

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136902 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055684
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 25 日(25.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-034646 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
特願 2015-034647 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
特願 2015-063528 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015) 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: 田上 歩(TAGAMI, Ayumu); 〒6950011 島根県江津市江津町 1 2 8 0 番地 日本製紙株式会社内 Shimane (JP). 薦田 裕治(SHIMADA, Yuji); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 4-6 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒
- 1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8 番 1 号 虎の門三井ビルディング 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADDITIVE FOR RUBBER COMPOSITION, AND RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物用添加剤およびゴム組成物

(57) Abstract: Provided are: an additive for rubber compositions which is used for obtaining rubber compositions excellent in terms of moldability, mechanical property, etc.; and a rubber composition excellent in terms of moldability, mechanical property, etc. The additive for rubber compositions comprises powdery cellulose having an average particle diameter of 15-70 μm . Preferably, the powdery cellulose has a degree of polymerization of 150-1,200, a degree of crystallinity of 70-90%, an apparent specific gravity of 0.15-0.6 g/mL, an angle of repose of 45-60°, and a water content of 5% or less. The rubber composition comprises a rubber component, a filler, and powdery cellulose having an average particle diameter of 15-70 μm .

(57) 要約: 成形性、機械的特性等に優れたゴム組成物を得るためのゴム組成物用添加剤、または成形性、機械的特性等に優れたゴム組成物を提供する。ゴム組成物用添加剤は、平均粒子径が 15~70 μm である粉末状セルロースを含む。粉末状セルロースは、好ましくは重合度が 150~1200、結晶化度が 70~90%、見掛け比重が 0.15~0.6 g/mL、安息角が 45~60°、水分が 5% 以下である。ゴム組成物は、ゴム成分、充填材、および平均粒子径が 15~70 μm である粉末状セルロースを含む。



WO 2016/136902 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物用添加剤およびゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物用添加剤およびゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ゴム成分にカーボンブラックを添加して製造されたゴム組成物が知られている。

引用文献 1 には、ニトリルゴム、カーボンブラックを所定の配合比で含むゴム組成物が、耐泥水性、シール性を満足させ、自動車の転がり軸受を始め各種機械・装置のシール部材として用いられ得ることが記載されている。

引用文献 2 には、水素添加ニトリルゴム、カーボンブラック、および／または炭素繊維を含有するゴム組成物が記載され、特に、耐摩耗性、耐油性の要求レベルが高い摺動を伴うオイルシーリング用の部材として利用され得ることが記載されている。

一方、特許文献 3 には、水素化アクリルニトリルブタジエンゴム（水素化 NBR）、カーボンブラック、セルロースパウダーを所定の配合比で含むゴム組成物が、パワーステアリング用のオイルシールとして利用され得ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2012-97213 号公報

特許文献 2：特許第 5158917 号公報

特許文献 3：特開 2003-336745 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ゴム成分に充填材（例、カーボンブラック、シリカ）を配合すると、引張強さなどの力学的強度、反発弾性が向上するが、機械的特性

の問題（特に、伸びの減少）が発生する。また、ゴムの成形性の指標となるムーニー粘度の上昇により、流動性が低下して、ゴム成形品の成形性が低下する。

また、ゴム組成物を、耐摩耗性、耐油性の要求レベルが高い摺動を伴うオイルシーリング用の部材として使用する際に、高温の油中で摺動部のオイルシール（ゴム被覆層）が摩耗し、オイル漏れを発生させることがある。

さらに、充填材の添加により、ゴム組成物の比重が増加し、ゴム組成物を使用した機械等のエネルギー効率が低下することがある。

そこで、本発明は、１）成形性、２）機械的特性、３）高温の油中におけるゴム摩耗深さの低減（オイル漏れ抑制性）４）比重の低減から選ばれる１以上に優れるゴム組成物、または該ゴム組成物を得るためのゴム組成物用添加剤を提供することを目的とする。または、本発明は、オイルシーリング用ゴム組成物を得るためのゴム組成物用添加剤もしくはオイルシーリング用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

[0005] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は、以下の〔１〕～〔１５〕を提供する。

〔１〕 平均粒子径が１５～７０ μm である粉末状セルロースを含む、ゴム組成物用添加剤。

〔２〕 粉末状セルロースの平均粒子径が２５～７０ μm である、〔１〕に記載のゴム組成物用添加剤。

〔３〕 粉末状セルロースの、重合度が１５０～１２００、結晶化度が７０～９０％、見掛け比重が０．１５～０．６ g/mL 、安息角が４５～６０°、水分が５％以下である、〔１〕または〔２〕に記載のゴム組成物用添加剤。

〔４〕 粉末状セルロースが、無機酸で処理したセルロース原料の粉碎物である、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のゴム組成物用添加剤。

〔５〕 ゴム組成物が、ゴム成分１００質量部およびカーボンブラック２０

～120質量部を含む、[1]～[4]のいずれか1つに記載のゴム組成物用添加剤。

[6] ゴム組成物が、ゴム成分100質量部およびシリカ20～60質量部を含む、[1]～[5]のいずれか1つに記載のゴム組成物用添加剤。

[7] ゴム組成物がオイルシーリング用である、[1]～[6]のいずれか1つに記載のゴム組成物用添加剤。

[8] ゴム成分、充填材、および平均粒子径が15～70 μ mである粉末状セルロースを含む、ゴム組成物。

[9] 粉末状セルロースの、重合度が150～1200、結晶化度が70～90%、見掛け比重が0.15～0.6g/mL、安息角が45～60°、水分が5%以下である、[8]に記載のゴム組成物。

[10] ゴム成分100質量部、充填材20～120質量部、および粉末状セルロース5～50質量部を含む、[8]または[9]に記載のゴム組成物。

[11] 充填材がカーボンブラックまたはシリカである、[8]～[10]のいずれか1つに記載のゴム組成物。

[12] 充填材20～60質量部を含む、[8]～[11]のいずれか1つに記載のゴム組成物。

[13] 粉末状セルロース10～40質量部を含む、[8]～[12]のいずれか1つに記載のゴム組成物。

[14] オイルシーリング用である、[8]～[13]のいずれか1つに記載のゴム組成物。

[15] [8]～[13]のいずれか1つに記載のゴム組成物を含むオイルシール。

[0006] また本発明は、以下の[2-1]～[2-3]を提供する。

[2-1] ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースを含むゴム組成物であって、該ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースの配合比が、ゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝100

：（５０～１２０）：（５～５０）（重量部）である、ゴム組成物。

〔２－２〕 前記ゴム成分がニトリルゴムである、〔２－１〕に記載のゴム組成物。

〔２－３〕 前記粉末状セルロースの、平均粒子径が１５～５０ μ m、重合度が１５０～１２００、結晶化度が７０～９０、見掛け比重が０．２～０．６g/ml、安息角が４５～６０°、水分が５％以下である、〔２－１〕または〔２－２〕に記載のゴム組成物。

〔０００７〕 また本発明は、以下の〔３－１〕～〔３－２〕を提供する。

〔３－１〕 ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースを含むオイルシーリング用ゴム組成物であって、該ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースの配合比が、ゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝１００：（２０～６０）：（５～３０）（重量部）である、オイルシーリング用ゴム組成物。

〔３－２〕 前記ゴム成分がニトリルゴムである、〔３－１〕に記載のオイルシーリング用ゴム組成物。

〔０００８〕 また本発明は、以下の〔４－１〕～〔４－３〕を提供する。

〔４－１〕 ゴム成分、シリカ、および粉末状セルロースを含むゴム組成物であって、該ゴム成分、シリカ、および粉末状セルロースの配合比が、ゴム成分：シリカ：粉末状セルロース＝１００：（２０～６０）：（１０～４０）（質量部）である、オイルシーリング用ゴム組成物。

〔４－２〕 前記ゴム成分が、エチレンプロピレンジエンゴムである、〔４－１〕に記載のオイルシーリング用ゴム組成物。

〔４－３〕 前記シリカが、シランカップリング剤で処理されたシリカである、〔４－１〕または〔４－２〕に記載のオイルシーリング用ゴム組成物。

〔０００９〕 また本発明は、以下を提供する。

ゴム組成物の添加剤としての、平均粒子径が１５～７０ μ mである粉末状セルロースの使用。

粉末状セルロースの、重合度が１５０～１２００、結晶化度が７０～９０

%、見掛け比重が0.15～0.6 g/mL、安息角が45～60°、水分が5%以下である、上記使用。

粉末状セルロースが、無機酸で処理したセルロース原料の粉碎物である、上記使用。

ゴム組成物が、ゴム成分100質量部およびカーボンブラック20～120質量部を含む、上記使用。

ゴム組成物が、ゴム成分100質量部およびシリカ20～60質量部を含む、上記使用。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、充填材（例、カーボンブラック、シリカ）が配合されたゴム組成物に、優れた成形性および機械的特性を付与し得る。および／または、本発明によれば、高温の油中におけるゴム摩耗深さの低減（オイル漏れ抑制性）および／またはゴム比重に優れるオイルシールとして用い得るゴム組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 1. ゴム組成物用添加剤

本発明のゴム組成物用添加剤は、平均粒子径が15～70 μm である粉末状セルロースを含む。なお、本発明の添加剤は、組成物であってよい。

[0012] （粉末状セルロース）

本発明に用いられる粉末状セルロースは、平均粒子径が15～70 μm であれば特に限定はない。粉末状セルロースは、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸（すなわち、無機酸）で酸加水分解処理したパルプなどのセルロース原料を粉碎処理、あるいは酸加水分解処理を施さないパルプなどのセルロース原料を機械粉碎して得ることができる。なお、本発明のゴム組成物用添加剤に用いられる粉末状セルロースとしては、酸加水分解処理したパルプなどのセルロース原料を粉碎処理した不純物の少ない粉末状セルロースを用いることが好ましい。

[0013] 本発明に用いられる粉末状セルロースは、平均粒子径が、15 μm 以上で

あり、好ましくは $22\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $35\ \mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径は、 $70\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $55\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $36\ \mu\text{m}$ 以下である。したがって、本発明に用いられる粉末状セルロースは、平均粒子径が $15\sim70\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $15\sim50\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $22\sim36\ \mu\text{m}$ であり、または好ましくは、 $25\sim70\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $35\sim55\ \mu\text{m}$ である。

平均粒子径が大きくなると、ムーニー粘度の低減効果が少なく、またゴム硬度が高くなり、機械物性が劣る傾向がある。一方、平均粒子径が小さくなると、ムーニー粘度の低減効果は向上するが、ゴムの補強効果が小さくなる傾向がある。

[0014] 本発明のゴム組成物用添加剤を、カーボンブラックを含むゴム組成物に配合する場合、粉末状セルロースの平均粒子径は、好ましくは、 $15\sim50\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $22\sim36\ \mu\text{m}$ である。本発明のゴム組成物用添加剤を、シリカを含むゴム組成物に配合する場合、粉末状セルロースの平均粒子径は、好ましくは $25\sim70\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $35\sim55\ \mu\text{m}$ である。

[0015] なお、本明細書において、平均粒子径は、レーザー散乱法を用いて測定され、粒度分布を蓄積分布として表した場合に、蓄積分布が 50% となるときの値を意味する。

[0016] 本発明で用いられる粉末状セルロースの重合度は、好ましくは 150 以上であり、より好ましくは 250 以上であり、さらに好ましくは 400 以上であり、特に好ましくは 600 以上である。粉末状セルロースの重合度は、好ましくは 1400 以下であり、より好ましくは 1200 以下であり、さらに好ましくは 800 以下である。したがって、粉末状セルロースの重合度は、好ましくは $150\sim1200$ であり、より好ましくは $400\sim800$ であり、または好ましくは $250\sim1400$ であり、より好ましくは $600\sim1200$ である。重合度が高いと、ゴム硬度が高くなる傾向がある。一方で、重

合度が低いと、ゴムの補強効果が少ない傾向がある。

[0017] 本発明のゴム組成物用添加剤を、カーボンブラックを含むゴム組成物に配合する場合、粉末状セルロースの重合度は、好ましくは150～1200であり、より好ましくは400～800である。

[0018] また、本発明のゴム組成物用添加剤を、充填材としてシリカを含むゴム組成物に配合する場合、粉末状セルロースの重合度は、好ましくは250～1400であり、より好ましくは600～1200である。

[0019] なお、本明細書において、粉末状セルロースの重合度は、第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験（2）記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法により得られた値を意味する。

[0020] 本発明に用いられる粉末状セルロースの結晶化度は、70～90が好ましく、80～90であることがより好ましい。結晶化度が低いと、加熱加硫の際に必要な時間が長く、作業性が悪化する傾向にある。結晶化度が80以上であれば、加硫速度への影響はほとんど確認されていない。なお、粉末状セルロースの結晶化度は、原料とするパルプの種類以外に製造方法が影響して変化し、酸加水分解処理されたセルロース原料を使用することで高い結晶化度を有する粉末状セルロースを得ることができる。なお、酸加水分解処理を行わずに、機械的な処理のみで製造された粉末状セルロースは、結晶化度が低い傾向がある。

なお、本明細書において、粉末状セルロースの結晶化度は、試料のX線回折を測定することで求めた値である。結晶化度の算出は、Segalらの手法（L. Segal, J. J. Greely, et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959）、および、Kamideらの手法（K. Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985）を用いて行い、X線回折測定から得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、002面の回折強度と、 $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から、次式により算出される。

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c : セルロースの結晶化度 (%)

I_{002C} : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度

[0021] 本発明に用いられる粉末状セルロースの見掛け比重は、好ましくは0.15以上であり、より好ましくは0.18以上であり、さらに好ましくは0.2以上であり、さらにより好ましくは0.3以上である。粉末状セルロースの見掛け比重は、好ましくは0.6以下であり、より好ましくは0.5以下であり、さらに好ましくは0.45以下であり、さらにより好ましくは0.35以下である。したがって、粉末状セルロースの見掛け比重は、好ましくは0.2～0.6であり、より好ましくは0.3～0.45であり、または好ましくは0.15～0.5であり、より好ましくは0.18～0.35である。見掛け比重が小さいと、粉体が嵩高く、ゴム組成物の成分（例、ゴム、カーボンブラック、シリカ等）への分散性が低下する傾向がある。一方、見掛け比重が大きいと、粉体は嵩が低く、コンパクトであるため、ゴム組成物の成分（例、ゴム、カーボンブラック、シリカ等）への分散性は良好であるが、粉体の平均粒子径が小さくなるため、ゴムの補強効果が小さくなる傾向がある。

[0022] 本発明のゴム組成物用添加剤を、カーボンブラックを含むゴム組成物に添加する場合、粉末状セルロースの見掛け比重は、好ましくは0.2～0.6であり、より好ましくは0.3～0.45である。

[0023] また、本発明のゴム組成物用添加剤を、シリカを含むゴム組成物に添加する場合、粉末状セルロースの見掛け比重は、好ましくは0.15～0.5であり、より好ましくは0.18～0.35である。

[0024] なお、本明細書において、見掛け比重は、100mLメスシリンダーに試料を10g投入し、メスシリンダーの底を試料の高さが低下しなくなるまでたたき続け、平らになった表面の目盛を読み、算出した値（g/mL）である。

[0025] 本発明に用いられる粉末状セルロースの安息角は、好ましくは 45° 以上

であり、より好ましくは 48° 以上である。粉末状セルロースの安息角は、好ましくは 60° 以下であり、より好ましくは 58° 以下であり、さらに好ましくは 56° 以下である。したがって、粉末状セルロースの安息角は、好ましくは $45\sim60^{\circ}$ であり、より好ましくは $48\sim56^{\circ}$ であり、または好ましくは $48\sim58^{\circ}$ である。安息角が大きいと、粉体流動性が悪い傾向があり、作業上好ましくない場合がある。一方、安息角が小さいと、粉体流動性が良好となり作業性が向上するものの、粉舞いなどが生じる傾向がある。

[0026] 本発明のゴム組成物用添加剤を、カーボンブラックを含むゴム組成物に添加する場合、粉末状セルロースの安息角は、好ましくは $45\sim60^{\circ}$ であり、より好ましくは $48\sim56^{\circ}$ である。

[0027] 本発明のゴム組成物用添加剤を、シリカを含むゴム組成物に添加する場合、粉末状セルロースの安息角は、好ましくは $45\sim60^{\circ}$ であり、より好ましくは $48\sim58^{\circ}$ である。

[0028] 本発明に用いられる粉末状セルロースの水分は、 5% 以下が好ましく、 3% 以下がより好ましい。水分が高くと、ゴムを加熱加硫する際に、加硫遅延の原因となる場合がある。また、成形後のゴムの強度（例、機械物性について）にも悪影響を及ぼす場合がある。したがって、粉末状セルロースの水分は低いほど好ましい。

[0029] （粉末状セルロースの製造：酸加水分解処理／粉砕処理）

本発明の粉末状セルロースの製造方法として、セルロース原料の調製工程、酸加水分解反応工程、中和・洗浄・脱液工程、乾燥工程、粉砕工程、分級工程からなる製造方法、セルロース原料に対して酸加水分解処理を行わずに機械粉砕を行う方法を例示することができる。

[0030] 具体的な粉末状セルロースの製造方法の例としては、以下の方法が挙げられる。まず、酸濃度 $0.10\sim1.2\text{ N}$ に調整したパルプ濃度 $3\sim10$ 重量％（固形分換算）の分散液を、温度 $80\sim100^{\circ}\text{C}$ 、時間 30 分間～ 3 時間の条件で酸加水分解処理を行う。次に、脱水工程で酸加水分解処理されたパ

ルプと廃酸とに固液分離し、酸加水分解処理を施したパルプにアルカリ剤を添加して中和し、洗浄する。その後、乾燥機で乾燥し、粉碎機で規定の大きさに機械的に粉碎・分級し、製造される。

なお、パルプ漂白工程からの流動パルプを原料とする場合、加水分解反応槽へ投入する前に濃度を高めるために、脱水機（例、スクリュープレス、ベルトフィルター）で濃縮した後反応槽へ所定量を投入してもよい。また、パルプのドライシートを原料とする場合、解砕機（例、ロールクラッシャー）などでパルプをほぐした後、反応槽へ投入してもよい。

[0031] 粉末状セルロースのセルロース原料としては、広葉樹由来のパルプ、針葉樹由来のパルプ、あるいは非木材パルプのパルプを例示することができ、パルプ化の方法としては、サルファイト蒸解法、クラフト蒸解法、ソーダ・キノン蒸解法、オルガノソルブ蒸解法などを例示することができる。また、セルロース原料の形態は特に限定されず、スラリー状でもシート状でも使用することができる。

[0032] セルロース原料を酸化加水分解処理する際の酸濃度は、特に限定されるものではないが、通常0.1～1.2 N程度である。酸加水分解処理の酸濃度が0.1 Nより低いと、酸によるセルロースの解重合を抑制出来るため、粉末状セルロースの重合度の低下は軽減されるが、セルロース本来の靱性のため、微細化するのが非常に困難である場合がある。一方、酸濃度が1.2 Nより高いと、セルロースの解重合が進み、粉末状セルロースの粒子径のコントロールは容易になり、粉体流動性は向上するが、重合度の低下が引き起こされ、機械物性が低下する傾向がある。

[0033] 粉碎機としては、カッティング式ミル：メッシュミル（株式会社ホーライ製）、アトムズ（株式会社山本百馬製作所製）、ナイフミル（パルマン社製）、カッターミル（東京アトマイザー製造株式会社製）、CSカッタ（三井鉱山株式会社製）、ロータリーカッターミル（株式会社奈良機械製作所製）、パルプ粗砕機（株式会社瑞光製）、シュレッター（神鋼パンテック株式会社製）等、ハンマー式ミル：ジョークラッシャー（株式会社マキノ製）、ハ

ンマークラッシャー（榎野産業株式会社製）、衝撃式ミル：パルベライザ（ホソカワミクロン株式会社製）、ファインインパクトミル（ホソカワミクロン株式会社製）、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン株式会社製）、イノマイザ（ホソカワミクロン株式会社製）、ファインミル（日本ニューマチック工業株式会社製）、CUM型遠心ミル（三井鉱山株式会社製）、イクシードミル（榎野産業株式会社製）、ウルトラプレックス（榎野産業株式会社製）、コントラプレックス（榎野産業株式会社製）、コロプレックス（榎野産業株式会社製）、サンプルミル（株式会社セイシン製）、バンタムミル（株式会社セイシン製）、アトマイザー（株式会社セイシン製）、トルネードミル（日機装株式会社製）、ネアミル（株式会社ダルトン製）、HT形微粉砕機（株式会社ホーライ製）、自由粉砕機（株式会社奈良機械製作所製）、ニューコスモマイザー（株式会社奈良機械製作所製）、ギャザーミル（株式会社西村機械製作所製）、スパーパウダーミル（株式会社西村機械製作所製）、ブレードミル（日清エンジニアリング株式会社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング株式会社製）、Npaクラッシャー（三庄インダストリー株式会社製）、ウイレー粉砕機（株式会社三喜製作所製）、パルプ粉砕機（株式会社瑞光製）、ヤコブソン微粉砕機（神鋼パンテック株式会社製）、ユニバーサルミル（株式会社徳寿工作所製）、気流式ミル：CGS型ジェットミル（三井鉱山株式会社製）、ミクロンジェット（ホソカワミクロン株式会社製）、カウンタジェットミル（ホソカワミクロン株式会社製）、クロスジェットミル（株式会社栗本鐵工所製）、超音速ジェットミル（日本ニューマチック工業株式会社製）、カレントジェット（日清エンジニアリング株式会社製）、ジェットミル（三庄インダストリー株式会社製）、エバラジェットマイクロナイザ（株式会社荏原製作所製）、エバラトリアードジェット（株式会社荏原製作所製）、セレンミラー（増幸産業株式会社製）、ニューミクロシクトマット（株式会社増野製作所製）、クリプトロン（川崎重工業株式会社製）、縦型ローラーミル：縦型ローラーミル（シニオン株式会社製）、縦型ローラーミル（シェフラー・ジャパン株式会社製）、ローラーミ

ル（コトブキ技研工業株式会社製）、V Xミル（株式会社栗本鐵工所）、K V M型豎形ミル（株式会社アーステクニカ）、I Sミル（株式会社I H I プラントエンジニアリング）、ターボミル（フロイント産業株式会社製）等が例示される。これらの中では、微粉碎性に優れる、トルネードミル（日機装株式会社製）、ブレードミル（日清エンジニアリング株式会社製）、自由粉碎機（株式会社奈良機械製作所製）、ターボミル（フロイント産業株式会社製）を用いることが好ましい。

[0034] 本発明における粉末状セルロースに、機能性付与、もしくは機能性向上を目的に、粉末状セルロースの原料とその他有機および／または無機成分を単独もしくは2種類以上任意の割合で混合し、粉碎することも可能である。また、原料に使用する天然セルロースの重合度を大幅に損なわない範囲で、化学的処理を施すことが可能である。

[0035] （粉末状セルロースの製造：粉碎処理のみ）

酸加水分解処理を施していない前記パルプを原料にして、機械粉碎のみで粉体を製造する場合、粉碎機は、微粉碎性の高い、豎型ローラーミルを用いることが好ましい。本発明において、豎型ローラーミルとは、ローラーミルに属する遠心式の豎型粉碎機のことであり、豎型ローラーミルは、円盤状のターンテーブルと、豎型ローラーで磨り潰すようにしてパルプを粉碎する。豎型ローラーミルの最大の特徴は、微粉碎性に優れることであり、その理由として、ローラーとテーブル間で原料を圧縮する力と、ローラーとテーブル間で発生する剪断力とで、原料を粉碎することが挙げられる。従来から使用されている粉碎機としては、豎型ローラーミル（シニオン株式会社製）、縦型ローラーミル（シェフラー・ジャパン株式会社製）、ローラーミル（コトブキ技研工業株式会社製）、V Xミル（株式会社栗本鐵工所）、K V M型豎形ミル（株式会社アーステクニカ）、I Sミル（株式会社I H I プラントエンジニアリング）等が例示される。

[0036] 本発明のゴム組成物用添加剤は、上記粉末状セルロースの他に、任意の成分を含んでいてもよい。

[0037] 本発明のゴム組成物用添加剤は、ゴム組成物に添加されて、ゴム組成物の成形性および機械的特性を優れたものとする。

(ゴム組成物)

ゴム組成物は、ゴム成分を含む。

[0038] (ゴム成分)

本発明において、ゴム成分として、天然ゴム、合成ゴム：イソプレンゴム（I R）、ブタジエンゴム（B R）、スチレン・ブタジエンゴム（S B R）、クロロプレンゴム（C R）、ニトリルゴム（N B R）、ポリイソブチレン（ブチルゴム I I R）、エチレンプロピレンゴム（E P M）、エチレンプロピレンジエンゴム（例、エチレンプロピレンブタジエンゴム）（E P D M）、クロロスルホン化ポリエチレン（C S M）、アクリルゴム（A C M）、フッ素ゴム（F K M）、エピクロルヒドリンゴム（C O, E C O）、ウレタンゴム（U）、シリコーンゴム（Q）などを例示することができ、特に限定されるものではないが、ニトリルゴムまたはエチレンプロピレンジエンゴム（例、エチレンプロピレンブタジエンゴム）を用いることが好ましい。ゴム組成物が、カーボンブラックをさらに含む場合は、ゴム成分は、好ましくはニトリルゴムである。ゴム組成物がシリカをさらに含む場合は、ゴム成分は、好ましくはエチレンプロピレンジエンゴムであり、より好ましくはエチレンプロピレンブタジエンゴムである。エチレンプロピレンジエンゴムは、好ましくはエチレンおよびプロピレンに、各種ジエン成分を少量共重合させたものである。

[0039] ニトリルゴムとしては、中ニトリル含有（C N：25～30%）、中高ニトリル含有（C N：31～35%）および高ニトリル含有（C N：36～42%）のいずれをも用いることができ、好ましくは中高ニトリル含量のものが好ましい。

[0040] また、これらのゴムの加硫は、一般にイオウまたはイオウ供与性化合物およびスルフェンアミド系、チウラム系化合物等の汎用の加硫促進剤を組合せて用いた加硫系によって行われる。有機過酸化物架橋も可能であり、有機過

酸化物としては、例えば第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、1, 1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3, 1, 3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4, 4-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等の一般的に用いられているものが用いられる。有機過酸化物架橋の際には、多官能性不飽和化合物、例えばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド等を併用することが好ましい。

[0041] 本発明のゴム組成物用添加剤を添加するゴム組成物は、好ましくは、充填材（例、カーボンブラック、シリカ）を含む。充填材として、カーボンブラックまたはシリカが好ましい。ゴム組成物には、これら充填材を1種類のみ使用してもよく、本発明の効果を阻害しない範囲で2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] (カーボンブラック)

本発明において、カーボンブラックとは、工業的に品質制御して製造される通常直径3～500nm程度の炭素の微粒子である。また、カーボンブラックには、その粒子表面の官能基を制御することにより、ゴムとなじみがよい性質を付与したものも含まれる。

[0043] (シリカ)

シリカは、特に限定されず、シリカの例として、天然シリカ、合成シリカ（沈降シリカ、乾式シリカ、湿式シリカ）などが挙げられる。シリカとして、例えば、タイヤの充填材として使用されるシリカを使用してよい。

[0044] シリカの表面をシランカップリング剤で処理することで、各種ゴムに対す

る親和性が向上する。従って、本発明において、シリカをシランカップリング剤で処理することが好ましい。なお、シランカップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）ジスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどのスルフィド基を有するシランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランなどのメルカプト基

を有するシランカップリング剤；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル基を有するシランカップリング剤；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤； γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ基を有するシランカップリング剤；3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ基を有するシランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどのクロロ基を有するシランカップリング剤；等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045] ゴム組成物が充填材（例、カーボンブラック、シリカ）を含む場合、ゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは50質量部以上、さらにより好ましくは65質量部以上である。

またゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下、さらにより好ましくは45質量部以下である。

[0046] したがって、ゴム組成物が充填材を含む場合、ゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20～120質量部、または好ましくは50～120質量部、より好ましくは65～100質量部、または、好ましくは20～60質量部、より好ましくは、30～45質量部、または、好ましくは20～60質量部である。

[0047] ゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、ゴム組成物に含まれるカーボ

ンブラックは、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは５０～１２０質量部、より好ましくは６５～１００質量部、または、好ましくは２０～６０質量部、より好ましくは３０～４５質量部である。

[0048] ゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、ゴム組成物の摩耗深さを低減する観点から、ゴム組成物に含まれるカーボンブラックは、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは２０～６０質量部、より好ましくは３０～４５質量部である。

[0049] ゴム組成物がシリカを含む場合、ゴム組成物に含まれるシリカは、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは２０～６０質量部である。

[0050] ２．ゴム組成物

本発明はまた、成形性および機械的特性に優れたゴム組成物を提供する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分、充填材（例、カーボンブラック、シリカ）、および平均粒子径が１５～７０ μm である粉末状セルロースを含む。

[0051] 本発明のゴム組成物に含まれる粉末状セルロースの例および好ましい例については、ゴム組成物用添加剤の項目において既に説明した例および好ましい例と同様である。

本発明のゴム組成物に含まれる充填材の例および好ましい例については、ゴム組成物用添加剤の項目において既に説明した例および好ましい例と同様である。

本発明のゴム組成物に含まれるゴム成分の例および好ましい例については、ゴム組成物用添加剤の項目において既に説明した例および好ましい例と同様である。

[0052] （粉末状セルロースの配合量）

本発明のゴム組成物に含まれる粉末状セルロースは、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、さらに好ましくは２０質量部以上である。また粉末状セルロースは、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下、さらに好ましくは３５質量部以下、さらにより好ましくは３０質

量部以下、特に好ましくは25質量部以下である。

[0053] したがって、本発明のゴム組成物に含まれる粉末状セルロースは、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～30質量部、または、好ましくは5～30質量部、より好ましくは10～25質量部、または、好ましくは10～40質量部、より好ましくは20～35質量部である。

[0054] 本発明のゴム組成物が、カーボンブラックを含む場合、本発明のゴム組成物に含まれる粉末状セルロースは、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～30質量部、または好ましくは5～30質量部、より好ましくは10～25質量部であり、特に、ゴム組成物の摩耗深さを低減する観点から、好ましくは5～30質量部、より好ましくは10～25質量部である。

[0055] 本発明のゴム組成物が、シリカを含む場合、本発明のゴム組成物に含まれる粉末状セルロースは、ゴム成分100重量部に対して、好ましくは10～40質量部、より好ましくは20～35質量部である。

[0056] (充填材(例、カーボンブラック、シリカ)の配合量)

本発明のゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100重量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは50質量部以上、さらにより好ましくは65質量部以上である。また、ゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100重量部に対して、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下、さらにより好ましくは45質量部以下である。

[0057] したがって、本発明のゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは50～120質量部、より好ましくは65～100質量部、または、好ましくは20～60質量部、より好ましくは、30～45質量部、または、好ましくは20～60質量部である。

[0058] 充填材がカーボンブラックである場合、ゴム組成物に含まれるカーボンブラックは、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは50～120質量部

、より好ましくは65～100質量部、または、好ましくは20～60質量部、より好ましくは30～45質量部である。

充填材がカーボンブラックである場合、ゴム組成物の摩耗深さを低減する観点から、ゴム組成物に含まれるカーボンブラックは、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20～60質量部、より好ましくは30～45質量部である。

[0059] 充填材がシリカである場合、ゴム組成物に含まれるシリカは、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20～60質量部である。

[0060] 本発明のゴム組成物は、好ましくは、ゴム成分100質量部、充填材20～120質量部、および粉末状セルロース5～50質量部を含む。

[0061] また、本発明のゴム組成物が、ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースを含む場合、ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースの配合比は、好ましくはゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝100：（20～120）：（5～50）（質量部）である。上記配合比とすることで、ゴム組成物の成形性（ムーニー粘度の上昇抑制）、機械的特性（特に、伸び）、加硫特性（加硫時間の短縮）がより優れる。特に、ゴム成分100質量部に対してカーボンブラックの配合比が50～120質量部、好ましくは65～100質量部である、カーボンブラックを高配合したゴム組成物は、特にゴム組成物の成形性、機械的特性、加硫特性に優れる。

[0062] なお、本発明のゴム組成物が、ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースを含む場合、高温度の油中でのゴムの摩耗深さを低減して、オイル漏れ抑制性を向上させる観点から、ゴム成分、カーボンブラック、および粉末状セルロースの配合比は、好ましくはゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝100：（20～60）：（5～30）（質量部）、より好ましくはゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝100：（30～45）：（5～30）（質量部）、さらに好ましくはゴム成分：カーボンブラック：粉末状セルロース＝100：（30～45）：（10～20

）（質量部）である。上記配合比であるゴム組成物は、特にオイルシーリング用として好ましい。

[0063] 本発明のゴム組成物が、ゴム成分、シリカ、および粉末状セルロースを含むゴム組成物である場合、ゴム成分、シリカ、および粉末状セルロースの配合比は、好ましくはゴム成分：シリカ：粉末状セルロース＝１００：（２０～６０）：（１０～４０）（質量部）である。上記配合比とすることで、ゴム組成物の成形性、機械的特性、加硫特性がより優れ、また、ゴム組成物の比重が低くなる。上記配合比であるゴム組成物は、特にオイルシーリング用として好ましい。

[0064] 本発明のゴム組成物は、上記の成分の他に、任意の成分を含んでいてもよい。

任意の成分としては、例えば、通常ゴム組成物に配合される成分が挙げられ、例えば、加硫促進剤（例、酸化亜鉛、ステアリン酸）、分散剤、老化防止剤、および架橋助剤が挙げられる。

実施例

[0065] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に示すが、本願は勿論、かかる実施例に限定されるものではない。本願の実施例における試験方法を、次に示す。

[0066] ＜平均粒子径測定＞

マイクロトラック粒度分析計（スペクトリス株式会社（マルバーン事業本部）製）を用いて測定した。測定原理としてはレーザー散乱法を用いており、粒度分布を蓄積分布として表し、蓄積分布が５０％となる値を平均粒子径とした。

具体的には、レーザー回析式粒度分布測定装置（マスターサイザー２０００、スペクトリス株式会社（マルバーン事業本部）製）を使用した。測定に用いる試料を０．５ｇ、１００ｍｌビーカーに採取し、０．５％ヘキサメタリン酸溶液６０ｍｌを加え、Dr. Hielscher GmbH社の超音波処理装置で、出力２０％の条件で２分間処理し、処理した試料を測定に用

いた。測定原理としてはレーザー散乱法を用いており、粒度分布を蓄積分布として表し、蓄積分布が50%となる値を平均粒子径とした。

[0067] <重合度>

第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験(2)記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法により、セルロース重合度を求めた。

[0068] <結晶化度>

結晶化度は、試料のX線回折を測定することで求めた。X線回折の測定は、適当量の試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置(RAD-2Cシステム、理学電気社製)を用いた。結晶化度の算出は、Segalらの手法(L. Segal, J. J. Greely, et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959)、および、Kamideらの手法(K. Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985)を用いて行い、X線回折測定から得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、002面の回折強度と、 $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から、次式により算出した。

$$X_c = (I_{002C} - I_a) / I_{002C} \times 100$$

X_c : セルロースの結晶化度 (%)

I_{002C} : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度

[0069] <見掛け比重測定>

常法に従い、100mlメスシリンダーに試料を10g投入し、メスシリンダーの底をたたき、試料の高さが低下しなくなるまで続け、平らになった表面の目盛を読み、測定した。この値が高いほど、粉体はコンパクトになることを意味する。

[0070] <安息角>

パウダーテスター(PT-N型、ホソカワミクロン株式会社製)を用いて測定し、Angle Reposeの値を安息角とし、粉体流動性の指標とした。すなわち、この値が小さくなるほど、粉体流動性に優れることを意味

する。

[0071] <水分>

重量既知の秤量ビンに、試料を約 5 g 精秤し、試料を入れた秤量ビンを 100～105℃の乾燥機で2時間乾燥させた。2時間後、デシケーターに移し、1時間冷却させた後、化学天秤で秤量し、乾燥前後の試料の重さから計算した。

[0072] <ムーニー粘度 (ML (ML₁₊₄)) >

ムーニービスコメーター (SMV-300、島津製作所社製) を用いて、試料を 100℃で予熱1分、回転開始後4分経過後に、ムーニー粘度計で測定した値を示す。

[0073] <加硫特性>

未加硫のゴムシートを試料として作製し、キュラストメーター (JSR株式会社製) を用いて測定した。測定温度 160℃で10分間の加硫曲線を測定し、縦軸にトルク、横軸を時間としたグラフとし、10分経過後のトルク (N・m) を求めた。

[0074] <ゴム硬度>

ISO M 6518に準拠し、ゴム硬度 (Shore A) を測定した。

[0075] <50%引張応力、400%引張応力、600%引張応力>

ISO M 6518に準拠し、測定した。

[0076] <摩耗深さ>

リングオンディスク摩擦摩耗試験機 (神戸造機社製) を用いて、試験片を 100℃に熱した指定潤滑油 (IRM-903、JIS油中摩耗試験の指定) に72時間浸漬した後、リングの回転数が250rpmで、回転開始から1分間に10kgfの負荷をかけ、40kgfまで負荷を上げ、120分間経過後の試験片の摩耗深さを、3点平均で測定した。摩耗深さが小さいほど、繰返し摺動に対する耐性が高く、オイル漏れが少ない傾向となる。

[0077] <圧縮永久歪>

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、測定条件は 7 0 ° C、2 4 時間として測定した。

[0078] <実施例 1>

ニトリルゴム (KUMHO PETROCHEMICAL 社製、商品名 : KNB 3 5 L、結合アクリロニトリル含量 3 4 %、ムーニー粘度 4 1) 1 0 0 質量部に対し、カーボンブラック (Sid Richardson 社製、商品名 : N 5 5 0) 7 5 質量部、粉末状セルロース (日本製紙社製、商品名 : W-2 0 0 Y、平均粒子径 3 1 μ m、重合度 6 0 0、結晶化度 8 4 %、見掛け比重 0. 3 6 g / m l、安息角 5 1 °、水分 2. 5 %) 1 0 質量部、酸化亜鉛 (堺化学工業社製) を 3 質量部、可塑剤 (ADEKA 社製、商品名 : RS 1 0 7) を 6 質量部、老化防止剤 (Chemutra 社製) 2 質量部、架橋助剤 (川口化学工業社製、過酸化物) 4. 9 質量部を、ニーダーおよびオープンロールで混練した。混練物のムーニー粘度は 1 3 0 N · m、加硫特性は 1. 5 N · m であった。混練物を 1 6 0 ° C で 1 2 分間のプレス加硫を行い、ゴム硬度は、8 3 Shore A の板状試験片を得た。

[0079] <実施例 2>

可塑剤の添加量を 3 0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 5 4 N · m、加硫特性は 1. 0 N · m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、7 4 Shore A であった。

[0080] <実施例 3>

ニトリルゴムを KNB 3 5 H (KUMHO PETROCHEMICAL 社製、結合アクリロニトリル含量 3 4 %、ムーニー粘度 8 0) に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 1 7 5 N · m、加硫特性は 2. 2 N · m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、8 7 Shore A であった。

[0081] <比較例 1>

カーボンブラックの配合量を 8 5 質量部、粉末状セルロースを無配合とした以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 1 4 0 N

・m、加硫特性は1.2 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、82 Shore Aであった。

[0082] <比較例2>

可塑剤の添加量を30質量部に変更した以外は比較例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は62 N・m、加硫特性は0.9 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、73 Shore Aであった。

[0083] <比較例3>

ニトリルゴムをKNB35Hに変更した以外は比較例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は200 N・m、加硫特性は1.9 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、86 Shore Aであった。

[0084] <実施例4>

粉末状セルロースをW-400G（日本製紙社製、平均粒子径24 μm、重合度160、結晶化度86%、見掛け比重0.48 g/ml、安息角49°、水分3.5%）に変更した以外は実施例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は135 N・m、加硫特性は1.4 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、82 Shore Aであった。

[0085] <実施例5>

粉末状セルロースをW-100G（日本製紙社製、平均粒子径36 μm、重合度450、結晶化度85%、見掛け比重0.30 g/ml、安息角58°、水分3.6%）に変更した以外は実施例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は133 N・m、加硫特性は1.4 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、83 Shore Aであった。

[0086] <実施例6>

粉末状セルロースをW-50（日本製紙社製、平均粒子径42 μm、重合度1050、結晶化度83%、見掛け比重0.20 g/ml、安息角60°、水分3.1%）に変更した以外は実施例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は137 N・m、加硫特性は1.3 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は、84 Shore Aであった。

[0087] <実施例 7>

カーボンブラックの添加量を 55 質量部、粉末状セルロースを 30 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 120 N・m、加硫特性は 1.6 N・m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、86 Shore A であった。

[0088] <実施例 8>

カーボンブラックの添加量を 100 質量部、粉末状セルロースを 20 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 155 N・m、加硫特性は 1.4 N・m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、91 Shore A であった。

[0089] <比較例 4>

粉末状セルロースを W-10MG2（日本製紙社製、平均粒子径 10 μ m、重合度 140、結晶化度 78%、見掛け比重 0.38 g/ml、安息角 47°、水分 3.5%）に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 140 N・m、加硫特性は 1.1 N・m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、81 Shore A であった。

[0090] <比較例 5>

晒し木材パルプシート（NDSP、日本製紙（株）製、平均重合度 1600）を原料として、トルネードミル（日機装株式会社製）を用いて機械的に粉砕を行い、平均粒子径が 72.3 μ m、平均重合度が 1480、結晶化度が 82.3% の粉末状セルロースを得た。

用いた粉末状セルロースを上述の粉末に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は 145 N・m、加硫特性は 1.0 N・m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、87 Shore A であった。

[0091] <比較例 6>

カーボンブラックの添加量を 120 質量部、可塑剤の添加量を 18 質量部に変更した以外は、比較例 3 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度

は 1 5 3 N・m、加硫特性は 1. 4 N・m であった。また、板状試験片のゴム硬度は、8 1 Shore A であった。

[0092] [表1-1]

表 1-1.

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	0	100	100	0
NBR(KNB35H)		0	0	100	0	0	100
カーボンブラック		75	75	75	85	85	85
粉末状セルローズ		10	10	10	0	0	0
酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3
可塑剤		6	30	6	6	30	6
老化防止剤		2	2	2	2	2	2
架橋助剤		4. 9	4. 9	4. 9	4. 9	4. 9	4. 9
ムーニー粘度	N・m	130	54	175	140	62	200
加硫特性	N・m	1. 5	1	2. 2	1. 2	0. 9	1. 9
ゴム硬度	Shore A	83	74	87	82	73	86

[0093] 表 1-1 の結果から、粉末状セルローズを含む実施例 1～3 のゴム組成物は、粉末状セルローズを含まない比較例 1～3 のゴム組成物とそれぞれ比較して、ゴム硬度が維持されているながら、ムーニー粘度が低下していることが分かる。また、加硫特性が向上していることが分かる。

[0094] [表1-2]

表 1-2.

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
粉末状セルローズの種類		W-400G	W-100G	W-50	W-200Y	W-200Y
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	100	100	100
カーボンブラック		75	75	75	55	100
粉末状セルローズ		10	10	10	30	20
酸化亜鉛		3	3	3	3	3
可塑剤		6	6	6	6	6
老化防止剤		2	2	2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	135	133	137	120	155
加硫特性	N・m	1.4	1.4	1.3	1.6	1.4
ゴム硬度	Shore A	82	83	84	86	91

[0095] [表1-3]

表1-3.

		比較例4	比較例5	比較例6
粉末状セルロースの種類		W-10MG2	粉碎セルロース (平均粒子径 72.3 μm)	
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	0
NBR(KNB35H)		0	0	100
カーボンブラック		75	75	120
粉末状セルロース		10	10	0
酸化亜鉛		3	3	3
可塑剤		6	6	18
老化防止剤		2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	140	145	153
加硫特性	N・m	1.1	1.0	1.4
ゴム硬度	Shore A	81	87	81

[0096] 表1-2および表1-3の結果から、粉末状セルロースの平均粒子径が15～70 μm の範囲にない比較例4および5のゴム組成物と比較して、実施例4～6のゴム組成物は、ゴム硬度が維持されているながらムーニー粘度が低下していることが分かる。また、加硫特性が向上していることが分かる。

[0097] <実施例2-1>

カーボンブラックの配合量を40質量部に変更した以外は実施例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は34 N・m、加硫特性は1.4 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は72 Shore A、50%引張応力は29 Kgf/cm²、摩耗深さは34 μm であった。

[0098] <実施例2-2>

カーボンブラックの配合量を30質量部、粉末状セルロースの配合量を20質量部に変更した以外は実施例1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は31 N・m、加硫特性は1.5 N・mであった。また、板状試験片のゴム硬度は73 Shore A、50%引張応力は34 Kgf/cm²、摩

耗深さは $22\ \mu\text{m}$ であった。

[0099] <比較例 2-1>

カーボンブラックの配合量を 50 質量部、粉末状セルロースを無配合に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $37\ \text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.1\ \text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は $71\ \text{Shore A}$ 、50%引張応力は $22\ \text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $84\ \mu\text{m}$ であった。

[0100] <比較例 2-2>

カーボンブラックの配合量を 80 質量部、粉末状セルロースを無配合に変更した以外は実施例 1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $130\ \text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.3\ \text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は $82\ \text{Shore A}$ 、50%引張応力は $26\ \text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $61\ \mu\text{m}$ であった。

[0101] <実施例 2-3>

粉末状セルロースを W-400G（日本製紙社製、平均粒子径 $24\ \mu\text{m}$ 、重合度 160、結晶化度 86%、見掛け比重 $0.48\ \text{g}/\text{ml}$ 、安息角 49° 、水分 3.5%）に変更した以外は実施例 2-1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $36\ \text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.4\ \text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、 $71\ \text{Shore A}$ 、50%引張応力は $25\ \text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $40\ \mu\text{m}$ であった。

[0102] <実施例 2-4>

粉末状セルロースを W-100G（日本製紙社製、平均粒子径 $36\ \mu\text{m}$ 、重合度 450、結晶化度 85%、見掛け比重 $0.30\ \text{g}/\text{ml}$ 、安息角 58° 、水分 3.6%）に変更した以外は実施例 2-1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $35\ \text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.4\ \text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、 $72\ \text{Shore A}$ 、50%引張応力は $28\ \text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $36\ \mu\text{m}$ であった。

[0103] <実施例 2-5>

粉末状セルロースをW-50（日本製紙社製、平均粒子径 $42\mu\text{m}$ 、重合度1050、結晶化度83%、見掛け比重 $0.20\text{g}/\text{ml}$ 、安息角 60° 、水分3.1%）に変更した以外は実施例2-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $36\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.3\text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、73 Shore A、50%引張応力は $23\text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $35\mu\text{m}$ であった。

[0104] <実施例2-6>

カーボンブラックの添加量を20質量部、粉末状セルロースを5質量部とした以外は、実施例2-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $28\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.2\text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、61 Shore A、50%引張応力は $17\text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $48\mu\text{m}$ であった。

[0105] <実施例2-7>

カーボンブラックの添加量を55質量部、粉末状セルロースを30質量部とした以外は、実施例2-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $120\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.6\text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、86 Shore A、50%引張応力は $40\text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $28\mu\text{m}$ であった。

[0106] <実施例2-8>

カーボンブラックの添加量を100質量部、粉末状セルロースを20質量部とした以外は、実施例2-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $155\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.6\text{N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、91 Shore A、50%引張応力は $48\text{Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $33\mu\text{m}$ であった。

[0107] <比較例2-3>

粉末状セルロースをW-10MG2（日本製紙社製、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、重合度140、結晶化度78%、見掛け比重 $0.38\text{g}/\text{ml}$ 、安息角 47° 、水分3.5%）に変更した以外は実施例2-1と同様にした。得られ

た混練物のムーニー粘度は $37\text{ N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.1\text{ N}\cdot\text{m}$ であった。
また、板状試験片のゴム硬度は、 71 Shore A 、 50% 引張応力は $22\text{ Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $62\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0108] <比較例 2-4>

晒し木材パルプシート（NDSP、日本製紙（株）製、平均重合度 1600 ）を原料として、トルネードミル（日機装株式会社製）を用いて機械的に粉砕を行い、平均粒子径が $72.3\text{ }\mu\text{m}$ 、平均重合度が 1480 、結晶化度が 82.3% の粉末状セルロースを得た。

用いた粉末状セルロースを上述の粉末に変更した以外は実施例 2-1 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $40\text{ N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.0\text{ N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、 77 Shore A 、 50% 引張応力は $19\text{ Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $56\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0109] <比較例 2-5>

カーボンブラックの添加量を 120 質量部、可塑剤の添加量を 18 質量部に変更した以外は、比較例 2-2 と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $153\text{ N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.4\text{ N}\cdot\text{m}$ であった。また、板状試験片のゴム硬度は、 81 Shore A 、 50% 引張応力は $39\text{ Kg f}/\text{cm}^2$ 、摩耗深さは $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0110]

[表2-1]

表2-1.

		実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1	比較例 2-2
NBR (KNB35L)	配合量	100	100	100	100
カーボンブラック		40	30	50	80
W-200Y		10	20	0	0
酸化亜鉛		3	3	3	3
可塑剤		6	6	6	6
老化防止剤		2	2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	34	31	37	130
加硫特性	N・m	1.4	1.5	1.1	1.3
ゴム硬度	Shore A	72	73	71	82
50%引張応力	kgf/cm ²	29	34	22	26
摩耗深さ	μm	34	22	84	61

[0111] 表2-1の結果から、粉末状セルロースを含まない比較例2-1および比較例2-2のゴム組成物と比較して、実施例2-1および実施例2-1のゴム組成物は、摩耗深さが顕著に低減されていることが分かる。また、加硫特性が向上していることが分かる。

[0112]

[表2-2]

表2-2.

		実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5
粉末状セルロースの種類		W-400G	W-100G	W-50
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	100
カーボンブラック		40	40	40
粉末状セルロース		10	10	10
酸化亜鉛		3	3	3
可塑剤		6	6	6
老化防止剤		2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	36	35	36
加硫特性	N・m	1.4	1.4	1.3
ゴム硬度	Shore A	71	72	73
50%引張応力	kgf/cm ²	25	28	23
摩耗深さ	μm	40	36	35

[0113] [表2-3]

表2-3.

		実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8
粉末状セルロースの種類		W-200Y	W-200Y	W-200Y
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	100
カーボンブラック		20	55	100
粉末状セルロース		5	30	20
酸化亜鉛		3	3	3
可塑剤		6	6	6
老化防止剤		2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	28	120	155
加硫特性	N・m	1.2	1.6	1.6
ゴム硬度	Shore A	61	86	91
50%引張応力	kgf/cm ²	17	40	48
摩耗深さ	μm	48	28	33

[0114]

[表2-4]

表2-4.

		比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5
粉末状セルロースの種類		W-10MG2	粉碎セルロース (平均粒子径 72.3 μm)	
NBR(KNB35L)	配合量	100	100	100
カーボンブラック		40	40	120
粉末状セルロース		10	10	0
酸化亜鉛		3	3	3
可塑剤		6	6	18
老化防止剤		2	2	2
架橋助剤		4.9	4.9	4.9
ムーニー粘度	N・m	37	40	153
加硫特性	N・m	1.1	1.0	1.4
ゴム硬度	Shore A	71	77	81
50%引張応力	kgf/cm ²	22	19	39
摩耗深さ	μm	62	56	60

[0115] 表2-2および表2-4の結果から、粉末状セルロースの平均粒子径が15～70 μm の範囲にない比較例2-3および比較例2-4のゴム組成物と比較して、実施例2-3～実施例2-5のゴム組成物は、摩耗深さが顕著に低減されていることが分かる。また、加硫特性が向上していることが分かる。

また、実施例2-6～実施例2-8の結果から、カーボンブラックと粉末状セルロースとの配合比を変化させても、摩耗深さが低減されることが分かる。

[0116] <実施例3-1>

エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) (KUMHO PETROCHEMICAL社製、製品名: KEP570P (ムーニー粘度53)) を用い、エチレンプロピレンジエンゴム100重量部に対し、シリカ (Rhodia社製、製品名: Z-175) を40重量部、粉末状セルロース (日本製

紙株式会社製、製品名：W-50（平均粒子径 $43\mu\text{m}$ 、重合度1100、結晶化度83%、見掛け比重 0.20g/ml 、安息角 58° 、水分2.5%）を10重量部、酸化亜鉛（堺化学工業社製、ゴム用酸化亜鉛）を5重量部、シランカップリング剤（エボニックデグサ社製、製品名：Dynasylan Si-69）を4重量部、ポリエチレングリコール（東邦化学工業株式会社製、製品名：PEG 4000）を4重量部、ステアリン酸（CMB社製）を1重量部、老化防止剤（Chemutra社製、製品名：Naugard 445）を2重量部、架橋助剤（川口化学工業社製、製品名：トリアリック）を3.6重量部を、ニーダーおよび、オープンロールで混練した混練物のムーニー粘度は $52\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.6\text{N}\cdot\text{m}$ であった。混練物を 160°C で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.08、ゴム硬度は76 Shore A、400%引張応力は 65Kg f/cm^2 、600%引張応力は 150Kg f/cm^2 、圧縮永久歪は33%であった。

[0117] <実施例3-2>

エチレンプロピレンジエンゴム（KUMHO PETROCHEMICAL社製、製品名：KEP570P（ムーニー粘度53））を用い、エチレンプロピレンジエンゴム100重量部に対し、シリカ（Rhodia社製、製品名：Z-175）を30重量部、粉末状セルローズ（日本製紙株式会社製、製品名：W-50（平均粒子径 $43\mu\text{m}$ 、重合度1100、結晶化度83%、見掛け比重 0.20g/ml 、安息角 58° 、水分2.5%））を20重量部、酸化亜鉛（堺化学工業社製、ゴム用酸化亜鉛）を5重量部、シランカップリング剤（エボニックデグサ社製、製品名：Dynasylan Si-69）を3.2重量部、ポリエチレングリコール（東邦化学工業株式会社製、製品名：PEG 4000）を3.2重量部、ステアリン酸（CMB社製）を1重量部、老化防止剤（Chemutra社製、製品名：Naugard 445）を2重量部、架橋助剤（川口化学工業社製、製品名：トリアリック）を3.6重量部を、ニーダーおよび、オープンロールで混練し

た混練物のムーニー粘度は46 N・m、加硫特性は1.9 N・mであった。混練物を160℃で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.06、ゴム硬度は77 Shore A、400%引張応力は80 Kg f / cm²、600%引張応力は170 Kg f / cm²、圧縮永久歪は31%であった。

[0118] <比較例3-1>

エチレンプロピレンジエンゴム (KUMHO PETROCHEMICAL社製、製品名: KEP570P (ムーニー粘度53)) を用い、エチレンプロピレンジエンゴム100重量部に対し、シリカ (Rhodia社製、製品名: Z-175) を30重量部、酸化亜鉛 (堺化学工業社製、ゴム用酸化亜鉛) を5重量部、シランカップリング剤 (エボニックデグサ社製、製品名: Dynasylan Si-69) を2.4重量部、ポリエチレングリコール (東邦化学工業株式会社製、製品名: PEG 4000) を2.4重量部、ステアリン酸 (CMB社製) を1重量部、老化防止剤 (Chemutra社製、製品名: Naugard 445) を2重量部、架橋助剤 (川口化学工業社製、製品名: トリアリック) を3.6重量部を、ニーダーおよび、オープンロールで混練した混練物のムーニー粘度は43 N・m、加硫特性は1.1 N・mであった。混練物を160℃で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.00、ゴム硬度は66 Shore A、400%引張応力は52 Kg f / cm²、600%引張応力は125 Kg f / cm²、圧縮永久歪は35%であった。

[0119] <比較例3-2>

エチレンプロピレンジエンゴム (KUMHO PETROCHEMICAL社製、製品名: KEP570P (ムーニー粘度53)) を用い、エチレンプロピレンジエンゴム100重量部に対し、シリカ (Rhodia社製、製品名: Z-175) を50重量部、酸化亜鉛 (堺化学工業社製、ゴム用酸化亜鉛) を5重量部、シランカップリング剤 (エボニックデグサ社製、製品名: Dynasylan Si-69) を4重量部、ポリエチレングリコール

(東邦化学工業株式会社製、製品名：PEG 4000)を4重量部、ステアリン酸(CMB社製)を1重量部、老化防止剤(Chemutra社製、製品名：Naugard 445)を2重量部、架橋助剤(川口化学工業社製、製品名：トリアリック)を3.6重量部を、ニーダーおよび、オープンロールで混練した混練物のムーニー粘度は55 N・m、加硫特性は1.3 N・mであった。混練物を160℃で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.10、ゴム硬度は75 Shore A、400%引張応力は62 Kg f / cm²、600%引張応力は140 Kg f / cm²、圧縮永久歪は37%であった。

[0120] <実施例3-3>

粉末状セルロースをW-400G(日本製紙社製、平均粒子径24 μm、重合度160、結晶化度86%、見掛け比重0.48 g / ml、安息角49°、水分3.5%)に変更した以外は実施例3-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は54 N・m、加硫特性は1.4 N・mであった。混練物を160℃で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.08、ゴム硬度は75 Shore A、400%引張応力は62 Kg f / cm²、600%引張応力は142 Kg f / cm²、圧縮永久歪は34%であった。

[0121] <実施例3-4>

粉末状セルロースをW-100G(日本製紙社製、平均粒子径36 μm、重合度450、結晶化度85%、見掛け比重0.30 g / ml、安息角58°、水分3.6%)に変更した以外は実施例3-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は53 N・m、加硫特性は1.4 N・mであった。混練物を160℃で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.08、ゴム硬度は76 Shore A、400%引張応力は63 Kg f / cm²、600%引張応力は145 Kg f / cm²、圧縮永久歪は33%であった。

[0122] <比較例3-3>

粉末状セルロースをW-10MG2（日本製紙社製、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、重合度140、結晶化度78%、見掛け比重 0.38g/ml 、安息角 47° 、水分3.5%）に変更した以外は実施例3-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $55\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.1\text{N}\cdot\text{m}$ であった。混練物を 160°C で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.08、ゴム硬度は75 Shore A、400%引張応力は 61Kg f/cm^2 、600%引張応力は 138Kg f/cm^2 、圧縮永久歪は36%であった。

[0123] <比較例3-4>

晒し木材パルプシート（NDSP、日本製紙（株）製、平均重合度1600）を原料として、トルネードミル（日機装株式会社製）を用いて機械的に粉砕を行い、平均粒子径が $72.3\mu\text{m}$ 、平均重合度が1480、結晶化度が82.3%の粉末状セルロースを得た。

用いた粉末状セルロースを上述の粉末に変更した以外は実施例3-1と同様にした。得られた混練物のムーニー粘度は $57\text{N}\cdot\text{m}$ 、加硫特性は $1.0\text{N}\cdot\text{m}$ であった。混練物を 160°C で12分間のプレス加硫を行い、板状試験片を得た。得られた試験片の比重は1.08、ゴム硬度は79 Shore

A、400%引張応力は 59Kg f/cm^2 、600%引張応力は 132Kg f/cm^2 、圧縮永久歪は37%であった。

[0124]

[表3-1]

表3-1.

		実施例 3-1	実施例 3-2	比較例 3-1	比較例 3-2
KEP570P	配合量	100	100	100	100
Z-175		40	30	30	50
W-50		10	20	0	0
酸化亜鉛		5	5	5	5
Si-69		4.0	3.2	2.4	4.0
PEG 4000		4.0	3.2	2.4	4.0
ステアリン酸		1	1	1	1
Naugard445		2	2	2	2
トリアリック		3.6	3.6	3.6	3.6
ムーニー粘度	N・m	52	46	43	55
加硫特性	N・m	1.6	1.9	1.1	1.3
比重	—	1.08	1.06	1.00	1.10
ゴム硬度	Shore A	76	77	66	75
400%引張応力	Kgf/cm ²	65	80	52	62
600%引張応力	Kgf/cm ²	150	170	125	140
圧縮永久歪	%	33	31	35	37

[0125] 表3-1の結果から、粉末状セルロースを含まない比較例3-2のゴム組成物と比較して、実施例3-1のゴム組成物は、比重が減少し、ゴム硬度は低下せず、ムーニー粘度は減少していることがわかる。また、加硫特性も向上していることが分かる。

[0126]

[表3-2]

表3-2.

		実施例 3-3	実施例 3-4	比較例 3-3	比較例 3-4
粉末状セルロースの種類		W-400G	W-100G	W-10MG2	粉碎 セルロース (平均粒子径 72.3 μ m)
EPDM (KEP570P)	配合量	100	100	100	100
シリカ (Z-175)		40	40	40	40
粉末状セルロース		10	10	10	10
酸化亜鉛		5	5	5	5
シランカップリング剤 (Si-69)		4	4	4	4
PEG 4000		4	4	4	4
ステアリン酸		1	1	1	1
老化防止剤		2	2	2	2
架橋助剤		3.6	3.6	3.6	3.6
ムーニー粘度	N・m	54	53	55	57
加硫特性	N・m	1.4	1.4	1.1	1.0
比重	-	1.08	1.08	1.08	1.08
ゴム硬度	Shore A	75	76	75	79
400%引張応力	kgf/cm ²	62	63	61	59
600%引張応力	kgf/cm ²	142	145	138	132
圧縮永久歪	%	34	33	36	37

[0127] 表3-2の結果から、粉末状セルロースの平均粒子径が15～70 μ mの範囲にない比較例3-3および比較例3-4のゴム組成物と比較して、実施例3-3および実施例3-4のゴム組成物は、600%引張応力が大きく、機械的特性に優れていることが分かる。また、加硫特性が向上していることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が $15 \sim 70 \mu\text{m}$ である粉末状セルロースを含む、ゴム組成物用添加剤。
- [請求項2] 粉末状セルロースの平均粒子径が $25 \sim 70 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項3] 粉末状セルロースの、重合度が $150 \sim 1200$ 、結晶化度が $70 \sim 90\%$ 、見掛け比重が $0.15 \sim 0.6 \text{ g/mL}$ 、安息角が $45 \sim 60^\circ$ 、水分が 5% 以下である、請求項1または2に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項4] 粉末状セルロースが、無機酸で処理したセルロース原料の粉碎物である、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項5] ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部およびカーボンブラック $20 \sim 120$ 質量部を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項6] ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部およびシリカ $20 \sim 60$ 質量部を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項7] ゴム組成物がオイルシーリング用である、請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物用添加剤。
- [請求項8] ゴム成分、充填材、および平均粒子径が $15 \sim 70 \mu\text{m}$ である粉末状セルロースを含む、ゴム組成物。
- [請求項9] 粉末状セルロースの、重合度が $150 \sim 1200$ 、結晶化度が $70 \sim 90\%$ 、見掛け比重が $0.15 \sim 0.6 \text{ g/mL}$ 、安息角が $45 \sim 60^\circ$ 、水分が 5% 以下である、請求項8に記載のゴム組成物。
- [請求項10] ゴム成分 100 質量部、充填材 $20 \sim 120$ 質量部、および粉末状セルロース $5 \sim 50$ 質量部を含む、請求項8または9に記載のゴム組成物。
- [請求項11] 充填材がカーボンブラックまたはシリカである、請求項8～10の

いずれか 1 項に記載のゴム組成物。

[請求項12] 充填材 20～60 質量部を含む、請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

[請求項13] 粉末状セルロース 10～40 質量部を含む、請求項 8～12 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

[請求項14] オイルシーリング用である、請求項 8～13 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

[請求項15] 請求項 8～13 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を含むオイルシール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L21/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C09K3/10(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09K3/10

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/098168 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraphs [0075], [0081]; examples 1, 2, 5 to 7 & US 2015/0322254 A1 claims; paragraphs [0095], [0103]; examples 1, 2, 5 to 7 & EP 2937382 A1 & CN 104854182 A	1-15 3, 4
X Y A	JP 2004-115637 A (Arai Seisakusho Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; paragraphs [0018], [0052]; examples 1 to 4, 7, 8 (Family: none)	1-5, 7-15 3, 4 6

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-76595 A (Nakashima Rubber, Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; examples 1 to 5; referential examples 1, 2 (Family: none)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2005-75856 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims; paragraph [0022]; examples 1 to 4; comparative examples 2, 3 (Family: none)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2013-35903 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraph [0023]; examples 8 to 16; comparative examples 9 to 13, 15 to 17 (Family: none)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2006-292083 A (NOK Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; example 2 (Family: none)	1, 2, 7 3, 4 5, 6, 8-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C09K3/10(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 (I P C))

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09K3/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	WO 2014/098168 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.06.26, 請求の範囲, [0075], [0081]. 実施例 1, 2, 5-7 & US 2015/0322254 A1 請求の範囲, [0095], [0103]. 実施例 1, 2, 5-7 & EP 2937382 A1 & CN 104854182 A	1-15 3, 4
X Y A	JP 2004-115637 A (株式会社荒井製作所) 2004.04.15, 特許請求の範囲, [0018], [0052], 実施例 1-4, 7, 8 (ファミリーなし)	1-5, 7-15 3, 4 6

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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤本 保

4 J

5 8 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X Y A	JP 2012-76595 A (中島ゴム工業株式会社) 2012. 04. 19, 特許請求の 範囲, 実施例 1-5, 参考例 1, 2 (ファミリーなし)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2005-75856 A (住友ゴム工業株式会社) 2005. 03. 24, 特許請求の 範囲, [0022], 実施例 1-4, 比較例 2, 3 (ファミリーなし)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2013-35903 A (東洋ゴム工業株式会社) 2013. 02. 21, 特許請求の 範囲, [0023], 実施例 8-16, 比較例 9-13, 15-17, (ファミリーなし)	1-6, 8-13 3, 4 7, 14, 15
X Y A	JP 2006-292083 A (NOK株式会社) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲, 実施例 2 (ファミリーなし)	1, 2, 7 3, 4 5, 6, 8-15