(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
2024年7月4日(04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/142813 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/043623

(22) 国際出願日： 2023年12月6日(06.12.2023)

(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 2022-208459 2022年12月26日(26.12.2022) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人信州大学(**SHINSHU UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).

(72) 発明者: 後藤 彰宏(**GOTOU, Akihiro**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). ▲高▼田 じゆん(**TAKADA, Jun**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 宮田 勇悟(**MIYATA, Yuugo**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 野口 徹(**NOGUCHI, Toru**); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 小▲高▼ 功(**ODAKA, Isao**); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 万場 泰雄(**BAMBA, Yasuo**); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6－10－1 六本木ヒルズ森タワー23階 ＴＭＩ総合法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/142813 A1

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION AND RUBBER

(54) 発明の名称： ゴム組成物及びゴム

(57) **Abstract:** A rubber composition comprising a nanocellulose and a rubber component, wherein the nanocellulose contains a cellulose raw material oxide derived from hypochlorous acid or a salt thereof and does not substantially contain an N-oxyl compound. The ratio of the value of elongation at break of a rubber formed from said rubber composition to the value of elongation at break of a rubber formed from a control rubber composition in which the nanocellulose has been removed from said rubber composition is at least 0.90 and less than 1.15.

(57) 要約：ナノセルロースと、ゴム成分とを含む、ゴム組成物であって、前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴム組成物から形成されるゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、ゴム組成物等。

明　細　書

発明の名称 ： ゴム組成物及びゴム

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びゴムに関する。

背景技術

[0002] 近年、軽量かつ強度に優れる材料として、補強材を配合して強度を高めたゴムが広く用いられており、植物繊維を樹脂の補強材として使用する研究が進められている。植物繊維は、人工的に合成するのではなく、植物由来の繊維をほぐして使用される。植物繊維は、燃焼の際に灰分として殆ど残らないため、焼却炉内の灰分の処理や、埋立て処理等の問題が生じない。このため、植物繊維を樹脂の補強材として利用する研究が進められており、特に植物繊維をナノレベルにまで解繊したナノセルロースの利用が研究されている。

[0003] ナノセルロースの一種として、次亜塩素酸又はその塩によって原料セルロースを酸化することで得られる酸化物に由来するナノセルロースが知られている。例えば、特許文献１には、有効塩素濃度が１４～４３質量％の次亜塩素酸またはその塩を用いて、セルロース系原料を酸化させて酸化セルロースを製造する工程と、該酸化セルロースを解繊処理してナノ化させる工程とを有するナノセルロースの製造方法が記載されている。また、特許文献２には、有効塩素濃度が６質量％～１４質量％の次亜塩素酸またはその塩を用いて、ｐＨを５．０～１４．０の範囲に調整しながら、セルロース系原料を酸化反応させ、当該酸化セルロースを解繊処理してナノ化させる工程を有するナノセルロースの製造方法が記載されている。

[0004] ゴムの強度を高めるためにセルロース系繊維が補強材として使用されることがあるが、セルロース系繊維をゴム補強材とした場合、親水性のセルロースと疎水性のゴムを複合化させたものでは、補強材のゴムへの親和性、分散性が悪く十分なゴムの特性を発揮できないという問題がある。

[0005] 特許文献３には、機械的特性を従来レベル以上に向上するようにしたタイ

ヤ用ゴム組成物を提供することを目的としており、「極性基を０．１モル％以上有する変性ジエン系ゴムを５質量％以上含むジエン系ゴム１００質量部に、酸化セルロースナノファイバーを１～５０質量部配合することを特徴とするタイヤ用ゴム組成物」が記載されている。

[0006] 特許文献４には、ゴム成分をセルロースナノファイバーによって補強する複合材料を提供することを目的としており、「ゴム成分と、カチオン界面活性剤と、セルロースナノファイバーと、ケイ素原子含有疎水化剤と、を含み、前記ケイ素原子含有疎水化剤は、下記式（１）で示される水酸基あるいはアルコキシ基を１分子中に２個以上有するシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物からなるオルガノシラン化合物、及びオルガノシラザン化合物から選ばれる少なくとも１種であり、前記セルロースナノファイバーは、前記ゴム成分１００質量部に対して５．０質量部～４０．０質量部が配合され、前記カチオン界面活性剤は、前記セルロースナノファイバー１質量部に対して０．１質量部～２．５質量部が配合され、前記ケイ素原子含有疎水化剤は、前記セルロースナノファイバー１質量部に対して０．０５質量部以上、かつ、前記ゴム成分１００質量部に対して３０．０質量部以下が配合される、複合材料。$R^2_mSi(OR^1)_{4-m}$ （１）

（式（１）中、R^1は水素原子あるいは炭素原子数１～４の炭化水素基であり、R^2は炭素原子数１～１０の非置換又は置換の炭化水素基であり、ｍは０、１又は２である。）」が記載されている。

[0007] 特許文献３及び４においては、酸化セルロースナノファイバー又はセルロースナノファイバーとして、具体的には２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）を用いた酸化により得られるものが使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第２０１８／２３０３５４号

特許文献2：国際公開第２０２０／０２７３０７号

特許文献3：特開２０１９－１４７８７７号

特許文献4：特開２０２１－０１４５１２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、破断伸びを維持しながら引張強さに優れたゴムを形成可能なゴム組成物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

[0010] 本発明者等が鋭意検討した結果、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を解繊したナノセルロースを使用することにより、破断伸びを維持しながら引張強さに優れたゴムを形成できることを見出した。

[0011] 本発明は以下の実施形態を含む。

［１］

ナノセルロースと、ゴム成分とを含む、ゴム組成物であって、

前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、

前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴム組成物から形成されるゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、

ゴム組成物。

［１－１］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、［１］に記載のゴム組成物。

［１－２］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９５以上１．１０以下である、［１］又は［１－１］に記載のゴム組成物。

［１－３］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、

１．００以上１．０５以下である、［１］～［１－２］のいずれかに記載のゴム組成物。

［２］

前記ナノセルロースの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して、０．５質量部以上５０質量部以下である、［１］～［１－３］のいずれかに記載のゴム組成物。

［３］

マスターバッチとして使用される、［１］～［２］のいずれかに記載のゴム組成物。

［４］

［１］～［３］のいずれかに記載のゴム組成物から形成されたゴム。

［５］

ゴム組成物から形成されたゴムであって、

前記ゴム組成物が、ナノセルロースと、ゴム成分とを含み、

前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、

前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成された対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、

ゴム。

［５－１］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、［５］に記載のゴム。

［５－２］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９５以上１．１０以下である、［５］又は［５－１］に記載のゴム。

［５－３］

前記対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、

１．００以上１．０５以下である、［５］～［５－２］のいずれかに記載のゴム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、破断伸びを維持しながら引張強さに優れたゴムを形成可能なゴム組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は、ニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）のみを使用した場合、並びに次亜塩素酸で酸化したナノセルロースとＮＢＲとを使用した場合の応力－ひずみ曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0015] ＜ゴム組成物＞

本発明の一実施形態は、ナノセルロースと、ゴム成分とを含む、ゴム組成物であって、前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴム組成物から形成されるゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、ゴム組成物に関する。

[0016] 本実施形態に係るゴム組成物は、破断伸びを維持しながら引張強さに優れたゴムを形成することができる。ＴＥＭＰＯで酸化されたナノセルロースを使用した場合、引張強さは向上するが、破断伸びが低下するため、これに反して、次亜塩素酸又はその塩で酸化されたナノセルロースを使用した場合に、破断伸びを維持しながら引張強さが向上することは、驚くべきことである。破断伸びが維持される理由としては、例えば、ゴム成分と、次亜塩素酸又はその塩で酸化されたナノセルロースのカルボキシ基との相互作用が原因で

あると想定されるが、本発明は前記想定理由によって何ら限定されるものではない。

[0017] 対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴム組成物から形成されるゴムの破断伸びの値の比（以下「破断伸び比」という。）は、好ましくは０．９０以上であり、より好ましくは０．９５以上であり、更に好ましくは１．００以上である。破断伸び比の上限は特に限定されないが、例えば、１．１５未満、１．１０以下、又は１．０５以下としてもよい。破断伸び比の範囲は、上述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。破断伸び比の範囲は、例えば、０．９０以上１．１５未満、０．９５以上１．１０以下、又は１．００以上１．０５以下、としてもよい。

[0018] 破断伸び比は、例えば、ナノセルロースの量、ゴム成分の種類を変更すること、又はナノセルロースとゴム成分との混合方法によって調節することができる。例えば、ナノセルロースの量を増やすことによって、破断伸び比が高くなる傾向にある。

[0019] 本実施形態に係るゴム組成物から形成されるゴム、及び対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの測定方法は以下のとおりである。

（１）シート状のゴム又は対照ゴムから、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に記載のダンベル状６号形の測定サンプル（厚さ：１．１～１．２ｍｍ）を切り出す。

（２）測定サンプルに対して、引張試験機（例えば、ＩＮＳＴＲＯＮ製、ＩＮＳＴＲＯＮ　５５６６Ａ）を用いて、２３±２℃、標線間距離２０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／ｍｉｎの条件で、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に基づいて引張試験を行う。

[0020] なお、ゴム及び対照ゴムの形成方法は以下のとおりである。

（１）溶融混練機（例えば、東洋精機製作所製、ラボプラストミル１０Ｓ１００、ミキサーＲ６０、バンバリー形ブレード）を使用し、設定温度４０℃、回転数６０ｒｐｍの条件で、ゴム組成物又は対照ゴム組成物を５分間素練りする。

（２）混錬物に、３．２ｐｈｒの架橋剤（例えば、日本油脂製パークミルＤ）を加え、更に１０分間混練りする。

（３）架橋剤を加えた混錬物を１ｍｍ厚の型枠に入れ、ＳＵＳ板で上下を挟み、熱プレス機で１６５℃、２０ＭＰａの条件で３０分間処理し、シート状のゴムを得る。

[0021] 破断伸びのより具体的な測定方法、並びにゴム及び対照ゴムのより具体的な形成方法は下記実施例に記載の通りである。

[0022] 本実施形態に係るゴム組成物からナノセルロースを除いた対照ゴム組成物は、ナノセルロースを使用しないこと以外は、前記ゴム組成物と同種かつ同量の成分を混合して作製すればよい。

[0023] 本実施形態に係るゴム組成物は、マスターバッチとして使用してもよい。すなわち、本実施形態に係るゴム組成物を、他のゴム成分等と混ぜて使用してもよい。

[0024] ［酸化セルロース］

本明細書における「酸化セルロース」とは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であって、解繊前のものを意味する。

[0025] 次亜塩素酸又はその塩としては、例えば、次亜塩素酸水、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜塩素酸アンモニウムが挙げられる。

[0026] 次亜塩素酸又はその塩の使用量は特に制限されないが、反応系の有効塩素濃度が６～４３質量％となるように使用することが好ましい。有効塩素濃度は、６～１４質量％の低濃度としてもよいし、１４～４３質量％の高濃度としてもよい。

[0027] 次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、以下のように定義される。次亜塩素酸は水溶液として存在する弱酸であり、次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸の水素が他の陽イオンに置換された化合物である。例えば、次亜塩素酸塩である次亜塩素酸ナトリウムは溶媒中（好ましくは水溶液中）に存在するため、次亜塩素酸ナトリウムの濃度ではなく、溶液中の有効塩素量として濃度が測

定される。ここで、次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素について、次亜塩素酸ナトリウムの分解により生成する２価の酸素原子の酸化力が１価の塩素の２原子当量に相当するため、次亜塩素酸ナトリウム（ＮａＣＩＯ）の結合塩素原子は、非結合塩素（Cl_2）の２原子と同じ酸化力を持ち、有効塩素＝２×（ＮａＣＩＯ中の塩素）となる。測定の具体的な手順としては、まず試料を精秤し、水、ヨウ化カリウム及び酢酸を加えて放置し、遊離したヨウ素についてデンプン水溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し有効塩素濃度を測定する。

[0028] セルロース系原料は、セルロースを主体とする材料であれば特に限定されず、例えば、パルプ、天然セルロース、及びセルロースを機械的処理することにより解重合した微細セルロース等が挙げられる。セルロース系原料は、Ｉ型結晶構造を有することが好ましい。セルロース系原料としては、パルプを原料とする結晶セルロース等の市販品をそのまま使用することができる。その他、おからや大豆皮等、セルロース成分を多量に含む未利用バイオマスを原料としてもよい。また、使用する酸化剤を原料パルプの中に浸透しやすくする目的で、予めセルロース系原料を適度な濃度のアルカリで処理してもよい。

なお、植物の主成分はセルロースであり、セルロース分子が束になったものがセルロースミクロフィブリルと称される。セルロース系原料中のセルロースもまた、セルロースミクロフィブリルの形態で含まれている。

[0029]（Ｎ－オキシル化合物）

本実施形態における酸化セルロースは、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化することによって得られ、この酸化においてＴＥＭＰＯ等のＮ－オキシル化合物は用いられない。そのため、酸化セルロースは、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない。したがって、酸化セルロースは、Ｎ－オキシル化合物による環境や人体への影響が十分に低減されており安全性が高い。

[0030] 本明細書において、酸化セルロースが「Ｎ－オキシル化合物を実質的に含

まない」とは、酸化セルロースを製造する際にＮ－オキシル化合物が用いられていない、酸化セルロース中にＮ－オキシル化合物が全く含まれていない、又はＮ－オキシル化合物の含有量が酸化セルロースの総量に対して、２．０質量ｐｐｍ以下、好ましくは１．０質量ｐｐｍ以下であることを意味する。

また、Ｎ－オキシル化合物の含有量が、セルロース系原料からの増加分として、好ましくは２．０質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１．０質量ｐｐｍ以下である場合も、「Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない」こととする。

[0031] Ｎ－オキシル化合物の含有量は、公知の手段で測定することができる。公知の手段としては、微量全窒素分析装置（例えば、日東精工アナリテック（株）製、装置名：ＴＮ－２１００Ｈ）を用いる方法が挙げられる。

[0032] （カルボキシ基量）

本実施形態における酸化セルロースのカルボキシ基量は、０．２０～２．０ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。当該カルボキシ基量が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であると、酸化セルロースに十分な易解繊性を付与することができる。これにより、温和な条件によって解繊処理を行った場合にも、品質が均一化されたナノセルロース含有スラリーを得ることができ、スラリーの粘度安定性、ハンドリング性を向上させることができる。一方、カルボキシ基量が２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であると、解繊処理時にセルロースが過度に分解することを抑制でき、粒子状のセルロースの比率が少なく品質が均一なナノセルロースを得ることができる。これによって、分散性が向上すると考えられる。

[0033] 上記観点から、酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは０．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更に好ましくは０．３５ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より更に好ましくは０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更により好ましくは０．４２ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、一層好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より一層好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ超過であり、更

に一層好ましくは０．５５ｍｍｏｌ／ｇ以上である。

また、酸化セルロースのカルボキシ基量は、２．０ｍｍｏｌ／ｇ未満であってもよく、１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、１．２ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、０．９ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

[0034] 酸化セルロースのカルボキシ基量の好ましい範囲は、上述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは０．３０～２．０ｍｍｏｌ／ｇであり、更に好ましくは０．３５以上２．０ｍｍｏｌ／ｇ未満であり、より更に好ましくは０．３５～１．５ｍｍｏｌ／ｇであり、更により好ましくは０．４０～１．５ｍｍｏｌ／ｇであり、一層好ましくは０．５０～１．２ｍｍｏｌ／ｇであり、より一層好ましくは０．５０超過１．２ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、更に一層好ましくは０．５５～１．０ｍｍｏｌ／ｇである。

[0035] 酸化セルロースのカルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、酸化セルロースを水と混合した水溶液に０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５にした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、ｐＨが１１．０になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から下記式を用いて算出した値である。詳細は、後述する実施例に記載の方法にしたがう。カルボキシ基量は、酸化反応の反応時間、反応温度、反応液のｐＨ等を変更することにより調整することができる。

カルボキシ基量＝ａ（ｍｌ）×０．０５／酸化セルロース質量（ｇ）

[0036] 本実施形態における酸化セルロースは、好適には、セルロースを構成するグルコピラノース環の水酸基のうち少なくとも２個が酸化された構造を有し、より具体的には、グルコピラノース環の第２位及び第３位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有することが好ましい。また、酸化セルロースにおけるグルコピラノース環の第６位の水酸基は酸化されず、水酸基のままであることが好ましい。なお、酸化セルロースが有するグルコ

ピラノース環におけるカルボキシ基の位置は、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにより解析することができる。

[0037] レーヨンはセルロースと同一の化学構造を持ち、その酸化物（酸化レーヨン）は水溶性である。酸化レーヨンを重水に溶かして溶液一次元^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行うことで１６５～１８５ｐｐｍにカルボキシ基に帰属される炭素のピークが観察される。次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物の一態様では、このケミカルシフト範囲に２本のシグナルが出現する。さらに、溶液二次元ＮＭＲ測定によって、カルボキシ基は２位と３位に導入されたものと決定することができる。

[0038] 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物の固体^{13}Ｃ－ＮＭＲでは、カルボキシ基の導入量が多い場合は１６５～１８５ｐｐｍに２本のシグナルが出現し、カルボキシ基の導入量が少ない場合には非常にブロードなシグナルが出現しうる。酸化レーヨンの結果からわかるように、２位と３位に導入されたカルボキシ基炭素のシグナルは近接しており、分解能の低い固体^{13}Ｃ－ＮＭＲでは２本のシグナルの分離が不十分となる。よって、カルボキシ基の導入量が少ない場合にはブロードなシグナルとして観察される。つまり、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルでは、１６５～１８５ｐｐｍに出現するピークの広がりを評価することで２位と３位にカルボキシ基が導入されていることを確認できる。

[0039] すなわち、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおける１６５ｐｐｍ～１８５ｐｐｍの範囲のピークにベースラインを引いて、全体の面積値を求めた後、ピークトップで面積値を垂直分割して得られる２つのピーク面積値の比率（大きな面積値／小さな面積値）を求め、該ピーク面積値の比率が１．２以上であればブロードなピークであるといえる。

また、上記ブロードなピークの有無は、１６５ｐｐｍ～１８５ｐｐｍの範囲のベースラインの長さＬと、上記ピークトップからベースラインへの垂線の長さＬ’との比によって判断することができる。すなわち、比Ｌ’／Ｌが０．１以上であれば、ブロードなピークが存在すると判断できる。上記比Ｌ

’／Ｌは、０．２以上であってもよく、０．３以上であってもよく、０．４以上であってもよく、０．５以上であってもよい。比Ｌ’／Ｌの上限値は特に制限されないが、通常３．０以下あればよく、２．０以下であってもよく、１．０以下であってもよい。

[0040] 上記グルコピラノース環の構造は、Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 48, 17800-17806に記載の方法に準じて解析することにより決定することもできる。

[0041] （重合度）

本実施形態における酸化セルロースの重合度は、６００以下であることが好ましい。酸化セルロースの重合度が６００以下であると、解繊に要するエネルギーが減り、解繊しやすくなる傾向にある。また、解繊が不十分な酸化セルロースが少なくなるため、分散性が向上する傾向にある。さらに、得られるナノセルロースの大きさが均一となり、ナノセルロースを含むスラリーの粘度が低くなる傾向にある。

[0042] 易解繊性の観点からは、酸化セルロースの重合度の下限は特に設定されない。ただし、酸化セルロースの重合度が５０未満であると、繊維状というより粒子状のセルロースの割合が多くなり、分散剤としての機能が低下する恐れがある。上記の観点から、酸化セルロースの重合度は、５０以上６００以下の範囲であることが好ましい。

[0043] 酸化セルロースの重合度は、より好ましくは５８０以下であり、更に好ましくは５６０以下であり、より更に好ましくは５５０以下であり、一層好ましくは５００以下であり、より一層好ましくは４５０以下であり、更に一層好ましくは４００以下である。

酸化セルロースの重合度は、より好ましくは６０以上であり、更に好ましくは７０以上であり、より更に好ましくは８０以上であり、一層好ましくは９０以上であり、より一層好ましくは１００以上であり、更に一層好ましくは１１０以上であり、特に好ましくは１２０以上である。

[0044] 酸化セルロースの重合度の好ましい範囲は、上述の上限及び下限を適宜組

み合わせることにより定めることができる。酸化セルロースの重合度は、より好ましくは６０～６００であり、更に好ましくは７０～６００であり、より更に好ましくは８０～６００であり、更により好ましくは８０～５５０であり、一層好ましくは８０～５００であり、より一層好ましくは８０～４５０であり、特に好ましくは８０～４００である。

[0045] 酸化セルロースの重合度は、酸化反応の際の反応時間、反応温度、ｐＨ、及び次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度等を変更することにより調整することができる。具体的には、酸化度を高めると重合度が低下する傾向があることから、重合度を小さくするには、例えば酸化の反応時間及び／又は反応温度を大きくする方法が挙げられる。他の方法として、酸化セルロースの重合度は、酸化反応時の反応系の攪拌条件によって調整することができる。例えば、攪拌翼等を用いて反応系を十分に均一化した条件下であれば、酸化反応が円滑に進行し、重合度が低下する傾向がある。一方、スターラーによる攪拌等のように反応系の攪拌が不十分となりやすい条件下では、反応が不均一になりやすく、酸化セルロースの重合度を十分に低減することが難しい。また、酸化セルロースの重合度は、原料セルロースの選択によっても変動する傾向がある。このため、セルロース系原料の選択によって酸化セルロースの重合度を調整することもできる。

[0046] 酸化セルロースの重合度は、粘度法により測定された平均重合度（粘度平均重合度）である。酸化セルロースの重合度は、以下の方法により測定することができる。

ｐＨ１０に調整した水素化ホウ素ナトリウム水溶液に酸化セルロースを加え、２５℃で５時間、還元処理を行う。水素化ホウ素ナトリウム量は、酸化セルロース１ｇに対して０．１ｇとする。還元処理後、吸引ろ過にて固液分離、水洗を行い、得られた酸化セルロースを凍結乾燥させる。純水１０ｍｌに乾燥させた酸化セルロース０．０４ｇを加えて２分間撹拌した後、１Ｍ銅エチレンジアミン溶液１０ｍｌを加えて溶解させる。その後、キャピラリー型粘度計にて２５℃でブランク溶液の流下時間とセルロース溶液の流下時間

を測定する。ブランク溶液の流下時間（ｔ０）とセルロース溶液の流下時間（ｔ）、酸化セルロースの濃度（ｃ［ｇ／ｍｌ］）から次式のように相対粘度（ηr）、比粘度（ηsp）、固有粘度（［η］）を順次求め、粘度測の式から酸化セルロースの重合度（ＤＰ）を計算する。

ηｒ＝η／η０＝ｔ／ｔ０

ηｓｐ＝ηｒ－１

［η］＝ηｓｐ／（１００×ｃ（１＋０．２８ηｓｐ））

ＤＰ＝１７５×［η］

[0047] ［酸化セルロースの製造方法］

本実施形態における酸化セルロースは、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化することにより製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、国際公開第２０２２／００９９７９号、国際公開第２０２２／００９９８０号に記載の方法が挙げられる。酸化セルロースは、市販品として入手することもでき、例えば、東亞合成株式会社製アロンフィブロ（登録商標）等が挙げられる。

[0048] ［ナノセルロース］

本明細書における「ナノセルロース」とは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であって、解繊後のものを意味する。

[0049] ナノセルロースは、セルロースを微細化したものの総称を表し、微細セルロース繊維やセルロースナノクリスタル等を含む。微細セルロース繊維は、セルロースナノファイバー（ＣＮＦとも記載する）ともいう。

[0050] ナノセルロースは、カルボキシ基を含む。カルボキシ基はＨ型（－ＣＯＯＨ）であってもよく、塩型であってもよい。塩の種類は、特に制限されないが、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マグネシウム塩、アルミニウム塩等のその他の金属塩；アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。

[0051] ナノセルロースは、１本単位の繊維の集合体である。ナノセルロースがカ

ルボキシル化ナノセルロースを含む場合、少なくとも１本のカルボキシル化ナノセルロースを含んでいればよく、カルボキシル化ナノセルロースが主成分であることが好ましい。ここでカルボキシル化ナノセルロースが主成分であるとは、ナノセルロース全量に占めるカルボキシル化ナノセルロースの割合が５０質量％超過であること、好ましくは７０質量％超過であること、より好ましくは８０質量％超過であることを指す。上記割合の上限は１００質量％であるが、９８質量％であってもよく、９５質量％であってもよい。

[0052]（Ｎ－オキシル化合物）

本実施形態におけるナノセルロースは、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない。ナノセルロースが「Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない」ことの意味、及びＮ－オキシル化合物の含有量の測定方法は、上記［酸化セルロース］の（Ｎ－オキシル化合物）の欄の記載に従うものとする。

[0053]（カルボキシ基量）

本実施形態におけるナノセルロースのカルボキシ基量及びその測定方法は、上記［酸化セルロース］の（カルボキシ基量）の欄の記載に従うものとする。

[0054]（平均繊維長）

本実施形態におけるナノセルロースの平均繊維長は、好ましくは５０～７００ｎｍであり、より好ましくは５０～５００ｎｍであり、更に好ましくは５０～３００ｎｍであり、より更に好ましくは６０～３００ｎｍであり、更により好ましくは７０～２００ｎｍである。

平均繊維長が５０ｎｍ以上であると、ナノセルロースの特長である粘性が発現しやすくなる。平均繊維長が７００ｎｍ以下であると、ナノセルロースを含むスラリーの過度な増粘を抑制し、ハンドリングしやすくなる傾向にある。

[0055]（平均繊維幅）

本実施形態におけるナノセルロースの平均繊維幅は、好ましくは１～２００ｎｍであり、より好ましくは１～１５ｎｍであり、更に好ましくは１～１

０ｎｍであり、より更に好ましくは１～５ｎｍである。

平均繊維幅が１ｎｍ以上であると、ナノセルロースを含むゴムの強度が向上しやすくなる。平均繊維幅が２００ｎｍ以下であると、ゴム成分と配合しやすくなる。

[0056] ナノセルロースの平均繊維幅及び平均繊維長は、ナノセルロースの濃度が概ね１～１０ｐｐｍとなるようにナノセルロースと水とを混合し、十分に希釈したセルロース水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、走査型プローブ顕微鏡を用いてナノセルロースの形状観察を行い、得られた像より任意の本数の繊維を無作為に選択し、形状像の断面高さ＝繊維幅とし、周囲長÷２＝繊維長とすることにより算出した値である。このような平均繊維幅及び平均繊維長の算出には、画像処理のソフトウェアを用いることができる。このとき画像処理の条件は任意であるが、条件によって同一画像であっても算出される値に差が生じる場合がある。条件による値の差の範囲は、平均繊維長については±１００ｎｍの範囲内であることが好ましい。条件による値の差の範囲は、平均繊維幅については±１０ｎｍの範囲内であることが好ましい。

[0057] 平均繊維長及び平均繊維幅は、詳細には以下の方法にしたがい測定することができる。

オックスフォード・アサイラム社製　走査型プローブ顕微鏡「ＭＦＰ－３Ｄ　ｉｎｆｉｎｉｔｙ」を用いて、ＡＣモードでナノセルロースの形状観察を行う。

平均繊維長については、得られた画像を画像処理ソフトウェア「ＩｍａｇｅＪ」を用いて二値化し解析を行う。繊維１００本以上について、繊維長＝「周囲長」÷２として平均繊維長を求める。

平均繊維幅については、「ＭＦＰ－３Ｄ　ｉｎｆｉｎｉｔｙ」に付属されているソフトウェアを用いて、繊維５０本以上について、形状像の断面高さ＝繊維幅として数平均繊維幅を求める。

[0058] （アスペクト比）

本実施形態におけるナノセルロースのアスペクト比（平均繊維長／平均繊

維幅）は、２０以上２００以下であることが好ましい。アスペクト比が２００以下であることにより、ナノセルロースの分散性が向上し、ゴムの強度が更に向上する傾向にある。こうした観点から、アスペクト比は、より好ましくは１９０以下であり、さらに好ましくは１８０以下である。

その一方で、アスペクト比が低すぎる、すなわち、ナノセルロースの形状が細長い繊維状というよりも太い棒状である場合、偏在により凝集が起こり、分散性が低下する傾向にある。そのため、アスペクト比は、好ましくは２０以上であり、より好ましくは３０以上であり、さらに好ましくは４０以上である。

[0059] ナノセルロースのアスペクト比の範囲は、上述の下限及び上限を適宜組み合わせることにより定めることができる。アスペクト比は、好ましくは２０以上２００以下であり、より好ましくは３０以上１９０以下であり、更に好ましくは４０以上１８０以下である。

[0060] （ゼータ電位）

本実施形態におけるナノセルロースのゼータ電位は、好ましくは－３０ｍＶ以下である。ゼータ電位が－３０ｍＶ以下（すなわち、絶対値が３０ｍＶ以上）であると、ミクロフィブリル同士の反発が十分に得られ、機械的解繊時に表面電荷密度が高いナノセルロースが生じやすくなる。これにより、ナノセルロースの分散安定性が向上し、スラリーとしたときの粘度安定性、ハンドリング性に優れたものとすることができる。

[0061] ゼータ電位の下限は、特に制限されないが、通常－１００ｍＶ以上であればよい。ゼータ電位が－１００ｍＶ以上（すなわち、絶対値が１００ｍＶ以下）の場合には、酸化の進行に伴う繊維方向の酸化切断が抑制される傾向にあるため、均一なサイズのナノセルロースを得ることができ、水中でナノセルロースが安定でかつ分散性が高まり、得られた分散液にはナノセルロースが均一に含まれる。

[0062] 上記の観点から、ナノセルロースのゼータ電位は、－３５ｍＶ以下が好ましく、－４０ｍＶ以下がより好ましく、－５０ｍＶ以下が更に好ましい。

また、ナノセルロースのゼータ電位は、－９０ｍＶ以上が好ましく、－８５ｍＶ以上がより好ましく、－８０ｍＶ以上が更に好ましく、－７７ｍＶ以上がより更に好ましく、－７０ｍＶ以上が更により好ましく、－６５ｍＶ以上が一層好ましい。

[0063] ナノセルロースのゼータ電位の範囲は、上述の下限及び上限を適宜組み合わせることにより定めることができる。ゼータ電位は、好ましくは－９０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、より好ましくは－８５ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、更に好ましくは－８０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下である、より更に好ましくは－７７ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、更により好ましくは－７０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、一層好ましくは－６５ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、より一層好ましくは－６５ｍＶ以上－３５ｍＶ以下である。

[0064] ナノセルロースのゼータ電位は、ナノセルロースと水とを混合してナノセルロースの濃度を０．１質量％としたセルロース水分散体につき、ｐＨ８．０、２０℃の条件で測定した値である。具体的には、以下の方法で測定することができる。

ナノセルロースを含む分散体に純水を加えて、ナノセルロースの濃度が０．１％になるように希釈する。希釈後のナノセルロースの水分散体に、０．０５ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨ８．０に調整して、大塚電子社製ゼータ電位計（ＥＬＳＺ－１０００）によりゼータ電位を２０℃で測定する。

[0065]（光透過率）

本実施形態におけるナノセルロースを分散媒中に分散させたナノセルロース分散体は、セルロース繊維の光散乱等が少なく、高い光透過率を示すことができる。具体的には、ナノセルロースを水と混合して固形分濃度０．１質量％とした混合液における光透過率が９５％以上であることが好ましい。当該光透過率は、より好ましくは９６％以上であり、さらに好ましくは９７％以上であり、よりさらに好ましくは９９％以上である。なお、光透過率は、分光光度計により測定した波長６６０ｎｍでの値である。

[0066] 光透過率は、以下の方法で測定することができる。

ナノセルロースの固形分濃度０．１質量％水分散体を１０ｍｍ厚の石英セルに入れて、分光光度計（ＪＡＳＣＯ Ｖ－５５０）により波長６６０ｎｍの光透過率を測定する。

[0067] ゼータ電位及び光透過率は、次亜塩素酸又はその塩を用いて酸化することにより制御でき、特に、酸化反応の反応時間、反応温度、撹拌条件等を調整することにより制御することができる。具体的には、反応時間を長くする、及び／又は反応温度を高くするに従って、セルロース系原料中のセルロースミクロフィブリル表面への酸化が進行し、静電的反発や浸透圧によりフィブリル間の反発が強まることにより平均繊維幅がより小さくなる傾向がある。また、酸化をより進行させる側（すなわち、酸化度合いを高くする側）に酸化の反応時間、反応温度及び撹拌条件の１つ以上を設定する（例えば、反応時間を長くする）ことによってゼータ電位を高くできる傾向にある。

[0068] ゴム組成物をマスターバッチとして使用する場合、ナノセルロースの量は、ゴム成分（固形分量）１００重量部に対して、好ましくは０．５～３０質量部であり、より好ましくは１～２５質量部であり、更に好ましくは２～２０質量部である。

[0069] ゴム組成物をそのまま使用する場合（言い換えると、ゴム成分を追加しない場合）、ナノセルロースの量は、ゴム成分（固形分量）１００重量部に対して、好ましくは５～５０質量部であり、より好ましくは８～４０質量部であり、更に好ましくは１０～３０質量部である。

[0070] ［ナノセルロースの製造方法］

ナノセルロースは、上述の酸化セルロースを解繊することにより製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、国際公開第２０２２／００９９７９号、国際公開第２０２２／００９９８０号に記載の方法が挙げられる。ナノセルロースは、酸化セルロースの市販品（例えば、東亞合成株式会社製アロンフィブロ（登録商標）等）を解繊することにより得ることもできる。

[0071] ［ゴム成分］

本実施形態に係るゴム組成物は、上述のナノセルロースに加えて、ゴム成分を含む。ゴム成分としては、例えば、天然ゴム成分、及び合成ゴム成分が挙げられる。

[0072] 天然ゴム成分としては、例えば、化学修飾を施さない天然ゴムポリマー；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等が挙げられる。

[0073] 合成ゴム成分としては、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等が挙げられる。

[0074] ゴム成分の態様は、固形状であってもよく、ゴム成分を分散媒に分散させた分散液（ラテックス）であってもよく、溶媒に溶解した溶液であってもよい。分散媒及び溶媒としては、例えば、水、及び有機溶媒が挙げられる。分散媒及び溶媒の量はそれぞれ、ゴム成分１００重量部に対して１０～１０００質量部であればよい。

[0075] ゴム成分は、架橋前のものであってもよいし、一部が架橋したものであってもよい。

[0076] ［その他の成分］

本実施形態に係るゴム組成物は、その他の成分を含んでいてもよい。その

他の成分としては、例えば、後述の＜ゴム＞の欄に記載の架橋剤を挙げることができる。

[0077] ＜ゴム組成物の製造方法＞

本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態におけるナノセルロースと、ゴム成分とを適宜混合することによって、製造することができる。また、本実施形態に係るゴム組成物は、公知の方法によって本実施形態におけるナノセルロースと、ゴム成分とを混合し、製造してもよい。ナノセルロースを含むゴム組成物の製造方法としては、特に制限されないが、例えば、オープンロールを用いる方法によって製造することができ、具体的には、特開２０１５－９８５７６号公報等を参照することができる。

[0078] 本発明の一実施形態は、本実施形態に係るゴム組成物の製造方法であって、本実施形態におけるナノセルロースと、ゴム成分とを混合して、混合物を得る工程と、前記混合物をオープンロールによって薄通ししてゴム組成物を得る分散工程と、を含む、製造方法に関する。前記分散工程において、ナノセルロースをゴム組成物中に分散させることができる。

[0079] また、本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態におけるナノセルロースと、ゴム成分との混合物を溶融混錬することによっても製造することができる。これによって、本実施形態における破断伸び比をより高くなるよう調整することができる。

具体的には、本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態におけるナノセルロースとゴム成分とを混合して、第一の混合物を得る工程と、前記第一の混合物を乾燥する工程と、乾燥された第一の混合物を溶融混錬する工程とを含む製造方法によっても製造することができる。また、上記第一の混合物は、破断伸び比をより高くする観点から、ホモミキサーや遊星式撹拌機等の撹拌機を用いて、ナノセルロースを分散させる処理をすることが好ましい。

[0080] ＜ゴム＞

本発明の一実施形態は、上述のゴム組成物から形成されたゴムに関する。本実施形態に係るゴムは、ゴム組成物の架橋物と表現することもできる。

[0081] 本発明の一実施形態は、ゴム組成物から形成されたゴムであって、前記ゴム組成物が、ナノセルロースと、ゴム成分とを含み、前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成された対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、ゴムに関する。ここで、ゴム組成物、対照ゴム組成物、破断伸び比などの詳細については、上記＜ゴム組成物＞の欄に記載の通りである。

[0082] 本実施形態に係るゴムは、例えば、ゴム組成物を加熱すること、及び／又は、ゴム組成物を架橋剤と反応させることにより得られる。

[0083] 架橋剤としては、例えば、硫黄、金属酸化物、樹脂架橋剤、有機過酸化物、及びトリアジン誘導体等を挙げることができる。これらは単独で、あるいは２種以上併用して用いることができる。

[0084] 硫黄としては、例えば、粉末硫黄、微粉硫黄、沈降性硫黄、コロイド硫黄、塩化硫黄等を挙げることができる。

[0085] 金属酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化銅等を挙げることができる。

[0086] 樹脂架橋剤としては、例えば、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、熱反応性フェノール樹脂、フェノールジアルコール系樹脂、ビスフェノール樹脂、熱反応性ブロモメチルアルキル化フェノール樹脂等のアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂類を挙げることができる。

[0087] 有機過酸化物としては、例えば、アルキルパーオキサイド、アリールパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシドを好適に用いることができる。

[0088] トリアジン誘導体としては、例えば、２，４，６－トリメルカプト－ｓ－トリアジン、２－メチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、

２－（ｎ－ブチルアミノ）－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－オクチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－プロピルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジアリルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジメチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジブチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジ（ｉｓｏ－ブチルアミノ）－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジプロピルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジ（２－エチルヘキシル）アミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ジオレイルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２－ラウリルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジンもしくは２－アニリノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、又はこれらのナトリウム塩若しくはジナトリウム塩が挙げられる。

[0089] 架橋剤の添加量は、適宜調整すればよく、ゴム成分１００質量部に対して、通常０．０１～１５質量部であり、好ましくは０．１～１０質量部であり、より好ましくは０．１～５質量部である。

[0090] 架橋の際の温度は、適宜調整すればよく、通常２０～２００℃の範囲であればよい。

実施例

[0091] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「％」は、特に断らない限り質量部及び質量％を意味する。以下、ｐｈｒ（ｐａｒｔｓ ｐｅｒ ｈｕｎｄｒｅｄ ｒｕｂｂｅｒ）はゴム成分１００重量部に対する該物質の重量部を意味する。

[0092] ＜カルボキシ基量の測定＞

酸化セルロースの濃度を０．５質量％に調整した酸化セルロース水分散体６０ｍｌに、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５にした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、ｐＨが１１．０になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費され

た水酸化ナトリウム量（ａ）から、下記式を用いてカルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）を算出した。

カルボキシ基量＝ａ（ｍｌ）×０．０５／酸化セルロースの質量（ｇ）

[0093] ［製造例１：酸化セルロースの製造］

パルプ（ＫＣフロック　Ｗ１００ＧＫ、日本製紙）をセルロース系原料として使用した。

ビーカーに有効塩素濃度が４２質量％である次亜塩素酸ナトリウム５水和物結晶を３５０ｇ入れ、純水を加えて撹拌し、有効塩素濃度が２１質量％の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得た。そこへ３５質量％塩酸を加えて撹拌し、ｐＨを１１．０とした。この次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の撹拌機（スリーワンモータ、ＢＬ６００）にて、プロペラ型撹拌羽根を使用して２００ｒｐｍで撹拌しながら恒温水浴により３０℃にした後、上記パルプを５０ｇ加えた。

セルロース系原料を添加後、同じ恒温水槽で３０℃に保温した状態で、４８質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えながら反応中のｐＨを１１．０に維持した。プロペラ型撹拌羽根を使用して２００ｒｐｍで撹拌を行い、４時間の酸化反応を行った（ｐＨ維持は継続）。

反応終了後、ろ布（中尾フィルター社製、ＫＥ０２２、通気度０．３ｃｃ／ｃｍ^2／ｓｅｃ）を使用して加圧ろ過により生成物を固液分離し、得られた酸化セルロース固体を純水で洗浄した。酸化セルロースのカルボキシ基量は、０．７ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0094] なお、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は以下の方法により測定した。

（次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定）

次亜塩素酸ナトリウム５水和物結晶を純水に加えた水溶液０．５８２ｇを精密に量り、純水５０ｍＬを加え、ヨウ化カリウム２ｇ及び酢酸１０ｍＬを加え、直ちに密栓して暗所に１５分間放置した。１５分間の放置後、遊離したヨウ素を０．１ｍｏｌ／Ｌチオ硫酸ナトリウム溶液（溶液ファクター１．

０００）で滴定した結果（指示薬　デンプン試液）、滴定量は３４．５５ｍＬであった。別に空試験を行い補正し、０．１ｍｏｌ／Ｌチオ硫酸ナトリウム溶液１ｍＬが３．５４５ｍｇＣｌに相当するので、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は２１質量％であった。

[0095] ［製造例２：ナノセルロースの製造］

製造例１で得られた酸化セルロースの水分散体（固形分７．５％）に対してホモミキサー（プライミクス製、ロボミックス）１０，０００ｒｐｍ、液量３００ｍＬによる処理を４６分行い、酸化セルロースをナノセルロースに解繊し、ナノセルロース水分散液を得た。平均繊維幅は、３．７ｎｍ、平均繊維長は１５０ｎｍであった。

[0096] ［実施例１］

固形分として１００ｐｈｒのニトリルブタジエンゴムラテックス（日本ゼオン製、Ｎｉｐｏｌ　ＬＸ５１３、濃度４５ｗｔ％。以下、該ゴムを「ＮＢＲ」という）と、固形分として２０ｐｈｒの製造例２で得られたナノセルロース水分散液（固形分７．５ｗｔ％）とを混ぜ、ホモミキサー（プライミクス製、ロボミックス）３，０００ｒｐｍで１分間処理し、遊星式撹拌機（ＴＨＩＮＫＹ製、あわとり練太郎ＡＲＥ３１０）でＭｉｘ　２，０００ｒｐｍ・３０秒間、及びＤｅｆｏａｍ　２，２００ｒｐｍ・３０秒間の分散処理を行い、ゴム組成物を得た。

上記ゴム組成物に、ＣＮＦが５ｐｈｒへと希釈される量のＮＢＲゴム単体（後述のの比較例１の方法で乾燥したもの）を加え、プラスチック製バットにキャストして、５０℃で３日間乾燥させた。このキャスト乾燥品をバッチ式溶融混練機（東洋精機製作所製、ラボプラストミル１０Ｓ１００、ミキサーＲ６０、バンバリー形ブレード）で、設定温度４０℃、回転数６０ｒｐｍの条件で５分間素練りし、架橋剤（日本油脂製パークミルＤ（「ＤＣＰ」とも記載する））３．２ｐｈｒを加え、さらに１０分間混練りすることで混錬物を得た。

この混錬物を１ｍｍ厚の型枠に入れ、ＳＵＳ板で上下を挟み、熱プレス機

で１６５℃、２０ＭＰａ、３０分間の処理によって架橋反応及び成形を施すことで、５ｐｈｒのＣＮＦを含むシート状のゴムを得た。後述する＜強度評価＞にしたがって、得られたシート状のゴムの強度の試験を行った。

[0097] ［比較例１］

ゴム単体を混練し、評価した。すなわち、ＮＢＲのラテックスをプラバット上にキャストして、５０℃で３日間乾燥した。以降は実施例１と同様の混練と試験を実施した。

[0098] ［実施例２］

カルボキシ変性ＮＢＲラテックス（日本ゼオン社製、Ｎｉｐｏｌ１５７１Ｃ２、固形分４５質量％、以下、該ゴムを「Ｘ－ＮＢＲ」という）と、製造例２で得られた酸化セルロース水分散液を自公転攪拌機（シンキー社製、自転公転ミキサー）で混練して混合液を得た。次に、混合液をバットに流し込み、オーブンにて４０～５０℃、約２４時間で乾燥して水系溶媒を除去し混合物を得た。得られた混合物の水分率は５％以下であった。

次に、オープンロール（二本ロール、安田精機社製、１９１－ＴＨ　テストミキシングロール）に混合物を巻き付けて混練した後、混合物を薄通し（ロール温度１０℃～３０℃、ロール間隔０．３ｍｍ以下、ロール速度比１．１）、中間体を得た。

さらに、中間体をオープンロールに再び巻き付けて酸化亜鉛、老化防止剤を混合したあと、さらに架橋剤（ＤＣＰ）を投入して混合し、分出ししたシートを１６５℃、３０分間加圧成形して厚さ１ｍｍのシート状の架橋体サンプルを得た。

[0099] ［比較例２］

ゴム単体を混練し、評価した。すなわち、Ｘ－ＮＢＲのラテックスをプラバット上にキャストして、５０℃で３日間乾燥した。以降は実施例２と同様の混練と試験を実施した。

[0100] ＜強度評価＞

強度評価は、以下の引張試験により行なった。

シート状ゴムから、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に記載のダンベル状６号形の形に切り出して得たサンプル（厚さ：１．１～１．２ｍｍ）を、引張試験機（ＩＮＳＴＲＯＮ製、ＩＮＳＴＲＯＮ　５５６６Ａ）を用いて、２３±２℃、標線間距離２０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／ｍｉｎでＪＩＳ　Ｋ６２５１に基づいて引張試験を行った。

引張試験によって、５０％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、１００％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、３００％モジュラス（σ３００（ＭＰａ））、引張強さ（ＴＳ（ＭＰａ））、破断時伸び（Ｅｂ（％））、弾性率を測定した。

[0101] 各ゴムの強度評価の結果を表１に示す。実施例１及び比較例１の結果を図１に示す。実施例１の破断伸び比は、比較例１を基準とした。実施例２の破断伸び比は、比較例２を基準とした。

[0102] [表1]

			実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
配合	NBR	質量部	100	100	0	0
	X-NBR	質量部	0	0	100	100
	(次亜塩素酸) CNF	質量部	5	0	20	0
	DCP	質量部	3.2	3.2	3.2	3.2
物性	モジュラスσ50	MPa	2.3	1.5	3.7	1.7
	モジュラスσ100	MPa	4.7	3.3	3.7	2.5
	モジュラスσ300	MPa	−	−	−	−
	引張強さTS	MPa	7.2	5.1	23.5	10.0
	破断伸びEb	%	158	152	260	230
	弾性率	MPa	4.8	3.8	−	−
	破断伸び比	−	1.04	−	1.13	−

CNFの量は、CNF分散液の量ではなく、CNF自体の量である。

請求の範囲

[請求項1] ナノセルロースと、ゴム成分とを含む、ゴム組成物であって、

前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、

前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成される対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴム組成物から形成されるゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、

ゴム組成物。

[請求項2] 前記ナノセルロースの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して、０．５質量部以上５０質量部以下である、

請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項3] マスターバッチとして使用される、

請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項4] 請求項１又は２に記載のゴム組成物から形成されたゴム。

[請求項5] ゴム組成物から形成されたゴムであって、

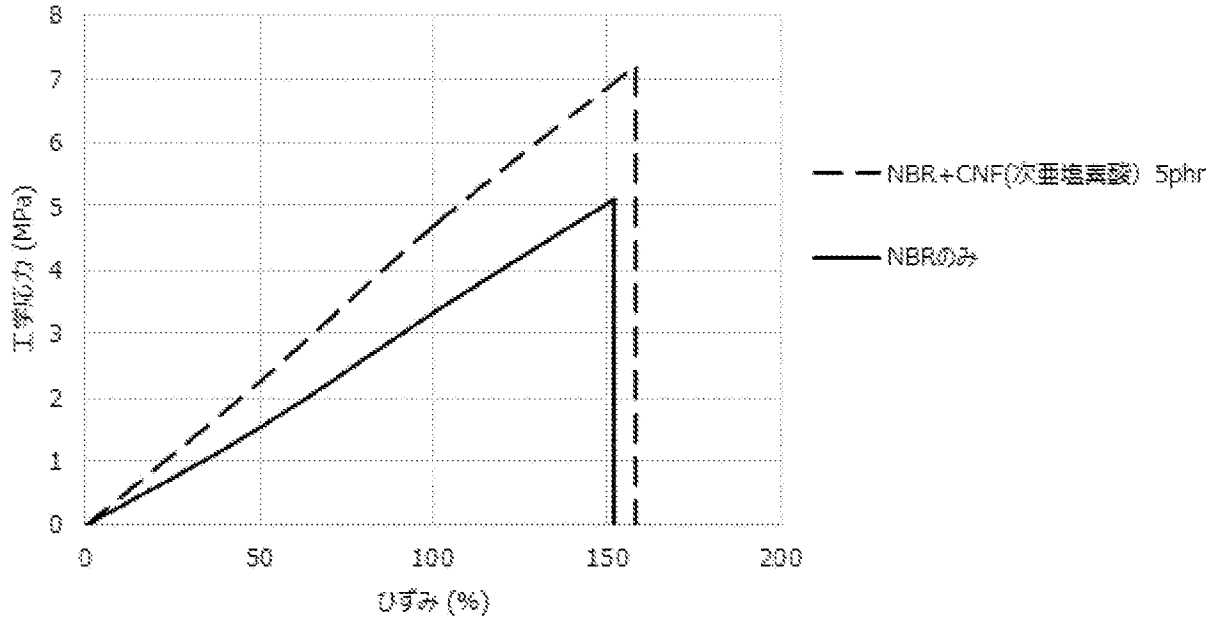
前記ゴム組成物が、ナノセルロースと、ゴム成分とを含み、

前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まず、

前記ゴム組成物から前記ナノセルロースを除いた対照ゴム組成物から形成された対照ゴムの破断伸びの値に対する、前記ゴムの破断伸びの値の比が、０．９０以上１．１５未満である、

ゴム。

[図1]


8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
50
100
150
200
引張応力 (MPa)
ひずみ (%)
NBR+CNF(次亜塩素酸) 5phr
NBRのみ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/043623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 21/00(2006.01)i; ***C08J 3/22***(2006.01)i; ***C08J 5/04***(2006.01)i; ***C08L 1/02***(2006.01)i
FI: C08L21/00; C08L1/02; C08J5/04; C08J3/22 CEQ

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L21/00; C08J3/22; C08J5/04; C08L1/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/102703 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 19 May 2022 (2022-05-19)	1-5
A	CN 112279927 A (JINAN UNIVERSITY) 29 January 2021 (2021-01-29)	1-5
A	WO 2020/184177 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17)	1-5
A	JP 2019-172858 A (NISSIN KOGYO CO., LTD.) 10 October 2019 (2019-10-10)	1-5
A	JP 2017-193814 A (KANTO DENKA KYOGYO CO., LTD.) 26 October 2017 (2017-10-26)	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2024	**13 February 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/043623

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/102703 A1	19 May 2022	EP 4245804 A1	
		CN 116390983 A	
CN 112279927 A	29 January 2021	(Family: none)	
WO 2020/184177 A1	17 September 2020	US 2022/0186015 A1	
		CN 113544158 A	
		KR 10-2021-0137113 A	
JP 2019-172858 A	10 October 2019	(Family: none)	
JP 2017-193814 A	26 October 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/043623

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 21/00(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08L 1/02(2006.01)i
FI: C08L21/00; C08L1/02; C08J5/04; C08J3/22 CEQ

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L21/00; C08J3/22; C08J5/04; C08L1/02

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2022/102703 A1 (東亞合成株式会社) 19.05.2022 (2022-05-19)	1-5
A	CN 112279927 A (JINAN UNIVERSITY) 29.01.2021 (2021-01-29)	1-5
A	WO 2020/184177 A1 (東亞合成株式会社) 17.09.2020 (2020-09-17)	1-5
A	JP 2019-172858 A (日信工業株式会社) 10.10.2019 (2019-10-10)	1-5
A	JP 2017-193814 A (関東電化工業株式会社) 26.10.2017 (2017-10-26)	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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
30.01.2024	13.02.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松元　洋 4J 4166
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/043623

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/102703 A1	19.05.2022	EP 4245804 A1	
		CN 116390983 A	
CN 112279927 A	29.01.2021	（ファミリーなし）	
WO 2020/184177 A1	17.09.2020	US 2022/0186015 A1	
		CN 113544158 A	
		KR 10-2021-0137113 A	
JP 2019-172858 A	10.10.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-193814 A	26.10.2017	（ファミリーなし）	