利权人 花王株式会社

US 5196460 A,1993.03.23,全文.

地址 日本国东京都

US 4764596 A,1988.08.16,全文.

审查员 李胤

权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称

组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法，其中，所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分，该制造方法具有工序(B-1)及(B-2)。

树脂用添加剂

(57)摘要

本发明提供可以对含有无机填充剂的橡胶组合物赋予高耐摩耗性的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂、具有该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的橡胶组合物、使用该橡胶组合物的轮胎及该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法。[1]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分；[2]一种橡胶组合物，其含有上述[1]所述的耐摩耗性提高剂、橡胶及无机填充剂；[3]一种轮胎，其使用了上述[2]所述的橡胶组合物；
B [4]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法，其中，所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分，该制造方法具有工序(A-1)～(A-3)；以及[5]一种含有无机填充剂的橡胶

CN 107531954

1. 一种橡胶组合物，其含有基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素、橡胶以及无机填充剂。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物，其中，所述木质素的含量相对于橡胶100质量份为0.5质量份以上且30质量份以下。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其中，所述木质素的重均分子量为500以上且30,000以下。

4. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其中，所述无机填充剂为选自二氧化硅、氢氧化铝、粘土、滑石、碳酸钙以及沸石中的至少1种。

5. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其中，橡胶组合物中的所述无机填充剂的含量相对于橡胶100质量份为5质量份以上且140质量份以下。

6. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其还配合有硅烷偶联剂。

7. 根据权利要求6所述的橡胶组合物，其中，所述硅烷偶联剂的量相对于所述无机填充剂的量为1质量%以上且20质量%以下。

8. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其中，所述木质素由具有下述工序(A-1)～(A-3)的方法得到，

工序(A-1)：将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序；

工序(A-2)：将工序(A-1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序；

工序(A-3)：将工序(A-2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分，得到木质素的工序。

9. 根据权利要求8所述的橡胶组合物，其中，所述酶为选自纤维素酶及半纤维素酶中的1种以上。

10. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物，其中，所述木质素由具有下述工序(B-1)及(B-2)的方法得到，

工序(B-1)：在H-因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序；

工序(B-2)：由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序。

11. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，其中，所述碱性化合物为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物。

12. 一种轮胎，其使用权利要求1～11中任一项所述的橡胶组合物。

13. 一种提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法，其是将橡胶、无机填充剂和基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素混合的方法。

14. 根据权利要求13所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法，其中，所述木质素的含量相对于橡胶100质量份为0.5质量份以上且30质量份以下。

15. 根据权利要求13或14所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法，其中，所述木质素的重均分子量为500以上且30,000以下。

16. 根据权利要求13或14所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法,其中,所述无机填充剂的含量相对于橡胶100质量份为5质量份以上且140质量份以下。

17. 根据权利要求13或14所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法,其中,所述无机填充剂为选自二氧化硅、氢氧化铝、粘土、滑石、碳酸钙及沸石中的至少1种。

18. 根据权利要求13或14所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法,其中,所述橡胶组合物中还配合有硅烷偶联剂。

19. 根据权利要求18所述的提高橡胶组合物的耐磨耗性的方法,其中,所述硅烷偶联剂的量相对于所示无机填充剂的量为1质量%以上且20质量%以下。

20. 基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素的用于制造具有耐磨耗性提高效果的含有无机填充剂的橡胶组合物的用途。

21. 基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素的用于提高含有无机填充剂的橡胶组合物的耐磨耗性的用途。

树脂用添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂、含有该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的橡胶组合物、使用该橡胶组合物的轮胎及该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法。

背景技术

[0002] 橡胶组合物被广泛用于工业用途,但是使用了橡胶组合物的成形品的使用条件变得更为严苛,当务之急是开发高性能的橡胶材料。例如,为了提高强度、耐摩耗性、省燃耗性等,在汽车等的充气轮胎中所使用的橡胶组合物中广泛使用炭黑、二氧化硅等填充剂的配合品。例如,在谋求省燃耗性能的轮胎橡胶组合物的情况下,在填充剂中配合二氧化硅系填充剂(例如专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2011—190329号公报

发明内容

[0006] 本发明涉及下述的[1]～[5]。

[0007] [1]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分。

[0008] [2]一种橡胶组合物,其含有基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素、橡胶及无机填充剂。

[0009] [3]一种轮胎,其使用上述[2]所述的橡胶组合物。

[0010] [4]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法,其中,所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分,该制造方法具有下述工序(A—1)～(A—3)。

[0011] 工序(A—1):将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序

[0012] 工序(A—2):将工序(A—1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序

[0013] 工序(A—3):将工序(A—2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分,得到木质素的工序

[0014] [5]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法,其中,所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分,该制造方法具有下述工序(B—1)及(B—2)。

[0015] 工序(B—1):在H—因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量

份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序

[0016] 工序(B-2)：由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序

具体实施方式

[0017] 就橡胶组合物而言，虽然通过二氧化硅的配合而使省燃耗性提高，但是，由于二氧化硅对有机系橡胶无亲和性且难以均匀分散，因此存在容易招致由分散不良所致的机械强度的降低、并且二氧化硅与橡胶的界面的粘接力变弱、耐摩耗性显著降低的课题。为此，在配合了二氧化硅的橡胶组合物中，要求具有高耐摩耗性的橡胶组合物。

[0018] 针对该课题，近年来有使用分子内包含巯基等的硅烷偶联剂而强化二氧化硅与橡胶的界面粘接的技术，但是，该耐摩耗性提高效果还并不充分。另外，若考虑到不只是抑制由添加二氧化硅等无机填充剂所致的耐摩耗性的降低、而且还能有助于由胎面的薄壁化所致的省资源轻质化，则优选开发耐摩耗性优异的橡胶。

[0019] 本发明涉及能够对含有无机填充剂的橡胶组合物赋予高耐摩耗性的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂、含有该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的橡胶组合物、使用了该橡胶组合物的轮胎及该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法。

[0020] 本发明人等发现通过将特定的木质素配合到包含无机填充剂的橡胶组合物中而提高橡胶组合物的耐摩耗性的新属性。

[0021] 即，本发明涉及下述的[1]～[5]。

[0022] [1]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分。

[0023] [2]一种橡胶组合物，其含有基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素、橡胶及无机填充剂。

[0024] [3]一种轮胎，其使用上述[2]所述的橡胶组合物。

[0025] [4]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法，其中，所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分，该制造方法具有下述工序(A-1)～(A-3)。

[0026] 工序(A-1)：将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序

[0027] 工序(A-2)：将工序(A-1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序

[0028] 工序(A-3)：将工序(A-2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分，得到木质素的工序

[0029] [5]一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法，其中，所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分，该制造方法具有下述工序(B-1)及(B-2)。

[0030] 工序(B-1)：在H-因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序

[0031] 工序(B-2)：由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序。

[0032] 根据本发明，可以提供能够对含有无机填充剂的橡胶组合物赋予高耐摩耗性的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂。进而，还可以提供含有该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的橡胶组合物、使用该橡胶组合物的轮胎及该橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法。

[0033] [橡胶组合物用耐摩耗性提高剂]

[0034] (木质素)

[0035] 从提高含有无机填充剂的橡胶组合物的耐摩耗性的观点出发，作为本发明的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂而使用的木质素(以下也简称为“木质素”)是基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素。即，本发明的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分。

[0036] 天然的木质素以3种木质素单体作为单体并利用酶反应相键合而形成巨大高分子。该天然的木质素的主要键被称作 β -O-4键。在从植物系生物质提取木质素的过程中，进行该 β -O-4键的分解和木质素中的官能团间的各种缩合反应，木质素中的键的组成发生变化。已知所提取的木质素的结构变化度依据基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率来表示。碱性硝基苯氧化是使木质素中的 β -O-4键分解并由所生成的醛单体对 β -O-4键的量进行定量的方法。即，基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率的值越高，改性的程度越低。本发明的发明人等推测：木质素越是低改性，则认为脂肪族OH基或酚性OH基的含量越高、在树脂中的反应性越高，通过使用低改性的木质素，从而可以提高橡胶组合物中的尤其是无机填充剂与橡胶的粘接性，并且可以提高橡胶组合物的耐摩耗性。

[0037] 从赋予含有无机填充剂的橡胶组合物的耐摩耗性及省燃耗性的观点出发，木质素的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率优选为15质量%以上、更优选为16质量%以上、进一步优选为17质量%以上、进一步优选为18质量%以上、进一步优选为20质量%以上、进一步优选为20质量%以上、进一步优选为25质量%以上，而且，醛收率越高，则认为本发明效果越优异，但是，从生产的容易性的观点出发，优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0038] 基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率的测定方法依据本说明书的实施例所示的方法。

[0039] 对于本发明的具有特定醛收率的木质素而言，例如从得到低改性的木质素的观点出发，可以通过调整来自植物系生物质的分解提取条件来得到。

[0040] 从赋予含有无机填充剂的橡胶组合物的高耐摩耗性及省燃耗性的观点出发，本发明的木质素的重均分子量优选为500以上、更优选为1,000以上、进一步优选为1,200以上、进一步优选为1,500以上，而且，优选为30,000以下、更优选为12,000以下、进一步优选为10,000以下、进一步优选为8,000以下、进一步优选为5,000以下、进一步优选为3,000以下、进一步优选为2,700以下、进一步优选为2,200以下。

[0041] 木质素的重均分子量的测定方法依据本说明书的实施例所示的方法。

[0042] 从得到低改性的木质素的观点出发，本发明的木质素中的硫含量优选为1质量%以下、更优选为0.8质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下，而且，从经济性的观点出发，

优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上。

[0043] 硫含量的测定方法依据本说明书的实施例所示的方法。

[0044] 对于该硫含量的木质素而言,例如从得到低改性的木质素的观点出发,可以通过调整来自植物系生物质的分解提取条件来得到。

[0045] (制造方法)

[0046] 本发明的有效成分即木质素优选为由下述的方法A或方法B得到的木质素。

[0047] 方法A:

[0048] 具有下述工序(A-1)～(A-3)的方法A。

[0049] 工序(A-1):将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序

[0050] 工序(A-2):将工序(A-1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序

[0051] 工序(A-3):将工序(A-2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分,得到木质素的工序

[0052] 方法B:

[0053] 具有下述工序(B-1)及(B-2)的方法B。

[0054] 工序(B-1):在H-因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序

[0055] 工序(B-2):由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序

[0056] 以下,对方法A及B中通用的事项进行说明。

[0057] <植物系生物质>

[0058] 作为植物系生物质,可列举草本系生物质、木质系生物质。其中,优选为草本系生物质。

[0059] 草本类生物质是指在草地中生长的除树木以外的植物原料、或者非木质的植物部位。具体而言,可列举禾本科、锦葵科、豆科的植物原料、棕榈科的植物的非木质原料。

[0060] 作为禾本科的植物原料,例如可列举:糖甘蔗渣、高粱秆渣等蔗渣、柳枝稷、象草、玉米秸秆、玉米棒子、稻草、麦秆、大麦、芒草、结缕草、石茅高粱、斑茅、紫狼尾草。作为锦葵科的植物原料,例如可列举洋麻、棉。作为豆科的植物原料,例如可列举苜蓿。作为棕榈科的植物的非木质原料,例如可列举油棕榈空果串。

[0061] 其中,从生产率及操作性的观点出发,优选为禾本科的植物原料,更优选为糖甘蔗渣、玉米棒子或稻草,更进一步优选为糖甘蔗渣。

[0062] 作为木质系生物质,可列举:从落叶松或沼杉等针叶树、油棕、扁柏等广叶树得到的木片等各种木材;由这些木材制造的木浆等。

[0063] 这些植物系生物质可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0064] 植物系生物质也可以不进行粉碎处理地使用,但是,从处理效率的观点出发,优选进行粉碎处理。

[0065] 对所使用的粉碎机并无特别限制,例如可列举:高压压缩辊磨机、辊旋转磨机等辊

磨机；环辊磨机、辊跑轨磨机(roller-race mill)或球跑轨磨机(ball-race mill)等立式辊磨机；转动球磨机、振动球磨机、振动棒磨机、振动管磨机、行星球磨机或离心流动化磨机等容器驱动介质磨机；塔式粉碎机、搅拌槽式磨机、流通槽式磨机或环式磨机等介质搅拌式磨机；高速离心辊磨机、角磨机等压密剪切磨机；乳钵、石臼、电动石臼(Masscolloder)、双轴式磨机(fret mill)、轮碾机(edge runner mill)、切碎机(knife mil)、销棒式磨机(pin mill)、铣刀磨机(cutter mill)等。

[0066] 其中，从植物系生物质的粉碎效率及生产率的观点出发，优选容器驱动式介质磨机或介质搅拌式磨机，更优选容器驱动式介质磨机，进一步优选振动球磨机、振动棒磨机或振动管磨机等振动磨机，更进一步优选振动棒磨机。

[0067] 作为粉碎方法，可以为间歇式、连续式中的任意一种。

[0068] 作为用于粉碎的装置和/或介质的材质，并无特别限制，例如可列举铁、不锈钢、氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅、玻璃等，但是从含有纤维素的原料的粉碎效率的观点出发，优选铁、不锈钢、氧化锆、碳化硅、氮化硅，进而，从工业性利用的观点出发，更优选铁或不锈钢。

[0069] 从植物系生物质的粉碎效率的观点出发，优选：所使用的装置为振动磨机，介质为棒或球。

[0070] 在介质为棒的情况下，从有效粉碎的观点出发，棒的外径优选为5mm以上、更优选为10mm以上、进一步优选为20mm以上，而且，从同样的观点出发，优选为100mm以下、更优选为50mm以下、进一步优选为40mm以下。

[0071] 在介质为球的情况下，作为球的外径，从有效粉碎的观点出发，优选为0.1mm以上、更优选为1mm以上，而且，从同样的观点出发，优选为100mm以下、更优选为50mm以下。

[0072] 就介质的填充率而言，适合的范围根据振动磨机的机型不同而异，但从有效粉碎的观点出发，优选为10容量%以上、更优选为30容量%以上、进一步优选为50容量%以上，而且，优选为95容量%以下、更优选为90容量%以下、进一步优选为70容量%以下。在此，填充率是指相对于振动磨机的搅拌部的容器的容积的介质的体积。

[0073] 粉碎的时间根据所使用的粉碎机、所使用的能量等而发生变化，但是，从植物系生物质的微细化的观点出发，通常为1分钟以上，优选为3分钟以上，而且，从植物系生物质的微细化的观点及经济性的观点出发，通常为12小时以下、优选为3小时以下、更优选为1小时以下、进一步优选为12分钟以下。

[0074] 另外，从提高植物系生物质的粉碎效率、提高糖化率及提高生产效率(缩短生产时间)的观点出发看，优选在碱性化合物的存在下对植物系生物质进行粉碎处理。该处理后优选利用酸进行中和。

[0075] 作为在粉碎处理中使用的碱性化合物，可列举：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物；氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属氢氧化物；氧化钠、氧化钾等碱金属氧化物；氧化镁、氧化钙等碱土金属氧化物；硫化钠、硫化钾等碱金属硫化物；硫化镁、硫化钙等碱土金属硫化物；氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵等氢氧化季铵等。其中，从提高酶糖化率的观点出发，优选为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物，更优选为碱金属氢氧化物，进一步优选为氢氧化钠或氢氧化钾。这些碱性化合物可以单独使用或者组合使用2种以上。

[0076] 就粉碎处理中使用的碱性化合物的量而言，在假定植物系生物质中的全纤维素均

为纤维素的情况下,从在后述的工序(A-1)中提高糖化效率的观点出发,相对于构成该纤维素的脱水葡萄糖单元(以下有时称为“AGU”)1摩尔,优选为0.01倍摩尔以上、更优选为0.05倍摩尔以上、进一步优选为0.1倍摩尔以上,而且,从碱性化合物的中和和/或清洗容易性的观点、以及碱性化合物的成本的观点出发,优选为10倍摩尔以下、更优选为8倍摩尔以下、进一步优选为5倍摩尔以下、进一步优选为1.5倍摩尔以下。

[0077] 粉碎处理时的水分量相对于植物系生物质的干燥质量优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上、进一步优选为2质量%以上,而且,优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。若粉碎处理时的水分量为上述范围内,则植物系生物质的粉碎效率及木质纤维素原料与碱性化合物的混合、渗透、扩散性提高,有效地进行工序(A-1)的糖化处理。

[0078] 粉碎处理时的水分量是指相对于植物系生物质的干燥质量的水分量,可通过利用干燥处理等使植物系生物质、碱性化合物中所含的水分量降低或者在粉碎处理时添加水而使水分量上升等来进行适当调整。

[0079] 从提高木质素的收率及提高糖化效率的观点出发,粉碎处理后所得的植物系生物质的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,而且,优选为 $150\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。予以说明,该植物系生物质的平均粒径使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置“LA-950”(株式会社堀场制作所制)来测定。

[0080] 从提高木质素的收率及提高糖化效率的观点出发,粉碎处理后所得的植物系生物质的纤维素I型结晶度优选为0%以上,而且,优选为40%以下、更优选为30%以下、进一步优选为20%以下、进一步优选为15%以下。予以说明,该植物系生物质的纤维素I型结晶度是由基于X射线衍射法所得到的衍射强度值根据Segal法而算出的结晶度,按照下述计算式(1)来定义。

$$\text{纤维素I型结晶度}(\%) = ((I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}) \times 100 \quad (1)$$

[0082] ($I_{22.6}$ 表示X射线衍射中的晶格面(002面)(衍射角 $2\theta=22.6^\circ$)的衍射强度, $I_{18.5}$ 表示无定形部(衍射角 $2\theta=18.5^\circ$)的衍射强度)

[0083] 予以说明,方法B中可以不必进行粉碎再使用。

[0084] (方法A)

[0085] (工序(A-1))

[0086] 工序(A-1)是将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序。

[0087] 作为工序(A-1)的糖化处理中使用的酶,从提高糖化效率、提高木质素的收率及抑制木质素的改性的观点出发,可列举纤维素酶、半纤维素酶。这些酶可以单独使用或组合使用2种以上。

[0088] 在此,所述纤维素酶是指将纤维素的 β -1,4-葡聚糖的糖苷键水解的酶,其是被称为内切葡聚糖酶、外切葡聚糖酶或纤维二糖水解酶、及 β -糖苷酶等的酶的总称。作为本发明中使用的纤维素酶,包括市售的纤维素酶制剂或来源于动物、植物、微生物的纤维素酶。

[0089] 作为纤维素酶的具体例,可列举:Celluclast 1.5L(Novozymes公司制、商品名)、CellicCTec2(Novozymes公司制、商品名)等来源于里氏木霉(*Trichoderma reesei*)的纤维素酶制剂;来源于芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)KSM-N145(FERM P-19727)菌株的纤维素酶,或来源于芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)KSM-N252(FERM P-17474)、芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)KSM-

N115 (FERM P-19726)、芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) KSM-N440 (FERM P-19728)、芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) KSM-N659 (FERM P-19730) 等各菌株的纤维素酶;以及来源于绿色木霉 (*Trichoderma viride*)、棘孢曲菌 (*Aspergillus acleatus*)、热纤梭菌 (*Clostridium thermocellum*)、粪堆梭菌 (*Clostridium stercorarium*)、约氏梭菌 (*Clostridium josui*)、粪肥纤维单胞菌 (*Cellulomonas fimi*)、解纤维顶孢霉 (*Acremonium cellulariticus*)、白耙齿菌 (*Irpelex lacteus*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 的纤维素酶混合物;来源于超嗜热古菌 (*Pyrococcus horikoshii*) 的耐热性纤维素酶等。

[0090] 其中,从提高糖化效率及提高木质素的收率的观点出发,优选来源于里氏木霉 (*Trichoderma reesei*)、绿色木霉 (*Trichoderma viride*)、或特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 的纤维素酶,例如Celluclast 1.5L (Novozymes公司制、商品名)、TP-60 (明治制果株式会社制、商品名)、CellicCTec2 (Novozymes公司制、商品名)、Accellerase DUET (Genencor公司制、商品名)、或Ultraflo L (Novozymes公司制、商品名)。

[0091] 另外,作为纤维素酶的1种的 β -糖苷酶的具体例,可列举:来源于黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 的酶(例如,Novozymes公司制Novozym188(商品名)、Megazyme公司制 β -糖苷酶)、来源于里氏木霉 (*Trichoderma reesei*)、产气克雷伯氏菌 (*Penicillium emersonii*) 的酶等。

[0092] 另外,作为半纤维素酶的具体例,除了CellicTec2 (Novozymes公司制、商品名) 等来源于里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 的半纤维素酶制剂、来源于芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) KSM-N546 (FERM P-19729) 的木聚糖酶以外,还可列举:来源于黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、绿色木霉 (*Trichoderma viride*)、特异腐质霉 (*Humicola insolens*)、嗜碱芽孢杆菌 (*Bacillus alcalophilus*) 的木聚糖酶;以及来源于嗜热霉属 (*Thermomyces*)、短梗霉属 (*Aureobasidium*)、链霉菌属 (*Streptomyces*)、梭状芽孢杆菌属 (*Clostridium*)、栖热袍菌属 (*Thermotoga*)、嗜热子囊菌属 (*Thermoascus*)、解糖热解纤维菌属 (*Caldocellum*)、高温单孢菌属 (*Thermomonospora*) 的木聚糖酶等。

[0093] 从提高糖化效率及抑制木质素的改性的观点出发,工序(A-1)中使用的酶优选为选自上述纤维素酶及半纤维素酶中的1种以上,更优选为选自纤维二糖水解酶、 β -糖苷酶、内切葡聚糖酶及半纤维素酶中的1种以上,进一步优选为选自纤维二糖水解酶及内切葡聚糖酶中的1种以上。

[0094] 工序(A-1)中,将植物系生物质利用酶进行糖化处理时的处理条件可根据该植物系生物质中的木质素含量、所使用的酶的种类等进行适当选择。

[0095] 例如,在使用上述酶并且将植物系生物质作为基质的情况下,可通过按照相对于0.5% (w/v) 以上且20% (w/v) 以下的基质悬浮液为0.001% (w/v) 以上且15% (w/v) 以下的方式添加上述酶,并在pH2以上且10以下的缓冲液中、在反应温度10℃以上且90℃以下且反应时间30分钟以上且5天以下的条件下使其反应来进行糖化处理。

[0096] 上述缓冲液的pH优选根据所使用的酶的种类进行适当选择,优选为pH3以上、更优选为pH4以上,而且,优选为pH7以下、更优选为pH6以下。

[0097] 上述处理温度优选根据所使用的酶的种类进行适当选择,优选为20℃以上、更优选为40℃以上,而且,优选为70℃以下、更优选为60℃以下。

[0098] 进而,上述处理时间优选根据所使用的酶的种类进行适当选择,优选为0.5天以

上,而且,优选为3天以下、更优选为2天以下。

[0099] (糖化残渣)

[0100] 通过将植物系生物质利用酶进行糖化处理,从而得到糖化残渣。在此,糖化残渣是指酶糖化处理后的混合物经离心分离等固液分离方法进行分离后得到的固体成分。对于该固体成分,通过用水进行数次洗涤,可以将水溶性的多糖类除去。之后,可以在湿润状态下进行接下来的工序(A-2),也可以通过进行干燥而将糖化残渣制成粉末。从提高生产效率的观点出发,优选在湿润状态下进行接下来的工序(A-2)。另外,进行干燥处理的情况下,从抑制木质素过度改性的观点出发,优选在100℃以下进行干燥,更优选进行冷冻干燥。

[0101] (工序(A-2))

[0102] 工序(A-2)为将糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度(以下也简称为“溶解度”)为90g/L以上的有机溶剂的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序。

[0103] 作为工序(A-2)中使用的溶剂,从以高收率得到低改性的木质素的观点出发,优选包含水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂的溶剂。

[0104] 作为工序(A-2)中使用的水,并无特别限制,可列举蒸馏水、离子交换水或纯水等。

[0105] 从容易从糖化残渣中所含的纤维素及半纤维素分离木质素(以下、也简称为“木质素分离性”)、提高木质素的提取效率的观点出发,工序(A-2)中使用的有机溶剂对于20℃的水的溶解度优选为90g/L以上、优选为100g/L以上、更优选为120g/L以上。

[0106] 从提高木质素的提取效率的观点出发,有机溶剂的SP值优选为8以上、更优选为9以上,而且,优选为23以下、更优选为16以下、进一步优选为13以下。在此,“SP值”是指溶解性参数,其利用Fedors的方法(Robert F.Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154 (1974))求得。

[0107] 作为上述有机溶剂,从提高木质素分离性及木质素的提取效率的观点出发,优选选自醇类、腈类、醚类及酮类中的1种以上。

[0108] 作为醇类,可列举甲醇、乙醇、二乙二醇、正丙醇、异丙醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇等。作为腈类,可列举乙腈等。作为醚类,可列举二噁烷等。作为酮类,可列举丙酮、甲乙酮等。

[0109] 上述例示的有机溶剂对于20℃的水的溶解度均为90g/L以上。这些有机溶剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0110] 在这些有机溶剂中,从提高木质素分离性及木质素的提取效率、安全性的观点出发,优选为选自乙醇、异丙醇、2-丁醇、乙腈、二噁烷、丙酮及甲乙酮中的1种以上,更优选为选自乙醇、异丙醇、2-丁醇及丙酮中的1种以上,进一步优选为丙酮。

[0111] 从提高木质素分离性及木质素的提取率的观点出发,工序(A-2)的溶剂中的有机溶剂与水的比率(有机溶剂/水)(质量比)优选为90/10~0/100、更优选为90/10~0.01/99.99、进一步优选为70/30~10/90、进一步优选为60/40~40/60。

[0112] 工序(A-2)中,从提高木质素的收率的观点、控制所生成的木质素的分子量的观点出发,优选还使用酸或碱,更优选还使用酸。

[0113] 作为酸,可列举:盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等无机酸;对甲苯磺酸(PTSA)、三氟

乙酸、三氯乙酸、甲酸、乙酸、柠檬酸等有机酸；氯化铝、三氟甲磺酸金属盐类等路易斯酸；辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等脂肪酸；杂多酸等。其中，从提高木质素的收率及得到低分子量的木质素的观点出发，优选为选自盐酸、硫酸、磷酸、PTSA及氯化铝中的1种以上，更优选为选自盐酸及磷酸中的1种以上，进一步优选为盐酸。

[0114] 作为碱，可列举与上述粉碎处理中使用的碱性化合物相同的碱。其中，从提高木质素的收率及得到高分子量的木质素的观点出发，优选为选自碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物中的1种以上，更优选为碱金属氢氧化物，进一步优选为选自氢氧化钠及氢氧化钾中的1种以上。

[0115] 予以说明，上述酸或碱可以单独使用或组合使用2种以上。

[0116] 从提高生产率及提高木质素的分解性的观点出发，工序(A-2)的溶剂的使用量相对于糖化残渣的固体成分优选为2质量倍以上、更优选为5质量倍以上、进一步优选为10质量倍以上、进一步优选为15质量倍以上，而且，优选为40质量倍以下、更优选为30质量倍以下。

[0117] 从提高木质素分离性及木质素的提取率的观点出发，工序(A-2)的溶剂中的有机溶剂的含量优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上，而且，优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。

[0118] 从提高木质素的收率的观点、控制所生成的木质素的分子量的观点出发，酸或碱的含量相对于工序(A-2)的溶剂优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上，而且，优选为1.0质量%以下、更优选为0.5质量%以下。

[0119] 工序(A-2)中，从提高木质素的收率的观点出发，优选还使用自由基捕捉剂。

[0120] 从提高木质素的收率的观点出发，自由基捕捉剂优选为选自氢醌、苯醌、甲醌(methoquinone)、苯酚等芳香族系自由基捕捉剂、胺系自由基捕捉剂、有机酸系自由基捕捉剂、儿茶素系自由基捕捉剂及分子状氢中的1种以上，更优选为选自芳香族系自由基捕捉剂及有机酸系自由基捕捉剂中的1种以上，进一步优选为芳香族系自由基捕捉剂。

[0121] 从抑制木质素的过度改性及提高木质素的收率的观点出发，工序(A-2)中的加热处理温度优选为80℃以上、更优选为100℃以上、进一步优选为120℃以上、进一步优选为150℃以上，而且，优选为280℃以下、更优选为250℃以下、进一步优选为220℃以下、进一步优选为200℃以下。

[0122] 作为工序(A-2)中使用的加热装置，从抑制木质素过度改性及提高木质素的收率的观点出发，优选高压釜或微波加热装置。

[0123] 从抑制木质素过度改性及提高木质素的收率的观点出发，工序(A-2)中的加热处理时的压力优选为0.1MPa以上、更优选为0.5MPa以上，而且，优选为15MPa以下、更优选为10MPa以下、进一步优选为5MPa以下、进一步优选为3MPa以下。

[0124] 工序(A-2)中的加热处理的时间并无特别限制，可根据糖化残渣量进行适当选择，但从抑制木质素过度改性及提高木质素的收率的观点出发，优选为1分钟以上、更优选为2分钟以上、进一步优选为10分钟以上，而且，优选为5小时以下、更优选为3小时以下、进一步优选为2小时以下、进一步优选为1小时以下。

[0125] (工序(A-3))

[0126] 工序(A-3)为将上述工序(A-2)中所得的含有木质素的加热处理液进行固液分

离而除去不溶分成分,得到木质素的工序。

[0127] 作为得到木质素的方法,除了例如过滤、离心分离等固液分离以外,还可以适当组合蒸馏除去溶剂、清洗、干燥等工序。在工序(A-2)中添加酸或碱的情况下,包括进行中和的工序。这些工序可利用常规方法进行。例如可列举以下方法:通过工序(A-2)中所得的加热处理液的固液分离而除去不溶成分,再减压蒸馏除去液体成分中所含的上述有机溶剂及水,对所得残渣进行水洗,得到木质素。通过对蒸馏除去溶剂后的残渣进行水洗,可除去水溶性的多糖类等或盐等,从而能够提高木质素的纯度。

[0128] (工序(A-4))

[0129] 在方法A中可以具有从上述(A-3)所得的木质素取出低分子量的木质素的工序(A-4)。作为取出低分子量的木质素的方法,可列举例如溶剂分级、基于超滤膜、反渗膜等的膜分离等。

[0130] 作为溶剂分级的工序(A-4)的例子,可列举在包含选自水及对于20℃的水的溶解度为80g/L以上的有机溶剂的至少1种的溶剂中从工序(A-3)所得的木质素提取木质素的工序。通过进行该工序(A-4),从而可以调整所得的木质素的重均分子量,得到低分子量的木质素。

[0131] 该工序的有机溶剂、该溶剂的组成比可例示出与上述工序(A-2)所示的情况同样的例子。该工序(A-4)可以重复进行。

[0132] (方法B)

[0133] (工序(B-1))

[0134] 工序(B-1)是在H—因子为3,000以下的范围将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性物质及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行加热处理的工序。

[0135] 在工序(B-1)中,使用碱性化合物(以下也称作“碱”)。

[0136] 作为碱性化合物,可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物;氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属氢氧化物;氧化钠、氧化钾等碱金属氧化物;氧化镁、氧化钙等碱土金属氧化物;硫化钠、硫化钾等碱金属硫化物;硫化镁、硫化钙等碱土金属硫化物;氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵等氢氧化季铵等。其中,从提高木质素率的观点出发,优选为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,更优选为碱金属氢氧化物,进一步优选为氢氧化钠或氢氧化钾,从提高木质素的回收率的观点及可以在常温、常压下进行操作等操作性的观点出发,优选为氢氧化钠。

[0137] 从提高木质素的回收率的观点出发,工序(B-1)的碱性化合物的量相对于植物系生物质的固体成分100质量份优选为70质量份以下、更优选为60质量份以下、进一步优选为55质量份以下、进一步优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、进一步优选为20质量份以下,而且,优选为8质量份以上、更优选为10质量份以上。

[0138] 从提高木质素的回收率的观点、均匀搅拌混合等操作性的观点以及设备过大或加热成本等经济性的观点出发,工序(B-1)的水的量相对于植物系生物质的固体成分100质量份优选为10质量份以上、更优选为150质量份以上、进一步优选为250质量份以上、进一步优选为350质量份以上、进一步优选为450质量份以上、进一步优选为550质量份以上、进一

步优选为650质量份以上、进一步优选为750质量份以上,而且,优选为8,000质量份以下、更优选为5,000质量份以下、进一步优选为3,500质量份以下、进一步优选为2,500质量份以下、进一步优选为1,500质量份以下。

[0139] 就工序(B-1)的处理而言,从提高木质素的回收率的观点、经济性的观点出发,H一因子(以下也称作“HF”)优选为0.01以上、更优选为0.1以上、进一步优选为1以上、进一步优选为2以上、进一步优选为3以上,而且,优选为3,000以下、更优选为1,500以下、优选为1,200以下、更优选为1,000以下、进一步优选为400以下、进一步优选为300以下、进一步优选为100以下、进一步优选为50以下、进一步优选为30以下。

[0140] H一因子一直以来作为纸浆的蒸解工序中的控制指标来使用,其以温度和时间的效果作为一个变量。

[0141] 就工序(B-1)的处理而言,若温度高,则促进反应,并且同时还与时间有关,因此,将100℃的脱木质素反应速度设为1,根据Arrhenius的式子求出其他温度下的相对速度,通过与该温度下的时间之积即H一因子来计算。

[0142] 在本发明中,H一因子(HF)是表示在使用了生物质的碱的处理中提供给反应体系的热的总量的指标,其以下述式(2)来表示。HF通过对生物质与碱液接触的时间t进行积分来计算。

$$[0143] HF = \int_0^t \exp(43.2 - 16115/T) dt \quad (2)$$

[0144] 在此,t为时间(h)、T为绝对温度(K)、积分范围为0~t

[0145] 例如,为了使H一因子满足3以上,在以70℃进行加热处理的情况下,需要150小时左右的处理时间,在以85℃进行加热处理的情况下,需要20小时左右的处理时间,在以100℃进行加热处理的情况下,需要4.5小时左右的处理时间。

[0146] 工序(B-1)的处理的温度及时间优选从木质素的回收率及循环时间的缩短、经济性的观点出发来进行设定。

[0147] 因此,工序(B-1)的处理的温度例如为10℃以上、优选为20℃以上,从提高木质素的回收率的观点及缩短循环时间的观点出发,优选为70℃以上、更优选为80℃以上、进一步优选为90℃以上、进一步优选为95℃以上,而且,从木质素的回收率及经济性的观点出发,优选为180℃以下、更优选为150℃以下、进一步优选为140℃以下、进一步优选为130℃以下、进一步优选为120℃以下。

[0148] 工序(B-1)的处理的时间表示上述的处理的温度范围内维持的时间,例如为在10℃以上且180℃以下的温度范围内维持的时间,优选为在70℃以上且150℃以下的温度范围内维持的时间,更优选为在80℃以上且140℃以下的温度范围内维持的时间,进一步优选为在90℃以上且130℃以下的温度范围内维持的时间,进一步优选为在95℃以上且120℃以下的温度范围内维持的时间。

[0149] 工序(B-1)的处理的时间根据处理设备的规模、升降温速度的不同而发生变化,因此不能一概而论,但是,从提高木质素的回收率的观点出发,优选为0.1小时以上、更优选为0.5小时以上、进一步优选为1小时以上、进一步优选为1.5小时以上,而且,上限并无特别限定,例如为1个月以下,优选为1周以下,从木质素的回收率、循环时间的缩短及经济性的观点出发,优选为50小时以下、更优选为28小时以下、进一步优选为20小时以下、进一步优

选为15小时以下、进一步优选为10小时以下、进一步优选为8小时以下。

[0150] (工序(B-2))

[0151] 工序(B-2)中,木质素例如通过取出该处理后的水溶性成分来得到。

[0152] 该水溶性成分例如可以通过分离碱处理生物质的液体部分来取出。该水溶性成分优选在上述分离的基础上将分离后的碱处理生物质的固体部中存在的木质素用水清洗、并使其溶解于水中来提取、取出。进而,还可以从所得的水溶性成分中利用透析膜等除去碱性化合物。

[0153] (工序(B-3))

[0154] 在方法B中,可以具有从上述(B-2)所得的木质素中取出低分子量的木质素的工序(B-3)。作为取出低分子量体的木质素的方法,可列举例如溶剂分级、基于超滤膜、反渗透膜等的膜分离等。

[0155] 作为溶剂分级的工序(B-3)的例子,可列举在包含选自水及对于20°C的水的溶解度为80g/L以上的有机溶剂的至少1种的溶剂中从工序(B-2)所得的木质素提取木质素的工序。通过进行该工序(B-3),可以调整所得的木质素的重均分子量,得到低分子量的木质素。

[0156] 该工序的有机溶剂、该溶剂的组成比可例示出与上述工序(A-2)所示的情况同样的例子。该工序(B-3)可以重复进行。

[0157] 本发明中使用的木质素可以作为含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂来使用。即,通过在含有二氧化硅等无机填充剂的橡胶组合物中添加本发明的木质素,从而可以提高耐摩耗性。

[0158] 本发明的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂除上述的木质素外还可以包含公知的橡胶组合物用添加剂。另外,木质素根据需要利用油、酯化合物或不阻碍木质素效果的有机化合物等进行稀释后再使用。

[0159] 从适合得到本发明效果的观点出发,本发明的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂中的木质素的含量优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上,而且为100质量%以下。

[0160] [橡胶组合物]

[0161] 本发明的橡胶组合物含有上述本发明的木质素、橡胶及无机填充剂。

[0162] 从提高耐摩耗性的观点出发,本发明的木质素的含量相对于橡胶100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为0.75质量份以上、进一步优选为1质量份以上、进一步优选为1.5质量份以上、进一步优选为2.5质量份以上、3质量份以上,而且,优选为30质量份以下、更优选为25质量份以下、进一步优选为18质量份以下、进一步优选为10质量份以下。

[0163] (橡胶)

[0164] 从使提高耐摩耗性的效果更显著的观点出发,橡胶优选为选自天然橡胶及二烯系合成橡胶中的至少1种。

[0165] 作为二烯系合成橡胶,可列举例如聚异戊二烯合成橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)等。天然橡胶或二烯系合成橡胶可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0166] 橡胶的含量在橡胶组合物中优选为20质量%以上、更优选为25质量%以上、进一

步优选为30质量%以上、进一步优选为44质量%以上、进一步优选为50质量%以上，而且，优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。

[0167] [无机填充剂]

[0168] 作为无机填充剂，可列举选自二氧化硅、氢氧化铝、粘土、滑石、碳酸钙、沸石中的至少1种以上，从良好地保持湿附着(日文原文：ウェットグリップ)性、橡胶物性的观点出发，优选为选自二氧化硅及氢氧化铝中的至少1种以上，更优选为二氧化硅。

[0169] 橡胶组合物通过含有二氧化硅，可以显示优异的储能模量及tanδ。另外，通过含有二氧化硅，可以提高省燃耗性能。

[0170] 二氧化硅并非只表示狭义的二氧化硅，而且是指硅酸系填充剂。

[0171] 二氧化硅优选为选自无水硅酸、含水硅酸及硅酸盐中的至少1种。

[0172] 作为硅酸盐，可列举硅酸钙、硅酸铝等。

[0173] 橡胶组合物中的无机填充剂的含量相对于橡胶100质量份优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上、进一步优选为50质量份以上，而且，优选为140质量份以下、更优选为90质量份以下、进一步优选为70质量份以下。

[0174] 从耐摩耗性改善效果的观点出发，橡胶组合物中的木质素的含量相对于无机填充剂100质量份优选为1质量份以上、更优选为1.5质量份以上、进一步优选为2质量份以上、进一步优选为5质量份以上，而且，优选为55质量份以下、优选为46质量份以下、更优选为33质量份以下、进一步优选为19质量份以下、进一步优选为17质量份以下。

[0175] 作为其他的填充剂，可列举炭黑等。炭黑只要是提高力学的性能且改善加工性等的炭黑，则可以使用适当选择了I₂吸附量、CTAB比表面积、N₂吸附量、DBP吸附量等的范围的公知炭黑。作为炭黑的种类，例如可以对SAF, ISAF, HAF等公知的炭黑进行适当选择后再使用。

[0176] [硅烷偶联剂]

[0177] 本发明的橡胶组合物优选进一步配合硅烷偶联剂。

[0178] 硅烷偶联剂可以使用来自现有公知的硅烷偶联剂中的任意硅烷偶联剂，其中，优选为选自下述通式(4a)所示的化合物、通式(4b)所示的化合物、通式(4c)所示的化合物及通式(4d)所示的化合物中的至少1种。

[0179] A_aB_{3-B}Si-X-S_b-X-SiA_aB_{3-a} (4a)

[0180] (式中，A表示碳数1以上且3以下的烷氧基或氯原子，B表示碳数1以上且3以下的烷基，X表示碳数1以上且9以下的亚烷基、亚烯基或碳数7以上且15以下的亚芳基，a有时也具有按照1以上且3以下的整数的分布，b有时也具有按照1以上且6以下的整数的分布。其中，在a为1时，2个B可以相同或不同，在a为2或3时，2个或3个A可以相同或不同。)

[0181] A_aB_{3-a}Si-X-Y (4b)

[0182] (式中，A、B、X、a与上述同样，Y表示巯基、乙烯基、氨基、环氧丙氧基或环氧基。)

[0183] A_aB_{3-a}Si-X-S_b-Z (4c)

[0184] (式中，A、B、X、a、b与上述同样，Z表示苯并噻唑基、N,N—二甲硫基氨基甲酰基、甲基丙烯酰基或碳数1以上且15以下的饱和或不饱和的烃基。)

[0185] A_cB_dD_eSi-X-S-CO-X¹ (4d)

[0186] (式中，A、B、X与上述同样，X¹表示碳数1以上且20以下的饱和或不饱和烷基、或者

碳数6以上且15以下的亚芳基。D为A、B、或 $-[O(XO)_n]_{0.5}$ 基，n有时具有按照1以上且4以下的整数的分布，X与上述同样。另外，c、d及e为满足 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 2$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 且 $c+d+2e=3$ 的关系的数值。)

[0187] 作为通式(4a)所示的硅烷偶联剂，可列举双(3—三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、双(3—三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、双(3—甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、双(3—三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫醚、双(3—三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、双(3—三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、双(3—三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫醚等。

[0188] 作为通式(4b)所示的硅烷偶联剂，可列举3—巯基丙基三甲氧基硅烷、3—巯基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3—氨基丙基三乙氧基硅烷、3—氨基丙基三甲氧基硅烷、3—巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3—环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0189] 作为通式(4c)所示的硅烷偶联剂，可列举3—三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N—二甲基氨甲酰基四硫醚、3—三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3—三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰基单硫醚、3—三乙氧基甲硅烷基丙基正辛基二硫醚等。

[0190] 作为通式(4d)所示的硅烷偶联剂，可列举3—辛酰基硫基丙基三乙氧基硅烷等。

[0191] 硅烷偶联剂可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0192] 硅烷偶联剂的量相对于无机填充剂的量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上，而且，优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下。

[0193] 在橡胶组合物中可以在不损害本发明目的的范围内根据需要含有在通常橡胶工业界中使用的各种配合剂、例如硫化剂、硫化促进剂、抗老化剂、防焦剂、软化剂、锌华、硬脂酸等。

[0194] 本发明中的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂、二氧化硅等无机填充剂、其他填充剂、硅烷偶联剂及各种配合剂在橡胶组合物中的添加方法并无特别限定，可以使用通常的混炼机例如班伯里混合机、轧辊、强力混合机等添加混合到橡胶中。

[0195] 这样得到的本发明的橡胶组合物可以作为轮胎的构件来使用，作为构件而尤其适合用于胎面、胎面底层。

[0196] 充气轮胎使用本发明的橡胶组合物并利用通常的方法来制造。即，根据需要在如上述那样含有各种药品的本发明的橡胶组合物处于未硫化的阶段，例如挤出加工成胎面用构件，利用通常的方法在轮胎成形机上进行贴附成形，形成生轮胎。将该生轮胎在硫化机中进行加热加压，得到轮胎。

[0197] 更具体而言，使用混合机，以第1混炼工序、第2混炼工序的顺序进行混炼，制备未硫化橡胶组合物。在第1混炼工序中，在上述记载的天然橡胶及二烯系合成橡胶中混炼本发明中的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂、二氧化硅等的无机填充剂、脂肪酸、其他炭黑等填充剂、硅烷偶联剂等。充分混炼后，在第2混炼工序中，对硫化剂、硫化促进剂、抗老化剂、防焦剂、软化剂、锌华等进行混炼。予以说明，第1混炼工序中的橡胶组合物的混炼时的最高温度设为165℃以下，第2混炼工序中的橡胶组合物的混炼时的最高温度设为110℃以下。所得的未硫化橡胶组合物如上述所示地进行加工、成形，并加热至130℃以上且180℃以下，可以制成硫化橡胶。

[0198] 关于上述的实施方式，本发明还公开了以下的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐

摩耗性提高剂、橡胶组合物、轮胎、制造方法等。

[0199] <1>一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分。

[0200] <2>根据<1>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率优选为12质量%以上、更优选为15质量%以上、更优选为16质量%以上、更优选为17质量%以上、进一步优选为18质量%以上、进一步优选为20质量%以上、进一步优选为22质量%以上、进一步优选为25质量%以上，而且，优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0201] <3>根据<1>或<2>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，木质素的重均分子量优选为500以上、更优选为1,000以上、进一步优选为1,200以上、进一步优选为1,500以上，而且，优选为30,000以下、更优选为12,000以下、进一步优选为10,000以下、进一步优选为8,000以下、进一步优选为5,000以下、进一步优选为3,000以下、进一步优选为2,700以下、进一步优选为2,200以下。

[0202] <4>根据<1>～<3>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，木质素中的硫含量优选为1质量%以下、更优选为0.8质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下，而且，优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上。

[0203] <5>根据<1>～<4>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，上述木质素为由具有下述工序(A-1)～(A-3)的方法得到的木质素。

[0204] 工序(A-1)：将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序

[0205] 工序(A-2)：将工序(A-1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序

[0206] 工序(A-3)：将工序(A-2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分，得到木质素的工序

[0207] <6>根据<5>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，酶优选为选自纤维素酶及半纤维素酶中的1种以上，更优选为选自纤维二糖水解酶、 β -糖昔酶、内切葡聚糖酶及半纤维素酶中的1种以上，进一步优选为选自纤维二糖水解酶及内切葡聚糖酶中的1种以上。

[0208] <7>根据<5>或<6>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其以相对于0.5% (w/v)以上且20% (w/v)以下的基质悬浮液为0.001% (w/v)以上且15% (w/v)以下的方式添加上述酶。

[0209] <8>根据<5>～<7>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，工序(A-1)在pH2以上且10以下的缓冲液中进行。

[0210] <9>根据<8>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，缓冲液优选为pH3以上、更优选为pH4以上，而且，优选为pH7以下、更优选为pH6以下。

[0211] <10>根据<5>～<9>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂，其中，工序(A-1)在反应温度10℃以上且90℃以下的条件下进行。

[0212] <11>根据<10>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,反应温度优选为20℃以上、更优选为40℃以上,而且,优选为70℃以下、更优选为60℃以下。

[0213] <12>根据<5>~<11>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-1)通过以反应时间30分钟以上且5天以下使其反应来进行。

[0214] <13>根据<5>~<12>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中使用的有机溶剂对于20℃的水的溶解度优选为90g/L以上、优选为100g/L以上、更优选为120g/L以上。

[0215] <14>根据<5>~<13>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中使用的有机溶剂的SP值优选为8以上、更优选为9以上,而且,优选为23以下、更优选为16以下、进一步优选为13以下。

[0216] <15>根据<5>~<14>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中使用的有机溶剂优选为选自乙醇、异丙醇、2—丁醇、乙腈、二噁烷、丙酮及甲乙酮中的1种以上,更优选为选自乙醇、异丙醇、2—丁醇及丙酮中的1种以上,进一步优选为丙酮。

[0217] <16>根据<5>~<15>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)的溶剂中的有机溶剂与水的比率(有机溶剂/水)(质量比)优选为90/10~0/100、更优选为90/10~0.01/99.99、进一步优选为70/30~10/90、进一步优选为60/40~40/60。

[0218] <17>根据<5>~<16>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,在工序(A-2)中优选还使用酸或碱,更优选还使用酸。

[0219] <18>根据<5>~<17>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,酸或碱的含量相对于工序(A-2)的溶剂优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上,而且,优选为1.0质量%以下、更优选为0.5质量%以下。

[0220] <19>根据<5>~<18>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)的溶剂的使用量相对于糖化残渣的固体成分优选为2质量倍以上、更优选为5质量倍以上、进一步优选为10质量倍以上、进一步优选为15质量倍以上,而且,优选为40质量倍以下、更优选为30质量倍以下。

[0221] <20>根据<5>~<19>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)的溶剂中的有机溶剂的含量优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上,而且,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。

[0222] <21>根据<5>~<20>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中的加热处理温度优选为80℃以上、更优选为100℃以上、进一步优选为120℃以上、进一步优选为150℃以上,而且,优选为280℃以下、更优选为250℃以下、进一步优选为220℃以下、进一步优选为200℃以下。

[0223] <22>根据<5>~<21>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中的加热处理时的压力优选为0.1MPa以上、更优选为0.5MPa以上,而且,优选为15MPa以下、更优选为10MPa以下、进一步优选为5MPa以下、进一步优选为

3MPa以下。

[0224] <23>根据<5>～<22>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(A-2)中的加热处理的时间优选为1分钟以上、更优选为2分钟以上、进一步优选为10分钟以上,而且,优选为5小时以下、更优选为3小时以下、进一步优选为2小时以下、进一步优选为1小时以下。

[0225] <24>根据<5>～<23>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,上述木质素为由还具有下述工序(A-4)的方法得到的木质素。

[0226] 工序(A-4):从上述(A-3)所得的木质素中取出低分子量的木质素的工序

[0227] <25>根据<1>～<4>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,上述木质素为由具有下述工序(B-1)及(B-2)的方法得到的木质素。

[0228] 工序(B-1):在H-因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序

[0229] 工序(B-2):由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序

[0230] <26>根据<25>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,碱性化合物优选为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,更优选为碱金属氢氧化物,进一步优选为氢氧化钠或氢氧化钾,优选为氢氧化钠。

[0231] <27>根据<25>或<26>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(B-1)的碱性化合物的量相对于植物系生物质的固体成分100质量份优选为70质量份以下、更优选为60质量份以下、进一步优选为55质量份以下、进一步优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、进一步优选为20质量份以下,而且,优选为8质量份以上、更优选为10质量份以上。

[0232] <28>根据<25>～<27>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(B-1)的水的量相对于植物系生物质的固体成分100质量份优选为10质量份以上、更优选为150质量份以上、进一步优选为250质量份以上、进一步优选为350质量份以上、进一步优选为450质量份以上、进一步优选为550质量份以上、进一步优选为650质量份以上、进一步优选为750质量份以上,而且,优选为8,000质量份以下、更优选为5,000质量份以下、进一步优选为3,500质量份以下、进一步优选为2,500质量份以下、进一步优选为1,500质量份以下。

[0233] <29>根据<25>～<28>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,工序(B-1)的处理中的H-因子优选为0.01以上、更优选为0.1以上、进一步优选为1以上、进一步优选为2以上、进一步优选为3以上,而且,优选为3,000以下、更优选为1,500以下、优选为1,200以下、更优选为1,000以下、进一步优选为400以下、进一步优选为300以下、进一步优选为100以下、进一步优选为50以下、进一步优选为30以下。

[0234] <30>根据<29>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,H-因子由下述式(2)来表示。

$$[0235] HF = \int_0^t \exp(43.2 - 16115/T) dt \quad (2)$$

- [0236] (其中, t为时间(h)、T为绝对温度(K)、积分范围为0~t)
- [0237] <31>根据<25>~<30>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,上述木质素为由还具有下述工序(B-3)的方法得到的木质素。
- [0238] 工序(B-3):从上述(B-2)所得的木质素取出低分子量的木质素的工序
- [0239] <32>根据<5>~<31>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,植物系生物质优选为草本系生物质。
- [0240] <33>根据<32>所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,植物系生物质优选为禾本科的植物原料,更优选为糖甘蔗渣、玉米棒子或稻草,进一步优选为糖甘蔗渣。
- [0241] <34>根据<1>~<33>中任一项所述的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂,其中,木质素的含量优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上。
- [0242] <35>一种橡胶组合物,其含有基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素、橡胶及无机填充剂。
- [0243] <36>根据<35>所述的橡胶组合物,其中,木质素的含量相对于橡胶100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为0.75质量份以上、进一步优选为1质量份以上、进一步优选为1.5质量份以上、进一步优选为2.75质量份以上、3质量份以上,而且,优选为30质量份以下、更优选为25质量份以下、进一步优选为18质量份以下、进一步优选为10质量份以下。
- [0244] <37>根据<35>或<36>所述的橡胶组合物,其中,橡胶的含量在橡胶组合物中优选为20质量%以上、更优选为25质量%以上、进一步优选为30质量%以上、进一步优选为44质量%以上、进一步优选为50质量%以上,而且,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。
- [0245] <38>根据<35>~<37>中任一项所述的橡胶组合物,其中,无机填充剂为选自二氧化硅、氢氧化铝、粘土、滑石、碳酸钙及沸石中的至少1种,优选为选自二氧化硅及氢氧化铝中的至少1种,更优选为二氧化硅。
- [0246] <39>根据<35>~<38>中任一项所述的橡胶组合物,其中,橡胶组合物中的无机填充剂的含量相对于橡胶100质量份优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上,而且,优选为140质量份以下、更优选为90质量份以下、进一步优选为70质量份以下。
- [0247] <40>根据<35>~<39>中任一项所述的橡胶组合物,其中,橡胶组合物中的木质素的含量相对于无机填充剂100质量份优选为1质量份以上、更优选为1.5质量份以上、进一步优选为2质量份以上、进一步优选为5质量份以上,而且,优选为55质量份以下、优选为46质量份以下、更优选为33质量份以下、进一步优选为19质量份以下、进一步优选为17质量份以下。
- [0248] <41>根据<35>~<40>中任一项所述的橡胶组合物,其还配合有硅烷偶联剂。
- [0249] <42>根据<41>所述的橡胶组合物,其中,硅烷偶联剂的量相对于无机填充剂的量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上,而且,优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下。

- [0250] <43>一种轮胎,其使用<36>~<42>中任一项所述的橡胶组合物。
- [0251] <44>一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法,其中,所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分,该制造方法具有下述工序(A-1)~(A-3)。
- [0252] 工序(A-1):将植物系生物质利用酶进行糖化处理而得到糖化残渣的工序
- [0253] 工序(A-2):将工序(A-1)中所得的糖化残渣在包含选自水以及对于20℃的水的溶解度为90g/L以上的有机溶剂中的至少1种的溶剂中进行加热处理而得到含有木质素的加热处理液的工序
- [0254] 工序(A-3):将工序(A-2)中所得的加热处理液进行固液分离而除去不溶成分,得到木质素的工序
- [0255] <45>一种含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂的制造方法,其中,所述含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂以基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素作为有效成分,该制造方法具有下述工序(B-1)及(B-2)。
- [0256] 工序(B-1):在H-因子为3,000以下的条件下将植物系生物质利用相对于该植物系生物质的固体成分100质量份为8质量份以上且70质量份以下的碱性化合物以及10质量份以上且10,000质量份以下的水进行处理的工序
- [0257] 工序(B-2):由经过所述工序(B-1)的植物系生物质得到作为水溶性成分的木质素的工序
- [0258] <46>基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素的用于提高含有无机填充剂的橡胶组合物的耐摩耗性的用途。
- [0259] <47>基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素的用于制造具有耐摩耗性提高效果的含有无机填充剂的橡胶组合物的用途。
- [0260] <48>一种提高橡胶组合物的耐摩耗性的方法,其是将橡胶、无机填充剂和基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12质量%以上的木质素混合的方法。
- [0261] 实施例
- [0262] 以下,在实施例、比较例中,各物性的测定、评价利用以下的方法来进行。
- [0263] <木质素的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率>
- [0264] 木质素或试剂的木质素改性度使用参考资料(“木质素化学研究法”、UNI出版株式会社、1994年发行)记载的碱性硝基苯氧化法以醛收率为指标进行了评价。具体利用下述的方法进行了测定。
- [0265] 称重含木质素的试样50mg。将含木质素的试样、2M氢氧化钠水溶液7mL、硝基苯0.4mL加入到20mL的管形瓶中,边以900rpm搅拌边在170℃下加热2.5小时。反应结束后进行冷却,用10mL的二乙基醚提取3次,除去硝基苯还原物和其余的硝基苯。在残留的水层侧中加入浓盐酸,调整为pH1,再用10mL的二乙基醚提取3次。将该二乙基醚提取液在减压下蒸馏除去,得到氧化混合物。将该混合物用二氯甲烷20mL定容(mess up)。将该溶液中的2mL用Millipore HVHP膜(日本Millipore株式会社制、孔径0.45μm)进行过滤,供于气相色谱(GC)。
- [0266] 气相色谱的条件:使用安装有Agilent J&W GC柱DB-5(Agilent Technology株式会社制)的GC装置(Agilent Technology株式会社制)。含木质素的试样量为1.0μL、氦流速

为10mL/分钟、抽入口温度200℃、分流比10:1。关于温度条件,在60℃保持1分钟后,以5℃/分钟升温60~250℃,在250℃保持10分钟。关于定量,使用香草醛、丁香醛、对羟基苯甲醛的试剂,以相对于浓度的峰面积制作校准曲线,求出样品中的各醛收量。

[0267] 按照下式计算醛收率(质量%),作为木质素改性度的指标。醛收率越高,则表示为越低改性的木质素。

[0268] 醛收率(质量%)=(将香草醛、丁香醛、对羟基苯甲醛的醛量合计的醛收量/投入含木质素的试样中的木质素质量)×100

[0269] <含木质素的试样中的木质素含有率(质量%)及木质素质量(g)的计算>

[0270] 含木质素的试样中的木质素含有率及木质素质量根据下述式来计算。

[0271] 木质素含有率(质量%)=(酸不溶性木质素含有率(质量%)+酸可溶性木质素含有率(质量%))

[0272] 木质素质量(g)=(酸不溶性木质素含有率(质量%)+酸可溶性木质素含有率(质量%))×含木质素的试样采集量(干基准)(g)/100

[0273] 在此,酸不溶性木质素含有率及酸可溶性木质素含有率根据以下所示的方法来计算。

[0274] (酸不溶性木质素含有率的计算)

[0275] 酸不溶性木质素含有率,按照下述式,通过减去粗酸不溶性木质素中的灰分率来计算。

[0276] 酸不溶性木质素含有率(质量%)=粗酸不溶性木质素含有率(质量%)×(100—灰分率(质量%))/100

[0277] (粗酸不溶性木质素含有率的计算)

[0278] 将粉碎的含木质素的试样在60℃进行真空干燥。将该干燥的含木质素的试样300mg加入管形瓶中,加入72质量%硫酸3mL,在30℃的水浴中适当搅拌1小时。之后,加入水84mL,移入耐压瓶,使用高压釜,在120℃进行1小时处理。之后,趁着含木质素的试样未降至70℃以下将其取出,使用预先测定为恒量的1G—3的玻璃过滤器,进行吸引过滤。将滤液(A)保存,并将附着有残渣的玻璃过滤器充分水洗后,以105℃进行干燥,测定为恒量,求出粗酸不溶性木质素的采集量(干基准)。

[0279] 粗酸不溶性木质素含有率(质量%)=(木质素残查质量(g)/含木质素试样的采集量(干基准)(g))×100

[0280] (灰分率的计算)

[0281] 将粗酸不溶性木质素移入预先测定为恒量的坩埚中,在575℃保持12小时,之后进行冷却,测定坩埚的恒量,求出灰化后试样质量,并根据下述式求出灰分率。

[0282] 灰分率(质量%)=(灰化后试样质量(g)/粗酸不溶性木质素的采集量(干基准)(g))×100

[0283] (酸可溶性木质素含有率的计算)

[0284] 酸可溶性木质素的测定利用以下的方法进行。

[0285] 将滤液(A)定容至100mL,使用UV-Vis吸光光度计,测定205nm中的吸光度。此时,以使吸光度达到0.3~0.8的方式进行适当稀释。

[0286] 酸可溶性木质素含有率(质量%)=d×v×(As-Ab)/(a×w)×100

[0287] d:稀释倍率、v:滤液定容量(L)、As:试样溶液的吸光度、Ab:空白溶液的吸光度、a:木质素的吸光系数、w:试样采集量(干基准)(g)

[0288] 木质素的吸光系数(a)使用在参考资料(“木质素化学研究法”、UNI出版株式会社发行)中以已经报道的平均值形式记载的值110L/g/cm。

[0289] <木质素中的硫含量>

[0290] 含木质素的试样中的硫含量利用下述的离子交换色谱法来计算。

[0291] (分析操作)

[0292] 在燃烧板上采集约0.02~0.05g含木质素的试样,添加氧化钨。利用自动燃烧装置AQF-100(三菱化学株式会社)进行燃烧操作,利用吸收液(900ppm过氧化氢溶液5mL)捕集硫酸根离子。将吸收液使用离子交换水定容至50mL,作为试验溶液。利用离子交换色谱法对试样溶液进行测定,由校准曲线计算检体中的硫的含量(利用硫酸根离子进行换算:0.3338)。

[0293] (燃烧装置操作条件)

[0294] 型号:自动燃烧装置AQF-100[三菱化学株式会社]

[0295] 最高燃烧温度:1000℃

[0296] 气体流量:氩/氧200mL/min

[0297] 氧400mL/min

[0298] 送水单元气体流量:氩150mL/min

[0299] (离子色谱操作条件)

[0300] 机型:ICS-1500[DIONEX Corporation]

[0301] 检测器:电导率检测器

[0302] 分离柱:IonPac AS12A[DIONEX Corporation]

[0303] 保护柱:IonPac AG12A[DIONEX Corporation]

[0304] 洗脱液:2.7mmol/L碳酸钠及

[0305] 0.3mmol/L碳酸氢钠的混合液[1:1]

[0306] 洗脱液流量:1.5mL/min

[0307] 抑制剂:AERS 500 4-mm(再循环模式)[Thermo Fisher Scientific株式会社]

[0308] <木质素的重均分子量>

[0309] 利用凝胶渗透色谱法(以下也称作“GPC”)在下述条件下测定利用本方法制造的木质素的分子量。

[0310] (GPC操作)

[0311] 注入100μL含木质素试样的溶液(1mg/mL)进行测定。试样的分子量基于预先制作的校准曲线进行计算。

[0312] (GPC条件)

[0313] 机型:HLC-8120GPC[东曹株式会社]

[0314] 检测器:RI检测器

[0315] 分离柱:TSK-GELα-M 2根[东曹株式会社]

[0316] 保护柱:TSKgel guardcolumn[东曹株式会社]

[0317] 柱温:40℃

[0318] 洗脱液:添加了60mmol/L的H₃PO₄和50mmol/L的LiBr的N,N-二甲基甲酰胺溶液

[0319] 洗脱液流量:1mL/min

[0320] 标准试样:单分散聚苯乙烯混合溶液(东曹株式会社制的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公司制(分子量 4.0×10^3 、 3.0×10^4 、 9.29×10^5))

[0321] <未硫化橡胶组合物的制作>

[0322] 在表中所示的配合组成中,将除锌华、硫化促进剂及硫磺外的成分用60mL的密闭型混合机混炼3~6分钟,在温度达到165℃时将其排出,得到橡胶组合物。在此,冷却至50℃以下后,接着在该橡胶组合物中加入锌华、硫化促进剂和硫磺,混炼3分钟,在温度达到90℃~95℃时将其排出,得到未硫化橡胶组合物。

[0323] <耐摩耗性测定用的硫化橡胶试验片的制作>

[0324] 依据JIS K6264-2,将上述得到的未硫化橡胶组合物填入厚度12.7mm、直径63.5mm的圆盘状的模具中,在160℃进行硫化处理,制作硫化橡胶试验片。

[0325] < $\tan\delta$ 测定用的硫化橡胶试验片的制作>

[0326] 将上述得到的未硫化橡胶组合物与厚度2mm、12cm见方的金属制的框体一起夹入2片SUS板之间,在160℃进行硫化处理,制作硫化橡胶试验片。

[0327] <硫化时间>

[0328] 关于上述2个试验片的硫化时间,依据JIS K6300-2的利用振动式硫化试验机的硫化试验,求出未硫化橡胶的160℃的时的硫化时间(T90),硫化以T90乘以1.5的时间来进行。

[0329] <耐摩耗性的测定>

[0330] 使用耐摩耗性测定用的硫化橡胶试验片,依据JIS K6264-2,利用Akron摩耗试验评价了耐摩耗性。摩耗试验在室温23℃下根据下述式(II)求出在载荷2750g、角度15度、8000转速下的摩耗率。另外,摩耗指数将包含除木质素以外的成分的轮胎组合物的摩耗率设为100并根据下述式(III)求得。予以说明,摩耗指数越小,表示橡胶的耐摩耗性越优异。

[0331] 摩耗率(质量%)=(试验前的试验片质量(g)-试验后的试验片质量(g))/试验前的试验片质量(g)×100(II)

[0332] 摩耗指数=摩耗率(质量%)/比较例的摩耗率(质量%)×100(III)

[0333] 予以说明,在表1中将比较例1设为100来计算,在表2中将比较例5设为100来计算,在表3中将比较例6设为100来计算。

[0334] <省燃耗性(低发热性)测定>

[0335] 省燃耗性(低发热性)使用作为粘弹性评价的指标的 $\tan\delta$ 。使用 $\tan\delta$ 测定用的硫化橡胶试验片,并且使用粘弹性测定装置(TA Instruments公司制),在50℃、10Hz、应变0.01%~10%的条件下测定了 $\tan\delta$ 。省燃耗性将包含除木质素以外的成分的轮胎组合物的 $\tan\delta$ (应变0.1的时的值)设为100并根据下述式(IV)求得。予以说明,50℃中的 $\tan\delta$ 越小,则表示橡胶的省燃耗性(低发热性)越优异。

[0336] 省燃耗性指数= $\tan\delta$ (应变0.1)/比较例的 $\tan\delta$ (应变0.1)×100(IV)

[0337] 予以说明,在表1中将比较例1设为100来计算,在表2中将比较例5设为100来计算,在表3中将比较例6设为100来计算。

[0338] 制备例1:木质素1(低改性)

[0339] (前处理)

[0340] 将作为草本系生物质的蔗渣(甘蔗的压榨渣滓、水分量7.0质量%)加入减压干燥机“VO—320”(Advantec东洋株式会社制)中,在氮气流通下的条件下减压干燥2小时,得到水分量2.0质量%、全纤维素含量71.3质量%、木质素含量22.8质量%的干燥蔗渣。

[0341] 将所得的干燥蔗渣100g和粒径0.7mm的粒状的氢氧化钠“Tosoh Pearl”(东曹株式会社制)4.4g(相对于构成全纤维素的AGU 1摩尔,相当于0.25摩尔的量)投入间歇式振动磨机“MB—1”(中央化工机株式会社制、容器总容积3.5L、作为棒,使用φ30mm、长218mm、截面形状为圆形的SUS304制棒13、棒填充率57容量%)中,粉碎处理2小时,得到粉碎蔗渣(纤维素I型结晶度14%、平均粒径56.6μm)。将所得的粉碎蔗渣100g(以除去碱性化合物后的干燥原料进行换算)用1.0M盐酸进行中和。

[0342] (工序(A—1))

[0343] 将所得的蔗渣粉碎物100g投入2.0L的100mM乙酸缓冲液(pH5.0)中,添加纤维素酶-半纤维素酶制剂“Cellic CTec 2”(Novozymes公司制)20mL,边保持在50℃,边以600rpm搅拌,进行酶糖化。24小时后使反应结束,利用离心分离而分离成上清和糖化残渣。对糖化残渣反复进行清洗、离心分离,使其冻结干燥。

[0344] (工序(A—2))

[0345] 采集所得的糖化残渣(绝对干燥质量250mg)至反应容器(容量5mL)中,添加丙酮/水(50/50,质量比)的混合溶剂4.8g、盐酸(浓度1.0M)240μL,进行密闭后,边在160℃、1.6MPa下以900rpm搅拌30分钟,边使用微波加热装置“Initiator 60”(Biotage JAPAN株式会社制)进行微波加热,得到加热处理液。

[0346] (工序(A—3))

[0347] 将工序(A—2)中所得的加热处理液利用离心分离而分离成提取液和残渣,将残渣用丙酮、水及丙酮/水混合溶剂清洗至提取液达到透明为止。收集利用离心分离及清洗得到的提取液,添加1.0M氢氧化钠240μL,进行中和后,减压蒸馏除去提取液中所含的溶剂。将所得的固体成分再次用水进行清洗,将水不溶成分在室温下减压干燥,得到木质素1。木质素1的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为20.1质量%。木质素1的重均分子量为9,300。木质素1的硫含量为0.066质量%。木质素1的木质素含有率为95质量%。

[0348] 制备例2:木质素2(低改性)

[0349] (工序(B—1))

[0350] 将以干燥质量计为30g的作为草本系生物质的蔗渣加入到玻璃瓶中,以使固体成分浓度达到10质量%的方式加入1.6质量%氢氧化钠水溶液。将玻璃瓶在高压釜(株式会社TOMY精工制、LSX—700)中以120℃加热2小时(H—因子20.3)。

[0351] (工序(B—2))

[0352] 将工序(B—1)中所得的反应物用400目的SUS网和吸滤器进行减压过滤。将残渣用90℃的离子交换水300mL进行清洗。收集滤液和清洗液,加入甲醇(和光纯药工业株式会社制特级)2.4L。将析出物进行减压过滤(东洋滤纸株式会社制滤纸No.2),从滤液减压蒸馏除去甲醇,用1.0M盐酸调节成pH4。

[0353] 对所得的悬浮液进行离心分离(日立工机株式会社制“CR20GIII”、10000rpm、20分钟)。除去上清液,加入离子交换水300mL,进行搅拌后,再次进行离心分离,并进行水洗。进

行2次水洗,将所得的沉淀物冻结干燥,得到木质素2。木质素2的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为23.3质量%。木质素2的重均分子量为7,600。木质素2的硫含量为0.11质量%。木质素2的木质素含有率为99质量%。

[0354] 制备例3:高改性木质素

[0355] 在制备例2的工序1中,代替玻璃瓶而使用高压用反应分解容器“HU50”(三爱科学株式会社制),使用减压干燥器,将加热温度设为170℃,将加热时间设为6小时(H—因子5,800),除此以外,在与制备例2同样的条件下得到高改性木质素。高改性木质素的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为8.7质量%。高改性木质素的重均分子量为7,100。高改性木质素的硫含量为0.10质量%。高改性木质素的木质素含有率为90质量%。

[0356] 制备例4:木质素3(低改性)

[0357] 在1000mL的三角烧瓶中量取制备例1所得的木质素10g,加入乙酸乙酯100mL,搅拌3小时,进行溶剂萃取。之后,使用滤纸“滤纸No.2”(东洋滤纸株式会社制)进行固液分离。从滤液减压蒸馏除去乙酸乙酯,得到3g木质素3。木质素3的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为20.4质量%。木质素3的重均分子量为1,300。木质素3的硫含量为0.028质量%。木质素3的木质素含有率为95质量%。

[0358] 制备例5:木质素4(低改性)

[0359] 在1000mL的三角烧瓶中量取制备例2所得的木质素10g,加入甲醇/水(50/50,质量比)的混合溶剂,搅拌3小时,进行溶剂萃取。之后,使用滤纸“滤纸No.2”(东洋滤纸株式会社制)进行固液分离。从滤液减压蒸馏除去甲醇及水,得到1g木质素4。木质素4的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为19.8质量%。木质素4的重均分子量为2,000。木质素4的硫含量为0.14质量%。木质素4的木质素含有率为98质量%。

[0360] 制备例6:木质素5(低改性)

[0361] (工序(B-1))

[0362] 将以干燥质量计为30g的作为草本系生物质的蔗渣加入到玻璃瓶中,以使固体成分浓度达到10质量%的方式加入1.6质量%氢氧化钠水溶液。将玻璃瓶在恒温槽中以95℃加热6小时(H—因子3.5)。

[0363] (工序(B-2))

[0364] 将工序(B-1)中所得的反应物用400目的SUS网和吸滤器进行减压过滤。将残渣用90℃的离子交换水300mL进行清洗。收集滤液和清洗液,加入甲醇(和光纯药工业株式会社制特级)2.4L。将析出物进行减压过滤(东洋滤纸株式会社制滤纸No.2),从滤液减压蒸馏除去甲醇,用1.0M盐酸调节成pH4。

[0365] 对所得的悬浮液进行离心分离(日立工机株式会社制“CR20GIII”、10000rpm、20分钟)。除去上清液,加入离子交换水300mL,进行搅拌后,再次进行离心分离,并进行水洗。进行2次水洗,将所得的沉淀物冻结干燥。

[0366] (工序(B-3))

[0367] 在所得的木质素中加入1000质量%的甲醇/水(50/50,质量比)的混合溶剂,搅拌3小时,进行溶剂萃取。之后,使用滤纸“滤纸No.2”(东洋滤纸株式会社制)进行固液分离。从滤液减压蒸馏除去甲醇及水,得到木质素5。木质素5的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为27.4质量%。木质素5的重均分子量为2,200。木质素5的硫含量为0.13质量%。木质素5的

木质素含有率为81质量%。

[0368] 制备例7:木质素6(低改性)

[0369] 在制备例6的工序(B-3)中,提取溶剂使用丙酮来代替甲醇/水(50/50,质量比)的混合溶剂,除此以外,在与制备例6同样的条件下得到木质素7。木质素7的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为27.3质量%。木质素6的重均分子量为1,700。木质素6的硫含量为0.085质量%。木质素6的木质素含有率为95质量%。

[0370] 制备例8:木质素7(低改性)

[0371] (工序(B-1))

[0372] 将以干燥质量计为30g的作为草本系生物质的蔗渣加入到玻璃瓶中,以使固体成分浓度达到10质量%的方式加入1.6质量%氢氧化钠水溶液。将玻璃瓶在高压釜(株式会社TOMY精工制、LSX-700)中以120℃加热24小时(H-因子216)。

[0373] (工序(B-2))

[0374] 将工序(B-1)中所得的反应物用400目的SUS网和吸滤器进行减压过滤。将残渣用90℃的离子交换水300mL进行清洗。将滤液用1.0M盐酸调节成pH4。

[0375] 对所得的悬浮液进行离心分离(日立工机株式会社制“CR20GIII”、10000rpm、20分钟)。除去上清液,加入离子交换水300mL,进行搅拌后,再次进行离心分离,并进行水洗。进行2次水洗,将所得的沉淀物冻结干燥。

[0376] (工序(B-3))

[0377] 在所得的木质素中加入1000质量%的丙酮,搅拌3小时,进行溶剂萃取。之后,使用滤纸“滤纸No.2”(东洋滤纸株式会社制)进行固液分离。从滤液减压蒸馏除去丙酮,得到木质素7。木质素7的基于碱性硝基苯氧化得到的醛收率为12.6质量%。木质素7的重均分子量为2,600。木质素7的硫含量为0.065质量%。木质素7的木质素含有率为93质量%。

[0378] 实施例1~10及比较例1~6

[0379] 制作按照表1~3所示的配合组成得到的试验片,并对其物性进行了评价。结果如表1~3所示。

[0380] [表1]

表1	S-SBR※1	实验例1		实验例2		实验例3		实验例4		实验例5		实验例6		实验例7		比较例1		比较例2		比较例3		比较例4	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	木质素1※2	10																					
	木质素2※3		10																				
	木质素3※4			10																			
	木质素4※5				10																		
	木质素5※6					10																	
	木质素6※7						10																
	木质素7※8							10															
	高改性木质素※9																						
	市售高改性木质素1※10																						
	市售高改性木质素2※11																						
	炭黑※12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	二氧化硅※13	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
	娃哈哈聚丙烯酸钾※14	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	
	硬脂酸※15	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	油																						
	锌华※16	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	硫化促进剂D※17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	硫化促进剂DM※18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	硫化促进剂NS※19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硫磺※20	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	木质素种类	木质素1 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素2 (低改性) (聚苯乙烯)	木质素3 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素4 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素5 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素6 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素7 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素8 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素9 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素10 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素11 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素12 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素13 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素14 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素15 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素16 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素17 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素18 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素19 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素20 (低改性) (聚丙烯酸钾)	木质素21 (低改性) (聚丙烯酸钾)	
木质素	木质素含羟基(质量%)	95	99	95	98	81	95	98	95	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	醉收率(质量%)	20.1	23.3	20.4	19.8	27.4	27.3	19.8	—	—	8.7	5.5	11										
	重均分子量 (聚苯乙烯)	9300	7600	1300	2000	2200	1700	2000	—	—	7100	14400	>52000										
	木质素的纯含量(质量%)	0.066	0.11	0.028	0.14	0.13	0.085	0.14	—	—	0.10	4.5	6.0										
	合计量	184.5	184.5	184.5	184.5	184.5	184.5	184.5	177.5	174.5	184.50	184.50	184.50										
组成	橡胶含量(质量%)	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	56.3	57.3	54.2	54.2	54.2										
	无机填充剂(二氧化硅)/橡胶质量比	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55									
	木质素/橡胶比	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095									
	木质素/二氧化硅比	0.173	0.180	0.173	0.178	0.147	0.173	0.147	0.173	0.173	0.053	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
评价	耐磨耗性	83	95	95	86	88	85	82	100	117	124	107	107	107									
	$\tan \delta$ (应变0.1%)	106	91	90	90	93	87	105	100	80	97	98	98	98									

[0381]

[0382] [表2]

[0383] 表2

		实施例 8	实施例 9	比较例 5
橡胶组合物 (质量份)	S-SBR※1	100	100	100
	木质素 1※2			
	木质素 2※3			
	木质素 3※4			
	木质素 4※5			
	木质素 5※6			
	木质素 6※7	2.75		
	木质素 7※8		2.75	
	高改性木质素※9			
	市售高改性木质素 1※10			
	市售高改性木质素 2※11			
	炭黑※12			
	二氧化硅※13	55	55	55
	硅烷偶联剂※14	5.5	5.5	5.5
	硬脂酸※15	2	2	2
	油			
	锌华※16	2.5	2.5	2.5
	硫化促进剂 D※17	1.4	1.4	1.4
	硫化促进剂 DM※18	2	2	2
	硫化促进剂 NS※19	0.7	0.7	0.7
	硫磺※20	1.5	1.5	1.5
木质素	木质素种类	木质素 6 (低改性)	木质素 7 (低改性)	无
	木质素含有率(质量%)	95	93	-
	醛收率(质量%)	27.3	12.6	-
	重均分子量 (聚苯乙烯换算)	1700	2600	-
	木质素的硫含量(质量%)	0.085	0.065	-
组成	合计量	177.25	177.25	170.6
	橡胶含量(质量%)	56.0	56.0	58.6
	无机填充剂(二氧化硅) / 橡胶比	0.550	0.550	0.550
	木质素 / 橡胶比	0.026	0.026	-
	木质素 / 二氧化硅比	0.048	0.047	-
评价	耐磨耗性	87	86	100
	$\tan \delta$ (应变 0.1%)	96	97	100

[0385] [表3]

[0386] 表3

		实施例 10	比较例 6
橡胶组合物 (质量份)	S-SBR※1	100	100
	木质素 1※2		
	木质素 2※3		
	木质素 3※4		
	木质素 4※5		
	木质素 5※6		
	木质素 6※7	3.25	
	木质素 7※8		
	高改性木质素 ※9		
	市售高改性木质素 1※10		
	市售高改性木质素 2※11		
	炭黑 ※12	5	5
	二氧化硅 ※13	65	65
	硅烷偶联剂 ※14	6.5	6.5
	硬脂酸 ※15	2	2
	油	10	10
	锌华 ※16	2.5	2.5
	硫化促进剂 D※17	1.4	1.4
	硫化促进剂 DM※18	2	2
	硫化促进剂 NS※19	0.7	0.7
	硫磺※20	1.5	1.5
木质素	木质素种类	木质素 6 (低改性)	无
	木质素含有率 (质量 %)	95	-
	醛收率 (质量 %)	27.3	-
	重均分子量 (聚苯乙烯换算)	1700	-
	木质素的硫含量 (质量 %)	0.085	-
组成	合计量	177.75	196.6
	橡胶含量 (质量 %)	56.0	50.9
	无机填充剂 (二氧化硅) / 橡胶比	0.650	0.650
	木质素 / 橡胶比	0.031	-
	木质素 / 二氧化硅比	0.048	-
评价	耐磨耗性	90	100
	$\tan \delta$ (应变 0.1%)	91	100

[0387]

[0388] 予以说明, 表中所示的各成分的详细情况如以下所示。

- [0389] *1: 溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶、日本ZEON株式会社制“Nipol (注册商标) NS210”
- [0390] *2: 制备例1中所得的木质素1
- [0391] *3: 制备例2中所得的木质素2
- [0392] *4: 制备例4中所得的木质素3
- [0393] *5: 制备例5中所得的木质素4
- [0394] *6: 制备例6中所得的木质素5
- [0395] *7: 制备例7中所得的木质素6
- [0396] *8: 调整例8中所得的木质素7
- [0397] *9: 制备例3中所得的高改性木质素
- [0398] *10: 木质素(脱碱)、东京化成工业株式会社制“L0045”
- [0399] *11: 木质素磺酸钠、Aldrich公司制“471038—100G”
- [0400] *12: 东海碳素株式会社制“SEAST 3”

- [0401] *13:沉淀法二氧化硅(白炭)、东曹-二氧化硅株式会社制“Nipsil AQ”
- [0402] *14:双(3—三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、Degussa公司制“Si69”
- [0403] *15:花王株式会社制“LUNAC S-70V”
- [0404] *16:和光纯药工业株式会社制“氧化锌和光一级”
- [0405] *17:胍系硫化促进剂1,3—二苯基胍(DPG)、大内新兴化学工业株式会社制“Nocceler D”
- [0406] *18:噻唑系硫化促进剂二—2—苯并噻唑基二硫醚(MBTS)、大内新兴化学工业株式会社制“Nocceler DM”
- [0407] *19:次磺酰胺系硫化促进剂N—叔丁基—2—苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)三新化学工业株式会社制“Sanceler NS”
- [0408] *20:和光纯药工业株式会社制“硫、粉末化学用”
- [0409] 产业上的可利用性
- [0410] 根据本发明,能够提供可以对含有无机填充剂的橡胶组合物赋予高耐摩耗性的含有无机填充剂的橡胶组合物用耐摩耗性提高剂。