(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
2018年1月18日(18.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/012507 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/025303

(22) 国際出願日： 2017年7月11日(11.07.2017)

(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 2016-136722 2016年7月11日(11.07.2016) JP

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

(72) 発明者: 安川 雄介 (**YASUKAWA, Yusuke**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小野 新次郎，外 (**ONO, Shinjiro** et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 新大手町ビル２０６区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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)）

WO 2018/012507 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MASTER BATCH

(54) 発明の名称： マスターバッチの製造方法

(57) **Abstract:** A method for producing a master batch is provided which includes: a step (a) in which a rubber component and cellulose fibres are mixed to obtain a mixture; and a step (b) in which the mixture is heated at 100-300°C for 5-600 minutes. The master batch provides a rubber composition exhibiting excellent mechanical characteristics.

(57) 要約：（ａ）ゴム成分とセルロース系繊維を混合して混合物を得る工程、および（ｂ）前記混合物を、１００～３００℃で５～６００分加熱する工程、を含む、マスターバッチの製造方法を提供する。当該マスターバッチは、優れた機械的特性を有するゴム組成物を与える。

明　細　書

発明の名称 ： マスターバッチの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム成分およびセルロース系繊維を含有するマスターバッチの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ゴムとセルロース系繊維を含むゴム組成物は優れた機械強度を有することが知られている。例えば、特許文献１には平均繊維径が０．５μｍ未満のセルロース短繊維とゴムラテックスとを撹拌混合して得られるゴム／短繊維のマスターバッチが記載されている。当該文献によれば、平均繊維径が０．５μｍ未満の短繊維を水中でフィブリル化させた分散液とゴムラテックスと混合して乾燥させることにより短繊維をゴム中に均一に分散させたゴム／短繊維のマスターバッチからゴム補強性と耐疲労性のバランスに優れるゴム組成物を製造できるとされる。しかしながら、一般にゴムとセルロース系繊維とは相溶性が低いため十分なゴム組成物の強度が得られていなかった。そこで、相溶性を向上させるためにカップリング剤を使用することやセルロース繊維に長鎖アルキル基を導入することなどが検討されている（例えば特許文献２、３）。しかし、これらに使用する試薬は高価であるという問題がある。さらに前記方法は反応率が低く、十分な強度改善効果が得られないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００６－２０６８６４号公報

特許文献2：特開２００９－１９１１９８号公報

特許文献3：特開２０１４－１２５６０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は優れた機械的特性を有するゴム組成物を与える、ゴム成分とセルロース系繊維を含むマスターバッチ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

[0005] 発明者は、ゴム成分とセルロース系繊維の混合物を加熱することで両者の相溶性を向上できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、以下の本発明により前記課題は解決される。

（１）（ａ）ゴム成分とセルロース系繊維含む混合物を得る工程、および

（ｂ）前記混合物を、１００～３００℃で５～６００分加熱する工程、を含む、

マスターバッチの製造方法。

（２）前記工程（ａ）を、前記ゴム成分の分散液または溶液、あるいは前記セルロース系繊維の分散液を用いて実施し、

前記工程（ｂ）の前に、当該分散媒または溶媒を除去する工程をさらに含む、（１）に記載の製造方法。

（３）前記セルロース系繊維が、化学変性されたセルロース系繊維である、（１）または（２）に記載の製造方法。

（４）前記セルロース系繊維の長さ加重平均繊維長が５０～２０００ｎｍ、長さ加重平均繊維径が２～５００ｎｍである、（１）～（３）のいずれかに記載の製造方法。

（５）前記ゴム成分が、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）ポリマー、天然ゴム（ＮＲ）ポリマー、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）ポリマー、またはクロロプレンゴム（ＣＲ）ポリマーを含む、（１）～（４）のいずれかに記載の製造方法。

（６）前記（１）～（５）に記載の方法でマスターバッチを調製する工程、および

当該マスターバッチに架橋剤を混合する工程を含む、未架橋ゴム組成物の製造方法。

（７）前記（６）に記載の未架橋ゴム組成物を架橋する工程を含む、ゴム組

成物の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明により、優れた機械的特性を有するゴム組成物を与える、ゴム成分とセルロース系繊維を含むマスターバッチを提供できる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「Ｘ～Ｙ」はその端値、すなわちＸとＹを含む。

[0008] １．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、（ａ）ゴム成分とセルロース系繊維を含む混合物を得る工程、および（ｂ）前記混合物を、１００～３００℃で５～６００分加熱する工程、を含む。一般にマスターバッチの定義は多様であるが、本発明においては、マスターバッチとはゴム成分とセルロース系繊維とを含むが架橋剤を含まない組成物をいう。ゴム組成物とはマスターバッチと架橋剤とを含む未架橋ゴム組成物または当該未架橋ゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物をいう。

[0009] （１）工程（ａ）

本工程では、ゴム成分とセルロース系繊維を混合する。混合はホモミキサー、ホモジナイザー、プロペラ撹拌機等の公知の装置を用いて実施できる。混合する温度は限定されないが、室温（２０～３０℃）が好ましい。混合時間も適宜調整してよい。

[0010] 本工程における混合比率は、後述するゴム組成物としたときの比率を達成できるように調整されるが、例えばゴム成分１００重量部に対してセルロース系繊維を０．１～１００重量部とすることが好ましい。

[0011] １）ゴム成分

ゴム成分とはゴムの原料であって架橋してゴムとなるものをいう。天然ゴム用のゴム成分および合成ゴム用のゴム成分が存在するが、本発明においてはいずれを用いてもよく、また両者を組合せてもよい。便宜上、天然ゴム用等のゴム成分を「天然ゴムポリマー」等という。

天然ゴム（ＮＲ）ポリマーとしては、化学修飾を施さない狭義の天然ゴムポリマー；塩素化天然ゴムポリマー、クロロスルホン化天然ゴムポリマー、エポキシ化天然ゴムポリマー等の化学修飾した天然ゴムポリマー；水素化天然ゴムポリマー；脱タンパク天然ゴムポリマーが挙げられる。合成ゴムポリマーとしては例えば、ブタジエンゴム（ＢＲ）ポリマー、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）ポリマー、イソプレンゴム（ＩＲ）ポリマー、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）ポリマー、クロロプレンゴム（ＣＲ）ポリマー、スチレン－イソプレン共重合体ゴムポリマー、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合体ゴムポリマー、イソプレン－ブタジエン共重合体ゴムポリマー等のジエン系ゴムポリマー；ブチルゴム（ＩＩＲ）ポリマー、エチレン－プロピレンゴム（ＥＰＭ、ＥＰＤＭ）ポリマー、アクリルゴム（ＡＣＭ）ポリマー、エピクロロヒドリンゴム（ＣＯ、ＥＣＯ）ポリマー、フッ素ゴム（ＦＫＭ）ポリマー、シリコーンゴム（Ｑ）ポリマー、ウレタンゴム（Ｕ）ポリマー、クロロスルホン化ポリエチレン（ＣＳＭ）ポリマー等の非ジエン系ゴムポリマーが挙げられる。これらのゴムポリマーは一種のみ使用してもよいし、複数種を併用してもよい。これらの中でもＮＢＲポリマー、ＮＲポリマー、ＳＢＲポリマー、クロロプレンゴム（ＣＲ）ポリマーが特に好ましい。

[0012] ゴム成分はそのまま混合に供してもよいが、ゴム成分を分散媒に分散させた分散液（ラテックス）や溶媒に溶解した溶液にして混合に供してもよい。分散媒および溶媒（以下、まとめて「液状媒体」ともいう）としては例えば、水、有機溶媒が挙げられる。液状媒体の量は、ゴム成分１００重量部に対して１０～１０００重量部が好ましい。

[0013] ２）セルロース系繊維

セルロース系繊維として、ミクロンオーダーの繊維径を有するセルロース繊維または当該セルロース繊維を必要に応じ化学変性した後で解繊して得たナノオーダーの繊維径を有するセルロースナノファイバーを使用できる。

[0014] セルロース繊維は、特に限定されないが、例えば、植物、動物（例えばホ

ヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物に由来するものが挙げられる。植物由来のものとしては、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ（針葉樹未漂白クラフトパルプ（ＮＵＫＰ）、針葉樹漂白クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（ＬＵＫＰ）、広葉樹漂白クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹未漂白サルファイトパルプ（ＮＵＳＰ）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ）、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ）、再生パルプ、古紙等）が挙げられる。本発明で用いるセルロース原料は、これらのいずれかまたは組合せであってもよいが、好ましくは植物または微生物由来のセルロース繊維であり、より好ましくは植物由来のセルロース繊維である。

[0015] セルロース繊維の平均繊維径は特に制限されないが、一般的なパルプである針葉樹クラフトパルプの場合は３０～６０μｍ程度、広葉樹クラフトパルプの場合は１０～３０μｍ程度である。その他のパルプの場合、一般的な精製を経たものの平均繊維径は５０μｍ程度である。例えばチップ等の数ｃｍ大のものを精製した原料を用いる場合、リファイナー、ビーター等の離解機で機械的処理を行い、平均繊維径を５０μｍ程度に調整することが好ましい。

[0016] セルロースナノファイバーの平均繊維径は、長さ加重平均繊維径にして通常２～５００ｎｍ程度であるが、好ましくは２～５０ｎｍである。平均繊維長は長さ加重平均繊維長にして５０～２０００ｎｍが好ましい。長さ加重平均繊維径および長さ加重平均繊維長（以下、単に「平均繊維径」、「平均繊維長」ともいう）は、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）または透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて、各繊維を観察して求められる。セルロースナノファイバーの平均アスペクト比は、通常１０以上である。上限は特に限定されないが、通常は１０００以下である。平均アスペクト比は、下記の式により算出できる。

平均アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径

以下、セルロースナノファイバーの製造方法について説明する。便宜上、

セルロースナノファイバーの原料となるセルロース繊維を「セルロース原料」ともいう。

[0017] ［変性］

セルロース原料は、グルコース単位あたり３つのヒドロキシル基を有しており、各種の化学変性を行うことが可能である。本発明では、化学変性がなされたセルロース原料およびなされていないセルロース原料のいずれも使用できる。しかしながら、化学変性されたセルロース原料を用いると繊維の微細化が十分に進んで均一な繊維長および繊維径のセルロースナノファイバーが得られるので、ゴムと複合化した際に十分な補強効果を発揮し得る。よって化学変性がなされたセルロース原料が好ましい。化学変性としては、例えば、酸化、エーテル化、リン酸化、エステル化、シランカップリング、フッ素化、カチオン化などが挙げられる。中でも、酸化（カルボキシル化）、エーテル化、カチオン化、エステル化が好ましく、以下、これらについて説明する。

[0018] ［酸化］

本処理によって得られる酸化セルロースまたはセルロースナノファイバー中のカルボキシル基の量は、絶乾重量に対して、好ましくは０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．８ｍｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上である。当該量の上限は、好ましくは３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、さらに好ましくは２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。従って、当該量は０．５～３．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、０．８～２．５ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、１．０～２．０ｍｍｏｌ／ｇがさらに好ましい。

[0019] 酸化方法は特に限定されないが、一例として、Ｎ－オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物およびこれらの混合物からなる群より選択される物質との存在下で、酸化剤を用いて水中でセルロース原料を酸化する方法が挙げられる。この方法によれば、セルロース表面のグルコピラノース環のＣ６位の一級水酸基が選択的に酸化され、アルデヒド基、カルボキシル基、およびカルボ

キシレート基からなる群より選ばれる基が生じる。反応時のセルロース原料の濃度は特に限定されないが、５重量％以下が好ましい。

[0020] Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物である。ニトロキシルラジカルとしては例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）が挙げられる。Ｎ－オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。Ｎ－オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．０１ｍｍｏｌ以上が好ましく、０．０２ｍｍｏｌ以上がより好ましい。上限は、１０ｍｍｏｌ以下が好ましく、１ｍｍｏｌ以下がより好ましく、０．５ｍｍｏｌ以下が更に好ましい。従って、Ｎ－オキシル化合物の使用量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．０１～１０ｍｍｏｌが好ましく、０．０１～１ｍｍｏｌがより好ましく、０．０２～０．５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0021] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、例えば、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属、例えば臭化ナトリウム等が挙げられる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、例えば、ヨウ化アルカリ金属が挙げられる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．１ｍｍｏｌ以上が好ましく、０．５ｍｍｏｌ以上がより好ましい。当該量の上限は、１００ｍｍｏｌ以下が好ましく、１０ｍｍｏｌ以下がより好ましく、５ｍｍｏｌ以下が更に好ましい。従って、臭化物およびヨウ化物の合計量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．１～１００ｍｍｏｌが好ましく、０．１～１０ｍｍｏｌがより好ましく、０．５～５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0022] 酸化剤としては、特に限定されないが例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸、これらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などが挙げられる。中でも、安価で環境負荷が少ないことから、次亜ハロゲン

酸またはその塩が好ましく、次亜塩素酸またはその塩がより好ましく、次亜塩素酸ナトリウムがさらに好ましい。酸化剤の使用量は、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．５ｍｍｏｌ以上が好ましく、１ｍｍｏｌ以上がより好ましく、３ｍｍｏｌ以上がさらに好ましい。当該量の上限は、５００ｍｍｏｌ以下が好ましく、５０ｍｍｏｌ以下がより好ましく、２５ｍｍｏｌ以下がさらに好ましい。従って、酸化剤の使用量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．５～５００ｍｍｏｌが好ましく、０．５～５０ｍｍｏｌがより好ましく、１～２５ｍｍｏｌがさらに好ましく、３～１０ｍｍｏｌが特に好ましい。Ｎ－オキシル化合物を用いる場合、酸化剤の使用量はＮ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して１ｍｏｌ以上が好ましく、上限は４０ｍｏｌが好ましい。従って、酸化剤の使用量はＮ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して１～４０ｍｏｌが好ましい。

[0023] 酸化反応時のｐＨ、温度等の条件は特に限定されず、一般に、比較的温和な条件であっても酸化反応は効率よく進行する。反応温度は４℃以上が好ましく、１５℃以上がより好ましい。当該温度の上限は４０℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましい。従って、反応温度は４～４０℃が好ましく、１５～３０℃程度、すなわち室温であってもよい。反応液のｐＨは、８以上が好ましく、１０以上がより好ましい。ｐＨの上限は、１２以下が好ましく、１１以下がより好ましい。従って、反応液のｐＨは、好ましくは８～１２、より好ましくは１０～１１程度である。通常、酸化反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のｐＨは低下する傾向にある。そのため、酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液のｐＨを上記の範囲に維持することが好ましい。酸化の際の反応媒体は、取扱いの容易さや、副反応が生じにくいこと等の理由から、水が好ましい。

[0024] 酸化における反応時間は、酸化の進行程度に従って適宜設定することができ、通常は０．５時間以上であり、その上限は通常は６時間以下、好ましくは４時間以下である。従って、酸化における反応時間は通常０．５～６時間

、例えば０．５～４時間程度である。酸化は、２段階以上の反応に分けて実施してもよい。例えば、１段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、１段目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、効率よく酸化させることができる。

[0025] カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、オゾン酸化が挙げられる。この酸化反応により、セルロースを構成するグルコピラノース環の少なくとも２位および６位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾン処理は通常、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより行われる。気体中のオゾン濃度は、５０ｇ／ｍ^{3}以上であることが好ましい。上限は、２５０ｇ／ｍ^{3}以下であることが好ましく、２２０ｇ／ｍ^{3}以下であることがより好ましい。従って、気体中のオゾン濃度は、５０～２５０ｇ／ｍ^{3}であることが好ましく、５０～２２０ｇ／ｍ^{3}であることがより好ましい。オゾン添加量は、セルロース原料の固形分１００重量％に対し、０．１量部以上であることが好ましく、５重量％以上であることがより好ましい。オゾン添加量の上限は、通常３０重量％以下である。従って、オゾン添加量は、セルロース原料の固形分１００重量％に対し、０．１～３０重量％であることが好ましく、５～３０重量％であることがより好ましい。オゾン処理温度は、通常０℃以上であり、好ましくは２０℃以上であり、上限は通常５０℃以下である。従って、オゾン処理温度は、０～５０℃であることが好ましく、２０～５０℃であることがより好ましい。オゾン処理時間は、通常は１分以上であり、好ましくは３０分以上であり、上限は通常３６０分以下である。従って、オゾン処理時間は、通常は１～３６０分程度であり、３０～３６０分程度が好ましい。オゾン処理の条件が上述の範囲内であると、セルロースが過度に酸化および分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。

[0026] オゾン処理されたセルロースに対しさらに、酸化剤を用いて追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが例えば、

二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。追酸化処理の方法としては例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作成し、酸化剤溶液中にセルロース原料を浸漬させる方法が挙げられる。酸化セルロースナノファイバーに含まれるカルボキシル基、カルボキシレート基、アルデヒド基の量は、酸化剤の添加量、反応時間等の酸化条件をコントロールすることで調整することができる。

[0027] カルボキシル基量の測定方法の一例を以下に説明する。酸化セルロースの０．５重量％スラリー（水分散液）６０ｍＬを調製し、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５とした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から、下式を用いて算出することができる。

カルボキシル基量〔ｍｍｏｌ／ｇ酸化セルロースまたはセルロースナノファイバー〕＝ａ〔ｍＬ〕×０．０５／酸化セルロース重量〔ｇ〕

[0028] ［エーテル化］

エーテル化としては、カルボキシメチル（エーテル）化、メチル（エーテル）化、エチル（エーテル）化、シアノエチル（エーテル）化、ヒドロキシエチル（エーテル）化、ヒドロキシプロピル（エーテル）化、エチルヒドロキシエチル（エーテル）化、ヒドロキシプロピルメチル（エーテル）化などが挙げられる。この中から一例としてカルボキシメチル化の方法を以下に説明する。

[0029] カルボキシメチル化により得られるカルボキシメチル化セルロースまたはセルロースナノファイバー中の無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は、０．０１以上が好ましく、０．０５以上がより好ましく、０．１０以上であることがさらに好ましい。当該置換度の上限は、０．５０以下が好ましく、０．４０以下がより好ましく、０．３５以下が更に好ましい。従って、カルボキシメチル基置換度は、０．０１～０．５０が好ましく、０

．０５～０．４０がより好ましく、０．１０～０．３０がさらに好ましい。

[0030] カルボキシメチル化方法は特に限定されないが、例えば、発底原料としてのセルロース原料をマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。当該反応には、通常、溶媒が使用される。溶媒としては例えば、水、アルコール（例えば低級アルコール）およびこれらの混合溶媒が挙げられる。低級アルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、第３級ブタノールが挙げられる。混合溶媒における低級アルコールの混合割合は、通常は６０重量％以上または９５重量％以下であり、６０～９５重量％であることが好ましい。溶媒の量は、セルロース原料に対し通常は３重量倍である。当該量の上限は特に限定されないが２０重量倍である。従って、溶媒の量は３～２０重量倍であることが好ましい。

[0031] マーセル化は通常、発底原料とマーセル化剤を混合して行う。マーセル化剤としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。マーセル化剤の使用量は、発底原料の無水グルコース残基当たり０．５倍モル以上が好ましく、１．０モル以上がより好ましく、１．５倍モル以上であることがさらに好ましい。当該量の上限は、通常２０倍モル以下であり、１０倍モル以下が好ましく、５倍モル以下がより好ましい、従って、マーセル化剤の使用量０．５～２０倍モルが好ましく、１．０～１０倍モルがより好ましく、１．５～５倍モルがさらに好ましい。

[0032] マーセル化の反応温度は、通常０℃以上であり、好ましくは１０℃以上であり、上限は通常７０℃以下、好ましくは６０℃以下である。従って、反応温度は通常０～７０℃、好ましくは１０～６０℃である。反応時間は、通常１５分以上、好ましくは３０分以上である。当該時間の上限は、通常８時間以下、好ましくは７時間以下である。従って、反応時間は、通常は１５分～８時間、好ましくは３０分～７時間である。

[0033] エーテル化反応は通常、カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に追加して行う。カルボキシメチル化剤としては例えば、モノクロロ酢酸ナト

リウムが挙げられる。カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース原料のグルコース残基当たり通常は０．０５倍モル以上が好ましく、０．５倍モル以上がより好ましく、０．８倍モル以上であることがさらに好ましい。当該量の上限は、通常１０．０倍モル以下であり、５モル以下が好ましく、３倍モル以下がより好ましい、従って、当該量は好ましくは０．０５～１０．０倍モルであり、より好ましくは０．５～５であり、さらに好ましくは０．８～３倍モルである。反応温度は通常３０℃以上、好ましくは４０℃以上であり、上限は通常９０℃以下、好ましくは８０℃以下である。従って反応温度は通常３０～９０℃、好ましくは４０～８０℃である。反応時間は、通常３０分以上であり、好ましくは１時間以上であり、その上限は、通常は１０時間以下、好ましくは４時間以下である。従って反応時間は、通常は３０分～１０時間であり、好ましくは１時間～４時間である。カルボキシメチル化反応の間必要に応じて、反応液を撹拌してもよい。

[0034] カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度の測定は例えば、次の方法による。すなわち、１）カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約２．０ｇを精秤して、３００ｍＬ容共栓付き三角フラスコに入れる。２）硝酸メタノール１０００ｍＬに特級濃硝酸１００ｍＬを加えた液１００ｍＬを加え、３時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（カルボキシメチル化セルロース）を水素型カルボキシメチル化セルロースにする。３）水素型カルボキシメチル化セルロース（絶乾）を１．５～２．０ｇ精秤し、３００ｍＬ容共栓付き三角フラスコに入れる。４）８０％メタノール１５ｍＬで水素型カルボキシメチル化セルロースを湿潤し、０．１ＮのＮａＯＨを１００ｍＬ加え、室温で３時間振とうする。５）指示薬として、フェノールフタレインを用いて、０．１ＮのH_2SO_4で過剰のＮａＯＨを逆滴定する。６）カルボキシメチル置換度（ＤＳ）を、次式によって算出する：

Ａ＝［（１００×Ｆ’－（０．１ＮのH_2SO_4）（ｍＬ）×Ｆ）×０．１］／（水素型カルボキシメチル化セルロースの絶乾質量（ｇ））

ＤＳ＝０．１６２×Ａ／（１－０．０５８×Ａ）

Ａ：水素型カルボキシメチル化セルロースの１ｇの中和に要する１ＮのＮａＯＨ量（ｍＬ）

Ｆ：０．１ＮのH_2SO_4のファクター

Ｆ’：０．１ＮのＮａＯＨのファクター

[0035] ［カチオン化］

カチオン化により得られるカチオン化セルロースナノファイバーは、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム等のカチオン、または該カチオンを有する基を分子中に含んでいればよい。カチオン化セルロースナノファイバーは、アンモニウムを有する基を含むことが好ましく、四級アンモニウムを有する基を含むことがより好ましい。

[0036] カチオン化の方法は特に限定されないが例えば、セルロース原料にカチオン化剤と触媒を水またはアルコールの存在下で反応させる方法が挙げられる。カチオン化剤としては例えば、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハイドライト（例：３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムハイドライト）またはこれらのハロヒドリン型などが挙げられ、これらのいずれかを用いることで、四級アンモニウムを含む基を有するカチオン化セルロースを得ることができる。触媒としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属が挙げられる。アルコールとしては例えば、炭素数１～４のアルコールが挙げられる。カチオン化剤の量は、好ましくはセルロース原料１００重量％に対して５重量％以上であり、より好ましくは１０重量％以上である。当該量の上限は通常８００重量％以下であり、好ましくは５００重量％以下である。触媒の量は、好ましくはセルロース繊維１００重量％に対して０．５重量％以上であり、より好ましくは１重量％以上である。当該量の上限は通常７重量％以下であり、好ましくは３重量％以下である。アルコールの量は、好ましくはセルロース繊維１００重量％に対して５０重量％以上であり、より好ましくは１００重量％以上である。

当該量の上限は通常５００００重量％以下であり、好ましくは５００重量％以下である。

[0037] カチオン化の際の反応温度は通常１０℃以上、好ましくは３０℃以上であり、上限は通常９０℃以下、好ましくは８０℃以下である。反応時間は、通常１０分以上であり、好ましくは３０分以上であり、上限は通常は１０時間以下、好ましくは５時間以下である。カチオン化反応の間必要に応じて、反応液を撹拌してもよい。

[0038] カチオン化セルロースのグルコース単位当たりのカチオン置換度は、カチオン化剤の添加量、水またはアルコールの組成比率によって調整することができる。カチオン置換度とは、セルロースを構成する単位構造（グルコピラノース環）あたりの導入された置換基の個数を示す。すなわちカチオン置換度は、「導入された置換基のモル数をグルコピラノース環の水酸基の総モル数で割った値」として定義される。純粋セルロースは単位構造（グルコピラノース環）あたり３個の置換可能な水酸基を有しているため、カチオン置換度の理論最大値は３（最小値は０）である。

[0039] カチオン化セルロースナノファイバーのグルコース単位当たりのカチオン置換度は、０．０１以上が好ましく、０．０２以上がより好ましく、０．０３以上がさらに好ましい。当該置換度の上限は、０．４０以下が好ましく、０．３０以下がより好ましく、０．２０以下がさらに好ましい。従って、カチオン置換度は０．０１～０．４０であることが好ましく、０．０２～０．３０がより好ましく、０．０３～０．２０がさらに好ましい。セルロースにカチオン置換基を導入することで、セルロース同士が電気的に反発する。このため、カチオン置換基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。グルコース単位当たりのカチオン置換度が０．０１以上であることにより、十分にナノ解繊することができる。一方、グルコース単位当たりのカチオン置換度が０．４０以下であることにより、膨潤または溶解を抑制することができ、これにより繊維形態を維持することができ、ナノファイバーとして得られない事態を防止することができる。

[0040] グルコース単位当たりのカチオン置換度の測定方法の一例を以下に説明する。試料（カチオン化セルロース）を乾燥させた後に、全窒素分析計ＴＮ－１０（三菱化学株式会社製）で窒素含有量を測定する。例えば、カチオン化剤として３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた場合、次式によりカチオン化度が算出される。ここでいうカチオン置換度とは、無水グルコース単位１モル当たりの置換基のモル数の平均値である。

カチオン置換度＝（１６２×Ｎ）／（１－１１６×Ｎ）

Ｎ：カチオン化セルロース１ｇあたりの窒素含有量（ｍｏｌ）

[0041] ［エステル化］

エステル化の方法は特に限定されないが、例えばセルロース系原料に対し後述する化合物Ａを反応させる方法が挙げられる。セルロース系原料に対し化合物Ａを反応させる方法としては、例えば、セルロース系原料に化合物Ａの粉末または水溶液を混合する方法、セルロース系原料のスラリーに化合物Ａの水溶液を添加する方法等が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高まり、かつエステル化効率が高くなることから、セルロース系原料またはそのスラリーに化合物Ａの水溶液を混合する方法が好ましい。

[0042] 化合物Ａとしては例えば、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸、これらのエステル等が挙げられる。化合物Ａは、塩の形態でもよい。上記の中でも、低コストであり、扱いやすく、またパルプ繊維のセルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れるなどの理由から、リン酸系化合物が好ましい。リン酸系化合物は、リン酸基を有する化合物であればよく、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。用いられるリン酸系化合物は、

これらの１種あるいは２種以上の組み合わせでもよい。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、解繊工程で解繊しやすく、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムがより好ましい。また、反応の均一性が高まり、かつリン酸基導入の効率が高くなることから、エステル化においてはリン酸系化合物の水溶液を用いることが好ましい。リン酸系化合物の水溶液のｐＨは、リン酸基導入の効率を高める観点から７以下が好ましく、パルプ繊維の加水分解を抑える観点から３～７がより好ましい。

[0043] エステル化の方法としては例えば、以下の方法が挙げられる。セルロース系原料の懸濁液（例えば、固形分濃度０．１～１０重量％）に化合物Ａを撹拌しながら添加し、セルロースにリン酸基を導入する。化合物Ａがリン酸系化合物の場合、セルロース系原料を１００重量部に対して化合物Ａの添加量はリン元素量として、０．２重量部以上が好ましく、１重量部以上がより好ましい。これにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上できる。当該量の上限は、５００重量部以下が好ましく、４００重量部以下がより好ましい。これにより、化合物Ａの使用量に見合った収率を効率よく得ることができる。従って、０．２～５００重量部が好ましく、１～４００重量部がより好ましい。

[0044] セルロース系原料に対し化合物Ａを反応させる際、さらに化合物Ｂを反応系に加えてもよい。化合物Ｂを反応系に加える方法としては例えば、セルロース系原料のスラリー、化合物Ａの水溶液、またはセルロース系原料と化合物Ａのスラリーに、添加する方法が挙げられる。化合物Ｂは特に限定されないが、塩基性であることが好ましく、塩基性を示す窒素含有化合物がより好ましい。「塩基性を示す」とは通常、フェノールフタレイン指示薬の存在下で化合物Ｂの水溶液が桃～赤色を呈すること、または化合物Ｂの水溶液のｐＨが７より大きいことを意味する。塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好まし

い。例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。この中でも低コストで扱いやすい点で、尿素が好ましい。化合物Ｂの添加量は、２～１０００重量部が好ましく、１００～７００重量部がより好ましい。反応温度は０～９５℃が好ましく、３０～９０℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常１～６００分程度であり、３０～４８０分が好ましい。エステル化反応の条件がこれらのいずれかの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率を向上させることができる。

[0045] セルロース系原料に化合物Ａを反応させた後、通常はエステル化セルロース懸濁液が得られる。エステル化セルロース懸濁液は必要に応じて脱水される。脱水後には加熱処理を行うことが好ましい。これにより、セルロース系原料の加水分解を抑えることができる。加熱温度は、１００～１７０℃が好ましく、加熱処理の際に水が含まれている間は１３０℃以下（更に好ましくは１１０℃以下）で加熱し、水を除いた後１００～１７０℃で加熱処理することがより好ましい。

[0046] リン酸エステル化セルロースにおいては、セルロース原料にリン酸基置換基が導入されており、セルロース同士が電気的に反発する。そのため、リン酸エステル化セルロースは容易にナノ解繊することができる。リン酸基の導入量は、セルロース１ｇ（質量）あたり０．１～３．５ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましく、０．２～３．０ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、０．４～２．５ｍｍｏｌ／ｇがさらに好ましく、０．６～２．３ｍｍｏｌ／ｇが特に好ましい。リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、セルロース原料のナノ解繊を容易にし、セルロースナノファイバーの安定性を高めることができる。また、リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、セルロースナノファイバーのスラリーの粘度を適切な範囲に調整することができる。

[0047] ［解繊］

セルロース原料の解繊は、セルロース原料に化学変性を施す前に行ってもよいし、後に行ってもよい。解繊処理は１回行ってもよいし、複数回行ってもよい。複数回の場合それぞれの解繊の時期はいつでもよい。

[0048] 解繊に用いる装置は特に限定されないが、例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などのタイプの装置が挙げられ、高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましく、湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーがより好ましい。装置は、セルロース原料または変性セルロース（通常は分散液）に強力なせん断力を印加できることが好ましい。装置が印加できる圧力は、５０ＭＰａ以上が好ましく、より好ましくは１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１４０ＭＰａ以上である。装置は、セルロース原料又は変性セルロース（通常は分散液）に上記圧力を印加することができかつ強力なせん断力を印加できる、湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましい。これにより、解繊を効率的に行うことができる。

[0049] 解繊をセルロース原料の分散体に対して行う場合、分散体中のセルロース原料の固形分濃度は、通常は０．１重量％以上、好ましくは０．２重量％以上、より好ましくは０．３重量％以上である。これにより、セルロース繊維原料の量に対する液量が適量となり効率的になる。当該濃度の上限は通常１０重量％以下、好ましくは６重量％以下である。これにより流動性を保持することができる。

[0050] 解繊（好ましくは高圧ホモジナイザーでの解繊）、または必要に応じて解繊前に行う分散処理に先立ち、必要に応じて予備処理を行ってもよい。予備処理は、高速せん断ミキサーなどの混合、撹拌、乳化、分散装置を用いて行えばよい。

[0051] ［混合に供されるセルロース系繊維の形態］

ゴム成分と混合されるセルロース系繊維の形態は特に限定されない。例えば、セルロース系繊維が分散媒に分散した分散液、当該分散液の乾燥固形物、当該分散液の湿潤固形物を混合に供してよい。分散液におけるセルロース

系繊維の濃度は、分散媒が水である場合は０．１～５％（ｗ／ｖ）とすることができる。分散媒が水の他にアルコール等の有機溶媒を含む場合は、前記濃度を０．１～２０％（ｗ／ｖ）とすることができる。湿潤固形物とは、前記分散液と乾燥固形物との中間の態様の固形物である。前記分散液を通常の方法で脱水して得た湿潤固形物中の分散媒の量はセルロース系繊維に対して５～１５重量％であることが好ましいが、液状媒体の追加またはさらなる乾燥により分散媒の量は適宜調整できる。

[0052] また、セルロース系繊維と水溶性高分子溶液との混合液、混合液の乾燥固形物、混合液の湿潤固形物などを使用できる。当該混合液および乾燥固形物における液状媒体の量は、前述の範囲であってよい。水溶性高分子としては例えば、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース）、キサンタンガム、キシログルカン、デキストリン、デキストラン、カラギーナン、ローカストビーンガム、アルギン酸、アルギン酸塩、プルラン、澱粉、かたくり粉、クズ粉、陽性澱粉、燐酸化澱粉、コーンスターチ、アラビアガム、ローカストビーンガム、ジェランガム、ゲランガム、ポリデキストロース、ペクチン、キチン、水溶性キチン、キトサン、カゼイン、アルブミン、大豆蛋白溶解物、ペプトン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリアミノ酸、ポリ乳酸、ポリリンゴ酸、ポリグリセリン、ラテックス、ロジン系サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアミン、植物ガム、ポリエチレンオキサイド、親水性架橋ポリマー、ポリアクリル酸塩、でんぷんポリアクリル酸共重合体、タマリンドガム、ジェランガム、ペクチン、グァーガム、およびコロイダルシリカ、ならびにこれらの混合物が挙げられる。この中でも溶解性の点から、カルボキシメチルセルロースおよびその塩を用いることが好ましい。

[0053] 前記乾燥固形物および湿潤固形物は、セルロース系繊維の分散液またはセ

ルロース系繊維と水溶性高分子の混合液を乾燥して調製できる。乾燥方法は特に限定されないが、例えば、スプレードライ、圧搾、風乾、熱風乾燥、または真空乾燥が挙げられる。乾燥装置としては例えば、連続式のトンネル乾燥装置、バンド乾燥装置、縦型乾燥装置、垂直ターボ乾燥装置、多重段円板乾燥装置、通気乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、スプレードライヤ乾燥装置、噴霧乾燥装置、円筒乾燥装置、ドラム乾燥装置、スクリューコンベア乾燥装置、加熱管付回転乾燥装置、振動輸送乾燥装置等、回分式の箱型乾燥装置、通気乾燥装置、真空箱型乾燥装置、または撹拌乾燥装置等が挙げられる。これらの乾燥装置は、単独で用いてもよいし、２つ以上を組合せて用いてもよい。ドラム乾燥装置は、均一に被乾燥物に熱エネルギーを直接供給することができるのでエネルギー効率が高く、かつ必要以上に熱を加えずに直ちに乾燥物を回収することができるので好ましい。

[0054] ３）他の配合剤

本工程（ａ）においては、ゴム成分とセルロール系繊維に加えて、他の配合剤を混合してもよい。他の配合剤としては、スルフェンアミド（Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド等）、酸化亜鉛、ステアリン酸等の加硫促進剤、加硫促進助剤、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、シランカップリング剤、オイル、硬化レジン、ワックス、老化防止剤、しゃく解剤、着色剤、ｐＨ調整剤などゴムの分野で使用可能なものが挙げられる。

[0055] ４）ろ過

セルロース系繊維としてセルロースナノファイバーを使用する場合、当該セルロースナノファイバー中には解繊が不十分なことによる未解繊繊維等の異物が存在することがある。異物を含んだままゴム組成物とすると異物等を起点としてゴム組成物が破断しやすくなり、強度の低下等が生じることがある。このため、工程（ａ）におけるセルロース系繊維として、セルロースナノファイバー分散液をろ過して得た分散液またはこれから単離したセルロースナノファイバーを用いてもよい。以下、セルロースナノファイバー分散液

のろ過処理について説明する。

[0056] 本発明においては、セルロースナノファイバー分散液を０．０１ＭＰａ以上のろ過差圧で加圧ろ過または減圧ろ過することが好ましい。ろ過に供するセルロースナノファイバー分散液におけるセルロースナノファイバー濃度は０．１～５重量％、好ましくは０．２～４重量％、より好ましくは０．５～３重量％である。前記ろ過差圧でろ過を行うことにより、セルロースナノファイバー分散液の濃度や粘度が高くても充分なろ過処理量が可能となる。ろ過差圧は０．０１～１０ＭＰａであることが好ましい。当該差が０．０１ＭＰａ未満であると充分なろ過処理量が得られず、また、ろ過処理量を得るためには相当の希釈が必要であり、その後の工程を考慮すると適当でない。ろ過に用いる装置としては、ヌッチェ型、キャンドル型、リーフディスク型、ドラム型、フィルタープレス型、ベルトフィルター型等が挙げられる。

[0057] ろ過処理量は１時間当たり１０Ｌ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、１００Ｌ／ｍ^{2}以上であることがより好ましい。ろ過の方法としては、ろ過助剤を用いる助剤ろ過、多孔質ろ材を用いるろ材ろ過が挙げられる。本発明においては、適宜方法を選択でき、前記二つのろ過方法を併用してもよい。この場合、ろ過方法の順序は任意に選択できる。さらに２つ以上のろ過工程を実施する場合、いずれか１つのろ過工程が前記ろ過差圧で実施されていればよいが、すべてのろ過工程が前記ろ過差圧で実施されてもよい。以下、ろ過助剤およびろ材について詳細に説明する。

[0058] （ｉ）ろ過助剤

ろ過助剤を用いる助剤ろ過は、ろ過助剤で形成されたろ過層を取り除くことによりろ過処理で生じたろ材の目詰まりを容易に解消することができるので好ましい。このため、連続的なろ過処理を行うことが可能である。ろ過助剤は平均粒子径が１５０μｍ以下の粒状物であることが好ましく、１～１５０μｍの粒状物がより好ましく、１０～７５μｍの粒状物がさらに好ましく、１５～４５μｍの粒状物がよりさらに好ましく、２５～４５μｍの粒状物が特に好ましい。平均粒子径がこれより小さいとろ過速度が低下し、これよ

り大きな粒径の場合は異物を捉えきれないためろ過処理の効果が得られない。ろ過助剤は後述するとおり珪藻土等の略球形である場合、粉末セルロースのように棒状である場合があるが、いずれの場合でもＪＩＳ　Ｚ８８２５－１に従いレーザー回折式測定器により平均粒子径を測定できる。

[0059] ろ過助剤を用いるろ過は、ろ材の上にろ過助剤の層を形成するプレコートろ過、ろ過助剤とセルロースナノファイバー分散液を予め混合し、これをろ過するボディーフィードろ過のいずれによって行ってもよいが、両者を組合せると処理量が向上しかつろ液の品質が良好となるためより好ましい。また、助剤の種類を変えて多段で助剤ろ過を行ってもよい。ろ過助剤を用いて２つ以上のろ過工程を実施する場合、いずれか１つのろ過工程が前記ろ過差圧で実施されていればよいが、すべてのろ過工程が前記ろ過差圧で実施されてもよい。ろ過助剤としては無機化合物、有機化合物のいずれを用いてもよいが、粒状のものが好ましい。好ましい例としては、珪藻土、粉末セルロース、パーライト、活性炭等が挙げられる。以下、一例として珪藻土および粉末セルロースについて詳細に説明する。

[0060] （ii）珪藻土

珪藻土とは、主に珪藻の殻からなる軟質の岩石または土壌であり、シリカを主成分とするが、シリカ以外にもアルミナ、酸化鉄、アルカリ金属の酸化物等を含んでいてもよい。また、多孔質で高い空隙率を有し、ケーク嵩密度が０．２～０．４５ｇ／ｃｍ^{3}程度のものが好ましい。珪藻土の中でも、焼成品や融剤焼成品が好ましく、さらには淡水産珪藻土が好ましいが、他の珪藻土も使用できる。このような珪藻土の具体例としては、セライト社製のセライト（登録商標）、イーグルピッチャーミネラルズ社製のよりセラトム（登録商標）が挙げられる。

[0061] （iii）粉末セルロース

粉末セルロースとは、木材パルプの非結晶部分を酸加水分解処理で除去した後、粉砕、篩分けして得られる微結晶性セルロースからなる棒軸状粒子である。粉末セルロースにおけるセルロースの重合度は好ましくは１００～５

００程度であり、Ｘ線回折法による粉末セルロースの結晶化度は好ましくは７０～９０％であり、レーザー回折式粒度分布測定装置による体積平均粒子径は好ましくは１００μｍ以下であり、より好ましくは５０μｍ以下である。体積平均粒子径が１００μｍ以下であると、流動性に優れるセルロースナノファイバー分散液を得ることができる。本発明で用いる粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを酸加水分解した後に得られる未分解残渣を精製かつ乾燥し、粉砕、篩い分けする方法により製造される棒軸状であって一定の粒径分布を有する結晶性セルロース粉末、日本製紙社製ＫＣフロック（登録商標）、旭化成ケミカルズ社製セオラス（登録商標）、ＦＭＣ社製アビセル（登録商標）が挙げられる。

[0062] （iv）ろ材

ろ材としては、金属繊維、セルロース、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、ガラス、コットン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンサルファイド等の素材からなるフィルター、メンブレン、ろ布、金属粉を焼結させてなるフィルター、またはスリット状フィルター等が挙げられる。このうち特に金属フィルターあるいはメンブレンフィルターが好ましい。

[0063] ろ材の好ましい平均孔径は、上記のろ過助剤と併用する場合は特に限定されず、公知のものを用いることができる。一方、上記のろ過助剤を併用せず、ろ材のみによりろ過する場合、ろ材の平均孔径は好ましくは０．０１～１００μｍ、より好ましくは０．１～５０μｍ、さらに好ましくは１～３０μｍである。平均孔径がこれより小さいと十分なろ過速度が得られず、これより大きいとろ過助剤を捉えきれないためろ過効果が得られにくくなる。

[0064] （v）分散性評価

ろ過後のセルロースナノファイバー分散液の分散性は、以下の方法で評価することが好ましい。

１）当該セルロースナノファイバーの分散液に表面張力調整剤を添加した後に薄膜化し、

２）当該薄膜の両面に、一対の偏光板を互いに偏光軸が直交するように配

置し、

３）一方の偏光板側から光を照射し、他方の偏光板側から透過画像を取得し、

４）当該画像を画像解析して異物面積を特定し、前記セルロースナノファイバー絶乾重量１ｇあたりの異物面積比率を算出する。

当該方法の詳細は特願２０１６－０４４６７５に記載されており、本発明においてはその内容を援用する。

ろ過後のセルロースナノファイバー分散液は、当該評価方法において２５％以下の異物面積比率を有することが好ましい。

[0065] （２）工程（ｂ）

本工程では、前記混合物を１００～３００℃の条件下で５～６００分加熱する。この加熱処理によってセルロース系繊維とゴム成分の相溶性が向上する。相溶性が向上するメカニズムは限定されないが、加熱によってセルロース系繊維の表面が変性されて疎水性を帯びることによると推察される。本発明において相溶性とは親和性と同義である。温度が１００℃未満であるとこの効果が十分に発現せず、３００℃を超えるとゴム成分等が劣化する。この観点から、加熱温度の下限は１０５℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１２０℃以上がさらに好ましい。加熱温度の下限は２００℃以下が好ましく、１８０℃以下がより好ましい。同様に加熱時間が５分未満であるとこの効果が十分に発現せず、６００分を超えるとゴム成分等が劣化する。この観点から、加熱時間は５～３００分が好ましく、１０～１２０分がより好ましく、１５～７０分がさらに好ましい。

[0066] 加熱処理は例えば通風オーブン等の公知の装置を用いて行える。加熱雰囲気は、酸素存在であってもよいし不存在下であってもよい。また、加熱雰囲気の圧力は常圧（１気圧）下であることが好ましい。

[0067] （３）乾燥工程

前述のとおり、ゴム成分を分散媒に分散させた分散液または溶媒に溶解した溶液、あるいはセルロース系繊維を分散媒に分散させた分散液等を用いて

工程（ａ）を実施できる。この場合、混合物中に液状媒体が存在するので、工程（ｂ）の前にこれを除去することが好ましい。具体的には混合物を乾燥して液状媒体を除去することが好ましい。乾燥温度は５０～８０℃が好ましい。乾燥時間は適宜調整してよい。乾燥後の混合物は絶乾状態でもよいが、ゴム成分とセルロース系繊維の合計量に対して１０重量％以下の液状媒体を含んでいてもよい。また、上記以外の液状媒体を除去する方法としては、特に制限されず従来公知の方法で行うことができる。例えば、酸や塩を添加することにより混合物を凝固させ、脱水、洗浄して乾燥する方法が挙げられる。

[0068] ２．ゴム組成物の製造方法

前記の方法で製造したマスターバッチに、架橋剤を添加して混練りすることで未架橋ゴム組成物（架橋性ゴム組成物）を製造できる。混練りとはマスターバッチ中に、架橋剤や他の配合剤を均一に分散させる工程である。混練りは公知のとおりに行ってよく、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、オープンロールなどを用いて実施できる。架橋剤としては硫黄や過酸化物が挙げられる。架橋剤の配合量は適宜調整してよい。他の配合剤としては、スルフェンアミド（Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド等）、酸化亜鉛、ステアリン酸等の加硫促進剤、加硫促進助剤、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、シランカップリング剤、オイル、硬化レジン、ワックス、老化防止剤、しゃく解剤、着色剤、ｐＨ調整剤などゴムの分野で使用可能なものが挙げられる。他の配合剤をマスターバッチに添加することもできる。

[0069] また、マスターバッチに、架橋剤とともにさらにゴム成分を加えて混練りを行い、セルロース系繊維濃度を希釈したゴム組成物とすることもできる。

[0070] 混練りの温度は、常温程度（１５～３０℃程度）でよいが、ゴム成分が架橋反応しない程度に高温に加熱してもよい。例えば温度の上限は１４０℃以下、より好ましくは１００℃である。温度の下限は１５℃以上、好ましくは２０℃以上である。従って混練りの温度は、１５～１４０℃程度が好ましく

、２０～１００℃程度がより好ましい。

[0071] 混合終了後に、必要に応じて成形を行ってもよい。成形装置としては、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等が挙げられ、最終製品の形状、用途、成形方法に応じて適宜選択すればよい。

[0072] 架橋については、架橋反応が進む条件であれば、温度に特に制限は無いが、一般的には、混練りして得た未架橋ゴム組成物を加熱して架橋（硫黄を含む場合は加硫ともいう）すると架橋ゴム組成物が得られる。加熱温度は、１４０℃以上が好ましく、２００℃以下が好ましく、１８０℃以下がより好ましい。従って、加熱温度は１４０～２００℃程度が好ましく、１４０～１８０℃程度がより好ましい。架橋には、例えば、型加硫、缶加硫、連続加硫等を行う加硫装置を使用できる。本発明のゴム組成物はセルロースナノファイバーを含まない組成物に比べて架橋反応が速やかに進行する傾向にある。この理由は限定されないが、セルロースナノファイバー中のカルボキシル基等の官能基が架橋反応を促進するためではないかと推察される。

[0073] 架橋後、最終製品とする前に、必要に応じ仕上げ処理を行ってもよい。仕上げ処理としては例えば、研磨、表面処理、リップ仕上げ、リップ裁断、塩素処理などが挙げられ、これらの処理のうち１つのみを行ってもよいし２つ以上の組み合わせであってもよい。

[0074] ３．マスターバッチおよびゴム組成物

本発明のマスターバッチは、セルロース系繊維とゴム成分との密着性に優れるので、機械的特性に優れるゴム組成物を与える。ゴム組成物におけるセルロース系繊維の含有量は、ゴム成分１００重量部に対して０．１～１００重量部であることが好ましい。引張強度の向上の観点からは、前記含有量はゴム成分１００重量部に対して１重量部以上がより好ましく、２重量部以上がさらに好ましく、３重量部以上がよりさらに好ましい。当該量の上限は、５０重量部以下がより好ましく、４０重量部以下がさらに好ましく、３０重量部以下がよりさらに好ましい。当該量により製造工程における加工性を保持することができる。

[0075] 本発明のゴム組成物の用途は、特に制限されず、例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等；携帯電話等の移動通信機器等；携帯音楽再生機器、映像再生機器等のＡＶ機器；印刷機器；複写機器；スポーツ用品；建築材；文具等の事務機器；容器、コンテナー等の梱包用品が挙げられる。これら以外であっても、ゴムや柔軟なプラスチックが用いられている部材への適用が可能であり、タイヤへの適用が好適である。タイヤとしては例えば、乗用車用、トラック用、バス用、重車両用などの空気入りタイヤが挙げられる。

実施例

[0076] ＜実施例１＞

［酸化セルロースナノファイバーの製造］

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度８５％）５．００ｇ（絶乾）を、ＴＥＭＰＯ（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ社製）３９ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し０．０５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム５１４ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し１．０ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍＬに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが５．５ｍｍｏｌ／ｇになるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨが低下するが、３Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。次亜塩素酸ナトリウムが消費され系内のｐＨが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は９０重量％であり、酸化反応に要した時間は９０分、カルボキシル基量は１．６ｍｍｏｌ／ｇであった。反応混合物に水を加えて濃度を１．１重量％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０Ｍｐａ）で３回処理して、酸化セルロースナノファイバー分散液を得た。平均繊維径は３ｎｍ、アスペクト比は２５０であった。

[0077] ［マスターバッチの製造］

１）混合および乾燥工程

前述のとおり得た酸化セルロースナノファイバーの固形分濃度１．１％（ｗ／ｖ）（１．１重量％）水分散液６３６ｇと、ゴム成分としてアクリロニトリル－ブタジエンゴムポリマーラテックス（商品名：Ｎｉｐｏｌ５１１Ａ、日本ゼオン株式会社製、固形分濃度４６重量％）７６ｇを混合してゴム成分とセルロースナノファイバーとの重量比が１００：２０となるようにし、ＴＫホモミキサー（８０００ｒｐｍ）で１０分間撹拌した。この水性懸濁液を、７０℃の加熱オーブン中で一晩乾燥して乾燥物を得た。

[0078] ２）加熱工程

この乾燥物を、オーブン中で、１２０℃にて３０分加熱して、マスターバッチを製造した。

[0079] ３）加硫および成形工程

前記マスターバッチに、硫黄１．２ｇ（ゴム成分に対し３．５重量％）、加硫促進剤（N-オキシジエチレン－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）０．２５ｇ（ゴム成分に対し０．７重量％）、酸化亜鉛２．１ｇ（ゴム成分に対し６重量％）、ステアリン酸０．１８ｇ（ゴム成分に対し０．５重量％）を加え、オープンロール（関西ロール株式会社製）を用い、３０℃で１０分間混練して、未架橋ゴム組成物のシートを得た。

[0080] このシートを、金型にはさみ、１６０℃で１５分間プレス架橋することにより、厚さ約２ｍｍの架橋ゴム組成物のシートを得た。これを所定の形状の試験片に裁断し、ＪＩＳ　Ｋ６２５１「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム－引張特性の求め方」に従い、補強性の一つである引張特性として、５０％ひずみ時、１００％ひずみ時、および破断時における応力をそれぞれ測定した。各々の数値が大きい程、架橋ゴム組成物（加硫ゴム組成物）が良好に補強されており、ゴムの機械強度に優れることを示す。

[0081] ＜実施例２＞

前記加熱工程における加熱時間を６０分とした以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0082] ＜実施例３＞

前記加熱工程における加熱温度を１５０℃とした以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0083] ＜実施例４＞

前記加熱工程における加熱温度を１５０℃、加熱時間を６０分とした以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0084] ＜実施例５＞

前記加熱工程における加熱温度を１８０℃、加熱時間を３０分とした以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0085] ＜実施例６＞

ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの代わりに以下のようにして調製したカチオン化ＣＮＦを用いた以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0086] ［カチオン化セルロースナノファイバーの製造］

パルプを撹拌することができるパルパーに、パルプ（ＮＢＫＰ、日本製紙株式会社製）を乾燥重量で２００ｇ、水酸化ナトリウムを乾燥重量で２４ｇ加え、パルプ固形濃度が１５重量％になるように水を加えた。その後、３０℃で３０分撹拌した後に７０℃まで昇温し、カチオン化剤として３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを２００ｇ（有効成分換算）添加した。１時間反応した後に、反応物を取り出して中和、洗浄して、グルコース単位当たりのカチオン置換度０．０５のカチオン変性されたセルロースを得た。その後、カチオン変性したパルプを固形濃度１重量％（ｗ／ｖ）とし、高圧ホモジナイザーにより２０℃、１４０ＭＰａの圧力で２回処理した。得られた繊維の平均繊維径は２５ｎｍ、アスペクト比は５０であった。

[0087] ＜実施例７＞

加熱時間を６０分に変更した以外は、実施例６と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜実施例８＞

加熱温度を１５０℃に変更した以外は、実施例６と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜実施例９＞

加熱温度を１５０℃、加熱時間を６０分に変更した以外は、実施例６と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0088] ＜実施例１０＞

アクリロニトリルブタジエンゴムポリマーの代わりに天然ゴム（商品名ＨＡ－ＬＡＴＥＸ、株式会社レヂテックス製、固形分濃度６１．７重量％）を用いた以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜実施例１１＞

アクリロニトリルブタジエンゴムポリマーの代わりに天然ゴム（商品名ＨＡ－ＬＡＴＥＸ、株式会社レヂテックス製、固形分濃度６１．７重量％）を用いた以外は、実施例３と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0089] ＜実施例１２＞

以下のようにして調製したＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦを用いた以外は、実施例１１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0090] ［酸化セルロースナノファイバーの製造］

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度８５％）５．００ｇ（絶乾）をＴＥＭＰＯ（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ社）３９ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し０．０５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム５１４ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し１．０ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍＬに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが３．５ｍｍｏｌ／ｇになるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨが低下するが、３Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。次亜塩素酸ナトリウムが消費されて系内のｐＨが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプを分離し、分離された

パルプを十分に水洗して、酸化されたパルプ（酸化（カルボキシル化）セルロース）を得た。この時のパルプ収率は９１重量％であり、酸化反応に要した時間は８０分、カルボキシル基量は１．０ｍｍｏｌ／ｇであった。これを水で１．０重量％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０Ｍｐａ）で３回処理して、酸化（カルボキシル化）セルロースナノファイバー分散液（１．０重量％（ｗ／ｖ））を得た。平均繊維径は３ｎｍ、アスペクト比は２７０であった。

[0091] ＜実施例１３＞

以下のようにして調製したカルボキシメチル化ＣＮＦを用いた以外は、実施例１１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0092] ［カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造］

パルプを混ぜることができる撹拌機に、パルプ（ＮＢＫＰ（針葉樹晒クラフトパルプ）、日本製紙製）を乾燥質量で２００ｇ、水酸化ナトリウムを乾燥質量で１１１ｇ（出発原料の無水グルコース残基当たり２．２５倍モル）加え、パルプ固形分が２０重量％になるように水を加えた。その後、３０℃で３０分撹拌した後にモノクロロ酢酸ナトリウムを２１６ｇ（有効成分換算、パルプのグルコース残基当たり１．５倍モル）添加した。３０分撹拌した後に、７０℃まで昇温し１時間撹拌した。その後、反応物を取り出して中和、洗浄して、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度０．２５のカルボキシルメチル化したパルプを得た。これに水を加えて固形分濃度１重量％とし、高圧ホモジナイザーにより２０℃、１５０ＭＰａの圧力で５回処理することにより解繊しカルボキシメチル化セルロースナノファイバー（１重量％（ｗ／ｖ））を得た。平均繊維径は１５ｎｍ、アスペクト比は５０であった。

[0093] ＜実施例１４＞

以下のようにして調製したリン酸エステル化ＣＮＦを用いた以外は、実施例１１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0094] ［リン酸エステル化セルロースナノファイバーの製造］

リン酸二水素ナトリウム二水和物６．７５ｇ、リン酸水素二ナトリウム４．８３ｇを１９．６２ｇの水に溶解し、リン酸系化合物の水溶液（以下、「リン酸化試薬」という。）を得た。針葉樹未晒クラフトパルプ（ＮＵＫＰ、水分８０重量％、ＪＩＳ　Ｐ８１２１に準じて測定されるカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）５８０ｍＬ）に、濃度が４重量％になるように水を加えた。その後、ダブルディスクリファイナーを用いて、変則ＣＳＦ（平織り８０メッシュ、パルプ採取量を０．３ｇとした以外はＪＩＳ　Ｐ８１２１に準ずる）が２００ｍＬ、長さ平均繊維長が０．６６ｍｍになるまで叩解した。これにより得たセルロース懸濁液を０．３重量％に希釈し、含水率９０重量％、固形分（絶乾質量）３ｇのパルプシート（厚み２００μｍ）を抄紙法で得た。このパルプシートを前記リン酸化試薬３１．２ｇ（乾燥パルプ１００重量部に対してリン元素量として８０重量部）に浸漬し、１０５℃の送風乾燥機（ヤマト科学株式会社ＤＫＭ４００）で１時間加熱後、さらに１５０℃で３０分間加熱処理して、セルロース繊維にリン酸基を導入した。次いで、セルロース繊維にリン酸基を導入したパルプシートに５００ｍＬのイオン交換水を加え、撹拌洗浄後、脱水した。脱水後のシートを３００ｍＬのイオン交換水で希釈し、撹拌しながら、１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液５ｍＬを少しずつ添加し、ｐＨが１２～１３のセルロース懸濁液を得た。その後、このセルロース懸濁液を脱水し、５００ｍＬのイオン交換水を加えて洗浄を行った。この脱水洗浄をさらに２回繰り返した。洗浄脱水後に得られたシートにイオン交換水を添加した後、撹拌し、０．５重量％のセルロース懸濁液にした。このセルロース懸濁液を、解繊処理装置（エムテクニック社製、クレアミックス－２．２Ｓ）を用いて、２１５００回転／分の条件で３０分間解繊処理して、解繊セルロース（リン酸エステル化セルロースナノファイバー）懸濁液を得た。解繊セルロース懸濁液に含まれるセルロースについて透過型電子顕微鏡により観察したところ、幅４ｎｍ程度の微細繊維状セルロースが含まれていることが確認された。また、Ｘ線回折により、セルロースはセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、ＦＴ－ＩＲによる赤外線吸

収スペクトルの測定により、１２３０～１２９０ｃｍ$^{-1}$にリン酸基に基づく吸収が見られ、リン酸基の付加が確認された。この時のリン酸基導入量は微細繊維状セルロース１ｇ（重量）あたり１．４ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0095] ＜実施例１５＞

ゴム成分とセルロースナノファイバーとの重量比が１００：５となるようにした以外は、実施例１１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0096] ＜実施例１６＞

ゴム成分としてアクリロニトリル－ブタジエンゴムポリマーラテックスの代わりに、クロロプレンゴムポリマーラテックス（昭和電工株式会社　ショウプレン５７１、固形分濃度５０．６重量％）を用いた以外は実施例３と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0097] ＜実施例１７＞

ゴム成分としてアクリロニトリル－ブタジエンゴムポリマーラテックスの代わりにスチレン－ブタジエンゴムポリマーラテックス（日本ゼオン株式会社　Ｎｉｐｏｌ　ＬＸ１１０、固形分濃度４０．５重量％）を用いた以外は実施例３と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0098] ＜比較例１＞

前記加熱工程を実施しなかった以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0099] ＜比較例２＞

酸化セルロースナノファイバーを用いない以外は、実施例１と同様にして繊維非含有ゴム組成物を製造し、評価した。

[0100] ＜比較例３＞

加熱工程を実施しない以外は、比較例２と同様にして繊維非含有ゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例４＞

加熱工程を実施しない以外は、実施例６と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例５＞

加熱工程を実施しない以外は、実施例１０と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例６～９＞

加熱工程を実施しない以外は、実施例１２～１５と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

[0101] ＜比較例１０＞

酸化セルロースナノファイバーを用いず、かつ加熱工程を実施しない以外は、実施例１０と同様にして繊維非含有ゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例１１＞

加熱工程を実施しない以外は、実施例１６と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例１２＞

酸化セルロースナノファイバーを用いず、かつ加熱工程を実施しない以外は、実施例１６と同様にして繊維非含有ゴム組成物を製造し、評価した。

[0102] ＜比較例１３＞

加熱工程を実施しない以外は、実施例１７と同様にしてゴム組成物を製造し、評価した。

＜比較例１４＞

酸化セルロースナノファイバーを用いず、かつ加熱工程を実施しない以外は、実施例１７と同様にして繊維非含有ゴム組成物を製造し、評価した。

これらの結果を表１に示す。

[0103]

[表1-1]

		加熱条件 温度(℃)／時間(分)	繊維	セルロース種類	置換基導入量 (mmol/g)	置換基導入量 (置換度)	セルロース成分配合量 (phr)	ゴム成分の種類	破断応力 (MPa)	M50 (MPa)	M100 (MPa)
実施例	1	120/30	有	TEMPO	1.6	--	20	NBR	19.2	6.8	10.1
	2	120/60	有	TEMPO	1.6	--	20	NBR	17.5	7.2	10.5
	3	150/30	有	TEMPO	1.6	--	20	NBR	19.2	7.5	11.7
	4	150/60	有	TEMPO	1.6	--	20	NBR	22.3	7.7	13.1
	5	180/30	有	TEMPO	1.6	--	20	NBR	22.7	8.6	14.7
	6	120/30	有	カチオン化	--	0.05	20	NBR	14.3	12.3	13.4
	7	120/60	有	カチオン化	--	0.05	20	NBR	14.2	12.2	13.2
	8	150/30	有	カチオン化	--	0.05	20	NBR	15	11.9	13.6
	9	150/60	有	カチオン化	--	0.05	20	NBR	14.9	11.5	13.4
	10	120/30	有	TEMPO	1.6	--	20	NR	22.8	2.4	5.1
	11	150/30	有	TEMPO	1.6	--	20	NR	23.2	2.9	6.4
	12	150/30	有	TEMPO	1.0	--	20	NR	22.0	2.2	4.5
	13	150/30	有	CM化	--	0.25	20	NR	20.4	2.2	4.3
	14	150/30	有	リン酸エステル化	1.4	--	20	NR	20.6	1.9	4.0
	15	150/30	有	TEMPO	1.6	--	5	NR	21.5	1.7	2.7
	16	150/30	有	TEMPO	1.6	--	20	CR	19.7	8.2	13.7
	17	150/30	有	TEMPO	1.6	--	20	SBR	6.9	2.2	3.0

[0104]

[表1-2]

		加熱条件 温度(℃)／時間(分)	繊維	セルロース種類	置換基導入量 (mmol/g)	置換基導入量 (置換度)	セルロース成分配合量 (phr)	ゴム成分の種類	破断応力 (MPa)	M50 (MPa)	M100 (MPa)
比較例	1	なし	有	TEMPO	1.6	–	20	NBR	17	5.8	8.9
	2	120/30	無	無	–	–	0	NBR	4.5	1.1	1.6
	3	なし	無	無	–	–	0	NBR	5.1	1.1	1.7
	4	なし	有	カチオン化	–	0.05	20	NBR	13.3	10.6	11.9
	5	なし	有	TEMPO	1.6	–	20	NR	21.1	2.0	4.3
	6	なし	有	TEMPO	1.0	–	20	NR	20.5	1.8	4.0
	7	なし	有	CM化	–	0.25	20	NR	20.1	1.6	3.7
	8	なし	有	リン酸エステル化	1.4	–	20	NR	20.0	1.5	3.4
	9	なし	有	TEMPO	1.6	–	5	NR	20.1	1.1	2.0
	10	なし	無	無	–	–	0	NR	19.5	0.4	0.9
	11	なし	有	TEMPO	1.6	–	20	CR	18.7	5.7	12.0
	12	なし	無	無	–	–	0	CR	11.2	0.8	1.1
	13	なし	有	TEMPO	1.6	–	20	SBR	5.0	1.3	2.0
	14	なし	無	無	–	–	0	SBR	2.8	0.8	1.3

[0105] 加熱工程を経て得た本発明のマスターバッチから製造されたゴム組成物は優れた機械的特性を有する。これは、セルロースナノファイバーの表面が疎水化してゴムとの相溶性が向上したためと推察される。

請求の範囲

[請求項1] （ａ）ゴム成分とセルロース系繊維を含む混合物を得る工程、および

（ｂ）前記混合物を、１００～３００℃で５～６００分加熱する工程、を含む、

マスターバッチの製造方法。

[請求項2] 前記工程（ａ）を、前記ゴム成分の分散液または溶液、あるいは前記セルロース系繊維の分散液を用いて実施し、

前記工程（ｂ）の前に、当該分散媒または溶媒を除去する工程をさらに含む、

請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記セルロース系繊維が、化学変性されたセルロース系繊維である、請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記セルロース系繊維の長さ加重平均繊維長が５０～２０００ｎｍ、長さ加重平均繊維径が２～５００ｎｍである、請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 前記ゴム成分が、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）ポリマー、天然ゴム（ＮＲ）ポリマー、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）ポリマー、またはクロロプレンゴム（ＣＲ）ポリマーを含む、請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５に記載の方法でマスターバッチを調製する工程、および

当該マスターバッチに架橋剤を混合する工程を含む、未架橋ゴム組成物の製造方法。

[請求項7] 請求項６に記載の未架橋ゴム組成物を架橋する工程を含む、ゴム組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/20(2006.01)i, *C08L1/02*(2006.01)i, *C08L9/02*(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)
C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08L1/02, C08L9/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2015-093882 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May 2015 (18.05.2015), claims; paragraphs [0011] to [0046], [0068] to [0092] (Family: none)	1-7 1-7
X Y	JP 2013-204010 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; paragraphs [0011] to [0025], [0041] to [0068] (Family: none)	1,4-7 1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)	26 September 2017 (26.09.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/0136939 A1 (LECHTENBOEHMER Annette et al.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraphs [0006] to [0024], [0047], [0048], [0051] to [0059] & EP 2333008 A1 & CN 102086276 A	1-7
Y	JP 2006-206864 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0012] to [0017], [0029] to [0037] & US 2007/0241480 A1 claims; paragraphs [0011] to [0017], [0028] to [0046] & WO 2006/070770 A1 & EP 1833885 A1 & CN 1914258 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２５３０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/20(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L9/02(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.　C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08L1/02, C08L9/02

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 Y	JP 2015-093882 A（三菱化学株式会社）2015.05.18, 【特許請求の範囲】, 【0011】-【0046】, 【0068】-【0092】（ファミリーなし）	1-7 1-7
X Y	JP 2013-204010 A（東洋ゴム工業株式会社）2013.10.07, 【特許請求の範囲】, 【0011】-【0025】, 【0041】-【0068】（ファミリーなし）	1,4-7 1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
１９．０９．２０１７	２６．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　４５１６
深谷　陽子
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	US 2011/0136939 A1 (LECHTENBOEHMER Annette et al) 2011.06.09, Claims, [0006]-[0024], [0047], [0048], [0051]-[0059] & EP 2333008 A1 & CN 102086276 A	1-7
Y	JP 2006-206864 A (横浜ゴム株式会社) 2006.08.10, 【特許請求の範囲】, 【0012】-【0017】, 【0029】-【0037】 & US 2007/0241480 A1, Claims, [0011]-[0017], [0028]-[0046] & WO 2006/070770 A1 & EP 1833885 A1 & CN 1914258 A	1-7