

(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
2023年7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136130 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/00 (2006.01) C08K 5/41 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08L 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/048102

(22) 国際出願日: 2022年12月27日(27.12.2022)

(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 2022-005303 2022年1月17日(17.01.2022) 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: 加藤 隼人 (KATO, Hayato); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 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, 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, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition that contains a rubber component and cellulose fibers and that exhibits good strength; and a method for producing the same. More specifically, the present invention provides: a rubber composition that contains a component A which is a rubber component, a component B which is a cellulose-based filler, and a component C which is a crosslinkable compound having an amino group and a thiosulfuric acid group or an α,β -unsaturated carbonyl group; and a method for producing the rubber composition that includes a step for mixing and kneading components A to C. Component B preferably contains at least one type selected from the group consisting of pulp fibers, powdered cellulose and fine cellulose fibers. Component C is preferably S-(3-aminopropyl)thiosulfuric acid.

(57) 要約: 本発明は、良好な強度を示す、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、成分A: ゴム成分と、成分B: セルロース系充填材と、成分C: チオ硫酸基又は α,β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物とを含む、ゴム組成物、及び、成分A~Cを混合及び混練する工程を含む、前記ゴム組成物の製造方法が提供される。成分Bは、パルプ繊維、粉末状セルロース、及び微細セルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。成分Cは、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸が好ましい。



WO 2023/136130 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ゴム成分とセルロース系繊維と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、ゴム成分、無機充填剤、可塑剤、及び、所定の物性を有する粉末状セルロースを所定の配合比で含むゴム組成物が、成形性、機械的特性等に優れ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：特許第6878787号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ゴム成分とセルロース系繊維を含むゴム組成物は、様々な分野での応用が期待されており、更なる強度の向上が必要とされている。

[0005] そこで本発明は、良好な強度を示す、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0006] 本発明は、以下の〔1〕～〔8〕を提供する。

〔1〕成分A：ゴム成分と、

成分B：セルロース系充填材と、

成分C：チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物と

を含む、ゴム組成物。

〔2〕成分Bが、パルプ繊維、粉末状セルロース、及び微細セルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、〔1〕に記載のゴム組成物

。

〔3〕 アミノ基は、 $-NH_2$ 基である、〔1〕又は〔2〕に記載のゴム組成物。

〔4〕 成分Cは、

チオ硫酸基とアミノ基とが、アルキル基で連結されている化合物か、又は

、

α 、 β -不飽和カルボニル基とアミノ基とが、芳香環とアミド結合を含む2価の基で連結されている化合物

を少なくとも含む、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のゴム組成物。

〔5〕 アルキル基は、炭素原子数1～6のアルキル基である、〔4〕に記載のゴム組成物。

〔6〕 成分Cが、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を少なくとも含む、

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のゴム組成物。

〔7〕 成分A：ゴム成分と、成分B：セルロース系充填材と、成分C：チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物を、混練する工程を含む、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法。

〔8〕 混練後の混合物を加硫する工程を更に含む、〔7〕に記載の製造方法

。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、良好な強度を示す、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物、およびその効率的な製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] [1. ゴム組成物]

ゴム組成物は、下記の成分A～Cを含む。

[0009] [1. 1 成分A：ゴム成分]

成分Aは、ゴム成分である。ゴム成分として、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、アクリロニトリルブタジエ

ンゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、エチレンプロピレンゴム (EPM)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、アクリルゴム (ACM)、フッ素ゴム (FKM)、エピクロルヒドリンゴム (CO, ECO)、ウレタンゴム (U)、シリコーンゴム (Q)、ハロゲン化ブチルゴム、多硫化ゴム等の合成ゴムが挙げられ、特に限定されるものではない。さらに、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン系熱可塑性エラストマー、ポリジエン系熱可塑性エラストマー、塩素系熱可塑性エラストマー、エンジニアリングプラスチック系エラストマーといった熱可塑性エラストマーも使用できる。

[0010] 成分Aとしては、天然ゴム (NR) 又はエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) が好ましく、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) がより好ましい。

[0011] ゴム成分の加硫は、一般に、イオウまたはイオウ供与性化合物と、スルフェンアミド系、チウラム系化合物等の汎用の各種加硫促進剤と、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る。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) ヘキシン-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化合物が用いられる。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を併用することが好ましい。

[0012] [1. 2 成分B：セルロース系充填剤]

成分Bは、セルロース系充填剤である。セルロース系充填剤は、セルロース原料に由来する充填剤であればよく、例えば、パルプ繊維、粉末状セルロース、微細セルロース繊維が挙げられる。

[0013] [セルロース原料]

セルロース原料としては、通常は木材であり、広葉樹、針葉樹、これらの2種以上の組み合わせ、のいずれでもよい。広葉樹としては、例えば、ブナ属（例、ブナ）、シナノキ（例、シナノキ）、カバノキ属（例、シラカバ、ミズメ）、ヤマナラシ属（例、ポプラ）、ユーカリ属（例、ユーカリ）、アカシア属（例、アカシア）、コナラ属（例、ナラ、ウバメガシ、コナラ、クヌギ）、カエデ属（例、イタヤカエデ）、ハリギリ属（例、センノキ）、ニレ属（例、ニレ）、キリ属（例、キリ）、モクレン属（例、ホオノキ）、ヤナギ属（例、ヤナギ）、トチノキ属（例、トチノキ）、ケヤキ属（例、ケヤキ）、ミズキ属（例、ミズキ）、トネリコ属（例、アオダモ）植物が挙げられ、ユーカリ属植物が好ましい。針葉樹としては、例えば、スギ属（例、スギ）、トウヒ属（例、エゾマツ）、カラマツ属（例、カラマツ、ウェスタンラーチ、タマラック）、マツ属（例、クロマツ、ヒメコマツ、ラジアータマツ、イースタンホワイトパイン）、モミ属（例、トドマツ、モミ、ウェスタンファー）、イチイ属（例、イチイ）、クロベ属（例、ネズコ、イエローシーダー（ベイヒバ））、トウヒ属（例、ハリモミ、イラモミ、トウヒ、シトカスプルス（ベイトウヒ）、イースタンズプルス）、マキ属（例、イヌマキ）、ヒノキ属（例、サワラ、ヒノキ、ロウソンヒノキ（ベイヒ））、トガサワラ属（例、トガサワラ、ダグラスファー（ベイマツ）、ウェスタンヘムロック）、アスナロ属（例、アスナロ、ヒバ）、ツガ属（例、ツガ、コメツガ）、イヌガヤ属（例、イヌガヤ）植物が挙げられ、スギ属植物、マツ属植物が好ましい。一方、原料は非木材でもよく、例えば、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地廃棄物が挙げられる。

[0014] [成分Bの例：（1）パルプ繊維]

パルプ繊維としては、例えば、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）、リントーパルプ、再生パルプ、古紙等）、非木材パルプ、これらから選ばれる2以上の組合せが挙げられ、特に限定されない。

[0015] パルプ繊維の平均繊維径は特に制限されないが、通常、 $60\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、又は $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。針葉樹クラフトパルプの平均繊維径は、 $30\sim 60\mu\text{m}$ 程度、広葉樹クラフトパルプでは $10\sim 30\mu\text{m}$ 程度、その他のパルプ（一般的な精製を経たもの）では $50\mu\text{m}$ 程度（例えば、 $40\sim 60\mu\text{m}$ ）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う等、平均繊維径を調整するための処理（例えば、 $50\mu\text{m}$ 以下に調整）を行ってもよい。

[0016] [成分Bの例：（2）粉末状セルロース]

粉末状セルロースは、セルロース原料に由来する粉末状のセルロースである。その製造方法としては、例えば、方法1：パルプを酸（例えば、無機酸（具体的には例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸）で酸加水分解処理したのち、粉碎処理等の処理を行う方法；方法2：パルプを酸加水分解処理を施さずに機械粉碎等の処理を行う方法が挙げられ、方法1が好ましい。方法1により、不純物の少ない粉末状セルロースを得ることができる。

[0017] 粉末状セルロースの平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径は、 $70\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下または $15\mu\text{m}$ 未満、さらにより好ましくは $11\mu\text{m}$ 以下である。したがって、粉末状セルロースの平均粒子径は、 $1\sim 70\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1\sim 50\mu$

m、 $1\sim 25\ \mu\text{m}$ または $1\sim 15\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1\sim 11\ \mu\text{m}$ である。本明細書において、平均粒子径は、測定原理としてレーザー散乱法を用い、粒度分布を蓄積分布として表した場合に、体積蓄積分布が50%となるとき値とする。

[0018] 粉末状セルロースの重合度（平均重合度）は、好ましくは100以上、より好ましくは200以上である。上限は、好ましくは1400以下、より好ましくは1000以下、さらに好ましくは500以下、さらにより好ましくは400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100～1400、より好ましくは100～1000または100～500であり、さらに好ましくは100～500、100～400または200～500、さらにより好ましくは100～400または200～400である。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求めることができる。結晶セルロースの確認試験（2）記載の方法で計測ができない範囲については、例えばパルプ・ポリマー用全自動粘度測定システムRPV-1（RHEOTEK製）を用い、極限粘度を計測し、「VISCOSITY MEASUREMENTS OF CELLULOSE/SO₂-AMINE DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION」（磯貝ら著、1998）に記載の $[\eta] = 0.909 \times \text{DPO}.85$ （文献中の式（2））の式から求めることができる。

[0019] 粉末状セルロースの見掛け比重は、 $0.1\sim 0.6\ \text{g}/\text{ml}$ が好ましく、 $0.1\sim 0.45\ \text{g}/\text{ml}$ がより好ましく、 $0.15\sim 0.45\ \text{g}/\text{ml}$ がさらに好ましく、 $0.2\sim 0.4\ \text{g}/\text{ml}$ がとりわけ好ましい。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（手動にて10分間を目安）、平らになった表面の目盛を読み、試料の重量で割ることにより算出できる。

[0020] 粉末状セルロースのセルロースI型結晶化度は、70～90%が好ましく

、80～90%がより好ましい。セルロースⅠ型結晶化度は、試料をX線回折測定し、22.6°付近の(200)ピークと、(200)と(110)の谷(18.5°付近)の強度を測定し比較して算出できる。結晶化度は、セルロース原料の種類、製造方法により調整できる。酸加水分解処理を経て(例えば(1)の方法により)製造される粉末状セルロースは、結晶化度が高い傾向にあり、当該処理を経ずに(例えば(2)の方法により)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。

[0021] [成分Bの例(3)：微細セルロース繊維]

微細セルロース繊維とは、セルロース原料に由来する微細繊維状のセルロースである。微細繊維状のセルロースとは、例えば微細セルロース繊維の分散液(1wt%)を可視分光分析装置(UV-1800、島津製作所製)を用いて光路長1cm/660nmで得られる光線透過率が1～99%の範囲を示すものである。微細セルロース繊維の製造方法としては、パルプを解繊処理する方法、及び、必要に応じて解繊前後に(通常は解繊前に)化学変性処理する方法が挙げられる。ナノオーダーの繊維径を有する微細セルロース繊維をセルロースナノファイバーと称し、ミクロンオーダーの繊維径を有する微細セルロース繊維をセルロースマイクロフィブリルと言う。微細セルロース繊維のサイズは、微細化処理、化学変性処理の条件等により調整できる。

なお前述する粉末状セルロースは水などの溶媒に攪拌しても分散状態にならず沈降を起こすため、分散液の光線透過率を測定することは出来ず、微細セルロース繊維とは明確に区別されることができる。

[0022] [成分Bの例(3-1)：セルロースナノファイバー]

本明細書において、セルロースナノファイバー(CNF)とは、微細化処理を経て調製される、ナノオーダーの繊維径を有するセルロース繊維を意味する。

[0023] CNFの平均繊維径(長さ加重平均繊維径)は、500nm以下、好ましくは300nm以下、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは50

n m以下である。下限は特に限定されないが、通常は1 n m以上、好ましくは2 n m以上である。したがって、CNFの平均繊維径（長さ加重平均繊維径）は、通常1～500 n m又は2～500 n m、好ましくは2～300 n m又は2～100 n m、より好ましくは2～50 n m又は3～30 n mである。平均繊維長（長さ加重平均繊維長）は、通常、50～2000 n m、好ましくは100～1000 n mである。CNFのアスペクト比は、通常10以上、好ましくは50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。

[0024] 微細セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、バルメット株式会社製フラクショネーターにより求めることができる。フラクショネーターを用いた場合、それぞれ、length-weighted fiber width及びlength-weighted average fiber lengthとして求めることができる。微細セルロース繊維の平均アスペクト比は、式：平均アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径により算出できる。

[0025] [成分Bの例（3-2）：セルロースマイクロフィブリル]

本明細書において、セルロースマイクロフィブリル（マイクロフィブリル化セルロース、MFC）は、微細化処理を経て調製される、マイクロオーダーの繊維径を有するセルロース繊維を意味する。

[0026] MFCの平均繊維径（平均繊維幅）は、通常500 n m以上、1 μm以上が好ましく、3 μm以上がより好ましい。これにより、未解繊のセルロース繊維に比べて高い保水性を呈することができ、微細に解繊されたCNFと比較して少量でも高い強度付与効果や歩留まり向上効果が得られる。平均繊維径の上限は60 μm以下が好ましく、40 μm以下がより好ましく、30 μm以下がさらに好ましく、20 μm以下がさらにより好ましいが、特に制限はない。平均繊維長は、通常、10 μm以上、20 μm以上、又は40 μm以上であり、好ましくは200 μm以上、300 μm以上又は400 μm以上。より好ましくは、500 μm以上又は550 μm以上、更に好ましくは

600 μm 以上、700 μm 以上、800 μm 以上である。上限は、特に限定されないが、通常、3,000 μm 以下、好ましくは2,500 μm 以下、より好ましくは2,000 μm 以下、更に好ましくは1,500 μm 以下、1,400 μm 以下又は1,300 μm 以下である。MFCのアスペクト比は、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、7以上がさらに好ましく、10以上、20以上又は30以上でもよい。アスペクト比の上限は特に限定されないが、1000以下が好ましく、100以下がより好ましく、80以下がさらに好ましい。

[0027] [変性]

微細セルロース繊維は、変性微細セルロース繊維でもよく無変性微細セルロース繊維でもよい。変性微細セルロース繊維とは、グルコース単位に含まれる3つのヒドロキシル基の少なくともいずれかが化学変性（以下、単に「変性」と記載する）している微細セルロース繊維（例えば、セルロースナノファイバー、セルロースマイクロフィブリル）を意味する。化学変性処理により、セルロース繊維の微細化が十分に進み、解繊により均一な平均繊維長及び平均繊維径のセルロースナノファイバーが得られる。そのため、ゴム成分と複合化した際に、十分な補強効果を発揮し得る。このような観点から、変性処理したセルロース繊維が好ましい。

[0028] 変性としては、例えば、酸化、エーテル化、リン酸エステル化等のエステル化、シランカップリング、フッ素化、カチオン化等が挙げられる。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、酸化（カルボキシル化）がより好ましい。

[0029] ー酸化（カルボキシル化）ー

酸化された微細セルロース繊維は、通常、セルロース分子鎖を構成するグルコピラノース単位に含まれる1級水酸基を有する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、C6位の1級水酸基を有する炭素原子）が酸化されている構造を有する。酸化処理したセルロース繊維や酸化処理したセルロースナノファイバー中のカルボキシ基の量は、絶乾質量に対して、好ましくは0.5 mm

0.1/g以上、より好ましくは0.8 mmol/g以上、さらに好ましくは1.0 mmol/g以上である。当該量の上限は、好ましくは3.0 mmol/g以下、より好ましくは2.5 mmol/g以下、さらに好ましくは2.0 mmol/g以下である。カルボキシ基の量は0.5~3.0 mmol/gが好ましく、0.8~2.5 mmol/gがより好ましく、1.0~2.0 mmol/gがさらに好ましい。カルボキシ基量は、セルロース繊維を酸化する際の条件（例えば、酸化剤の添加量、反応時間）をコントロールして調整できる。また、これらの条件のコントロールにより、カルボキシレート基、アルデヒド基の量も調整できる。

[0030] カルボキシ基量は、以下の手順で算出できる。酸化セルロースの0.5質量%スラリー（水分散液）60 mlを調製する。調製したスラリーに0.1 M塩酸水溶液を加えてpH 2.5に調整する。次いで0.05 N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、下式を用いてカルボキシ基量を算出する：

$$\text{カルボキシ基量 [mmol/g 酸化セルロース]} = a [\text{ml}] \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量 [g]}$$

[0031] 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、ヨウ化物又はこれらの混合物の存在下で、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、カルボキシ基（-COOH）、及びカルボキシレート基（-COO⁻）からなる群より選ばれる少なくとも一種の基が生じる。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質量%以下が好ましい。

[0032] N-オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生し得る化合物をいう。ニトロキシラジカルとしては、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（TEMPO）及びその誘導体（例えば、4-ヒドロキシ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のセルロース原料に対して、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。N-オキシル化合物の使用量は絶乾1gのセルロース原料に対して、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。N-オキシル化合物の反応系に対する使用料量は、通常、0.1~4mmol/Lである。

[0033] 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アルカリ金属の臭化物が挙げられる。また、ヨウ化物とは、ヨウ素を含む化合物であり、例えば、アルカリ金属のヨウ化物が挙げられる。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、例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、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。

[0034] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷が少ないことから、次亜ハロゲン酸又はその塩が好ましく、次亜塩素酸又はその塩がより好ましく、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。酸化剤の適切な使用量は、例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、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がさらにより好ましい。また、例えば、N-オキシル化合物1molに対して1~40molが好ましい。

[0035] セルロース原料の酸化工程は、比較的温和な条件であっても反応は効率よく進行する。よって、反応温度は、4~40℃が好ましく、また15~30

℃程度、すなわち室温でもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシ基が生成するため、反応液のpHの低下が認められる。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、8～12、又は10～11程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいことから、水が好ましい。

- [0036] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常は0.5～6時間、例えば、0.5～4時間程度である。
- [0037] 酸化反応は、2段階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。
- [0038] カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、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酸化する方法（オゾン酸化）が挙げられる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも2位及び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。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、50～250 g/m³が好ましく、50～220 g/m³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を100質量部とした際に、0.1～30質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましい。オゾン処理温度は、0～50℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、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これらの範囲内であると、セルロース原料が過度に酸化及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。
- [0039] オゾン処理を施した後に、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や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。追酸化処理の手順としては、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製し、溶液中に酸化セルロースを浸漬させることが挙げられる。

[0040] カルボキシ基の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 質量%スラリー（水分散液）60 mL を調製し、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 とした後、0.05 N 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、下記の（式 2）を用いて算出することができる。

（式 2）：カルボキシ基の量 [mmol/g（酸化セルロース又は酸化セルロースナノファイバー）] = a [mL] × 0.05 / 酸化セルロース質量又は酸化セルロースナノファイバー質量 [g]

[0041] ー酸型酸化セルロース及び脱塩ー

酸化セルロースは、酸化を経た結果カルボキシ基を含有するが、酸型カルボキシ基（-COOH）を塩型カルボキシ基（例えば、-COO⁻、-COONa）よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。塩型カルボキシ基、酸型カルボキシ基の量は、脱塩処理により調整できる。脱塩処理により、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基に変換できる。本明細書において、酸化セルロース（脱塩を経たもの）を酸型酸化セルロース、酸化セルロース（後述の脱塩処理を経ていないもの）を、塩型酸化セルロースという。塩型酸化セルロースは、通常、塩型カルボキシ基を主に有する。一方、酸型酸化セルロースは、酸型カルボキシ基を多く有し、カルボキシ基に占める酸型カルボキシ基の割合は、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。酸型酸化セルロースは、成分 C とともにより優れた補強効果を発揮し得る。酸型カルボキシ基の割合は以下の手順で算出できる。

1) 先ず、脱塩処理前の酸型酸化セルロースの固形分濃度 0.1 質量%水分散体を 250 mL 調製する。調製した水分散体に、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 とした後、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して

pHが11になるまで電気電導度を測定する。電気電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、酸型カルボキシ基量および塩型カルボキシ基量、つまりトータルのカルボキシ基量を算出する：

$$\text{トータルのカルボキシ基量 (mmol/g 酸化セルロース (塩型))} = a \text{ (ml)} \times 0.1 / \text{酸化セルロース (塩型) の質量 (g)}$$

2) 脱塩処理した酸型酸化セルロースの固形分濃度0.1質量%水分散体を250mL調製する。調製した水分散体に、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHが11になるまで電気電導度を測定する。電気電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（b）から、下式を用いて、酸型カルボキシ基量を算出する：

$$\text{酸型カルボキシ基量 (mmol/g 酸型酸化セルロース)} = b \text{ (ml)} \times 0.1 / \text{酸型酸化セルロースの質量 (g)}$$

3) 算出したトータルのカルボキシ基量と酸型カルボキシ基量から、下式を用いて、酸型カルボキシ基の割合を算出する。

$$\text{酸型カルボキシ基の割合 (\%)} = (\text{酸型カルボキシ基量} / \text{トータルのカルボキシ基量}) \times 100$$

[0042] 脱塩を行う時期は、酸化後であればよく、解繊前後（工程（2）の前後）のいずれでもよいが、通常は酸化後であり、好ましくは工程（2）の前である。脱塩は、通常、塩型酸化セルロースに含まれる塩（例、ナトリウム塩）をプロトンに置換することにより実施される。脱塩の方法としては例えば、系内を酸性に調整する方法、及び、酸化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。系内を酸性に調整する方法の場合、系内のpHは、好ましくは2～6、より好ましくは2～5、さらに好ましくは2.3～5に調整される。酸性に調整するには、通常は酸（例えば、硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸、亜硝酸、リン酸等の無機酸；酢酸、乳酸、蔞酸、クエン酸、蟻酸等の有機酸）が用いられる。酸の添加後には、適宜洗浄処理を行ってもよい。前記の陽イオン交換樹脂は、対イオンがH⁺である限り、強酸性イオン交

換樹脂および弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。酸化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。接触後の陽イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0043] エーテル化

エーテル化としては、例えば、カルボキシアルキル化、メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、エチルヒドロキシエチル化、及びヒドロキシプロピルメチル化が挙げられ、カルボキシアルキル化が好ましく、カルボキシメチル化がより好ましい。

[0044] カルボキシアルキル化セルロース繊維は、通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）がカルボキシメチル化されている構造を有する。

[0045] カルボキシアルキル化セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシアルキル置換度（DS、好ましくはカルボキシメチル置換度）は、0.01以上、0.02以上又は0.05以上が好ましく、0.10以上がより好ましく、0.15以上がさらに好ましく、0.20以上がさらにより好ましく、0.25以上がとりわけ好ましい。これにより、化学変性による効果を得るための置換度を確保できる。当該置換度の上限は、0.50以下が好ましく、0.45以下、0.40以下又は0.35以下がより好ましい。これにより、セルロース繊維の水への溶解が起こりにくくなり、水中で繊維形態を維持できる。従って、カルボキシアルキル置換度は、0.01~0.50が好ましく、0.01~0.45がより好ましく、0.02~0.40、0.10~0.35又は0.20~0.30がさらに好ましい。

[0046] 置換度、例えば、カルボキシメチル置換度は、下記の方法で測定し得る。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共栓付き三角フラスコに入れる。メタノール1,000mLに特級濃硝酸1

00 mL を加えた液 100 mL を加え、3 時間振とうして、塩型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「塩型 CM 化セルロース」ともいう）を酸型のカルボキシメチル化セルロース（以下、「酸型 CM 化セルロース」ともいう）に変換する。酸型 CM 化セルロース（絶乾）を 1.5 ~ 2.0 g 精秤し、300 mL 共栓付き三角フラスコに入れる。80%メタノール 15 mL で酸型 CM 化セルロースを湿潤し、0.1 N の NaOH を 100 mL 加え、室温で 3 時間振とうする。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 N の H₂SO₄ で過剰の NaOH を逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（DS）を算出し得る：

$$A = [(100 \times F - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4 \text{ (mL)}) \times F') \times 0.1] / \text{(酸型 CM 化セルロースの絶乾質量 (g))}$$

$$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A : 酸型 CM 化セルロースを 1 g 中和するのに要する 1 N の NaOH 量 (mL)

F' : 0.1 N の H₂SO₄ のファクター

F : 0.1 N の NaOH のファクター

[0047] カルボキシアルキル置換度は、反応させるカルボキシアルキル化剤の添加量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0048] カルボキシアルキル化の方法としては例えば、出発原料（発底原料）としてのセルロース系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。カルボキシメチル化を例に取り以下説明する。

[0049] 未変性のセルロース繊維（セルロース原料：例えばパルプ）を出発原料にし、マーセル化処理を行った後、エーテル化反応を行うことでカルボキシメチル化したセルロースを製造し得る。当該反応は、通常、溶媒の存在下で行う。溶媒としては、例えば、水、低級アルコール（例、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-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第3級ブタノール）を1種単独で、又は2

種以上の混合溶媒を使用し得る。なお、低級アルコールを混合する場合、低級アルコールの混合割合は、好ましくは60～95質量%である。溶媒の量は、質量換算で、セルロース原料に対して3倍程度である。当該量の上限は特に限定されないが20倍以下である。溶媒の量は、質量換算で、セルロース原料に対して3～20倍であることが好ましい。

[0050] 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、モル換算で、出発原料の無水グルコース残基当たり0.5倍以上が好ましく、1.0倍以上がより好ましく、1.5倍以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常、20倍以下であり、10倍以下が好ましく、5倍以下がより好ましい。マーセル化剤の使用量は、モル換算で、0.5～20倍が好ましく、1.0～10倍がより好ましく、1.5～5倍がさらに好ましい。

[0051] 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℃以上である。上限は、通常、70℃以下であり、好ましくは60℃以下である。反応温度は、通常、0～70℃であり、好ましくは10～60℃である。

マーセル化の反応時間は、通常、15分以上であり、好ましくは30分以上である。上限は、通常、8時間以下であり、好ましくは7時間以下である。反応時間は、通常、15分～8時間であり、好ましくは30分～7時間である。

[0052] 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、モル換算で、セルロース原料のグルコース残基当たり0.05倍以上が好ましく、0.5倍以上がより好ましく、0.8倍以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常、10.0倍以下であり、5倍以下が好ましく、3倍以下がより好ましい。カルボキシメチル化剤の添加量は、モル換算で、好ましくは0.05～10.0倍であり、より

好ましくは0.5～5倍であり、さらに好ましくは0.8～3倍である。

[0053] 反応温度は、通常、30℃以上であり、好ましくは40℃以上である。上限は、通常、90℃以下であり、好ましくは80℃以下である。反応温度は、通常、30～90℃であり、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時間以上である。上限は、通常、10時間以下であり、好ましくは4時間以下である。反応時間は、通常、30分～10時間であり、好ましくは1時間～4時間である。

なお、カルボキシメチル化反応時は、必要に応じて反応液を攪拌してもよい。

[0054] ーカルボキシメチルセルロースとの相違ー

カルボキシアルキル化セルロース繊維は、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されることが好ましい。カルボキシアルキル化セルロース繊維は、水に溶解し粘性を付与する水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロース等のセルロース粉末とは区別される。カルボキシアルキル化セルロース繊維の水分散液を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができる。一方、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースの水分散液を観察しても、繊維状の物質は観察されない。また、アニオン変性セルロース繊維をX線回折で測定した際に、セルロースⅠ型結晶のピークを観測することができるが、水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース粉末を同様に測定した際には、通常、セルロースⅠ型結晶はみられない。

[0055] ー酸型カルボキシアルキル化セルロース及び脱塩ー

カルボキシアルキル化セルロースは、酸型カルボキシ基を塩型カルボキシ基よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。塩型カルボキシ基、酸型カルボキシ基の量は、脱塩処理により調整できる。脱塩処理により、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基に変換できる。本明細書において、カルボキシアルキル化セルロース（脱塩を経たもの）を酸型カルボキシアルキル化セルロース、カルボキシアル

キル化セルロース（後述の脱塩処理を経ていないもの）を、塩型カルボキシアルキル化セルロースという。塩型カルボキシアルキル化セルロースは、通常、塩型カルボキシ基（ $-COO^-$ ）を主に有する。一方、酸型カルボキシアルキル化セルロースは、酸型カルボキシ基を多く有し、酸型カルボキシアルキル化セルロースが有するカルボキシ基の量に対する酸型カルボキシ基の量の割合は、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。酸型カルボキシアルキル化セルロースは、成分Cとの補強効果により優れるものと推測される。酸型カルボキシ基の割合の算出方法は前述のとおりである。

[0056] 脱塩を行う時期は、通常はカルボキシアルキル化後であり、好ましくはエーテル化後フィブリル化前である。脱塩の方法としては例えば、カルボキシアルキル化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。陽イオン交換樹脂は、対イオンが H^+ である限り、強酸性イオン交換樹脂および弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。カルボキシアルキル化セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。一例を挙げると、カルボキシアルキル化セルロース水分散体に対し、陽イオン交換樹脂添加後の水分散体のpHが好ましくは2~6、より好ましくは2~5となるように、比率を調整できる。接触後の陽イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0057] エステル化（リン酸エステル化）

エステル化セルロース繊維の第1の例としては、リン酸化セルロースが挙げられる。リン酸化セルロースは通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）がリン酸化されている構造を有する。

[0058] リン酸エステル化CNFにおけるグルコース単位当たりのリン酸系の基の置換度（以下、単に「リン酸基置換度」と呼ぶ。）は、0.001以上0.40未満が好ましい。リン酸基置換度は、以下の方法で測定し得る。固形分

量が0.2質量%のリン酸エステル化CNFのスラリーを調製する。スラリーに対し、体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90 μ mのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーとを分離することにより、水素型リン酸エステル化CNFを得る。次いで、イオン交換樹脂による処理後のスラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を、30秒に1回、50 μ Lずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測する。計測結果のうち、急激に電気伝導度が低下する領域において必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除すことにより、水素型リン酸エステル化CNF 1g当たりのリン酸基量 (mmol/g) を算出する。さらに、リン酸エステル化CNFのグルコース単位当たりのリン酸基置換度 (DS) を、次式によって算出する：

$$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.079 \times A)$$

A：水素型リン酸エステル化CNFの1gあたりのリン酸基量 (mmol/g)。

[0059] リン酸基置換度は、リン酸基を有する化合物の添加量、必要に応じて用いる塩基性化合物の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0060] リン酸化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に対しリン酸基を有する化合物を反応させる方法 (リン酸エステル化) が挙げられる。リン酸エステル化方法としては、例えば、セルロース系原料 (例えば、懸濁液 (固形分濃度が約0.1~10質量%)) にリン酸基を有する化合物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水分散体にリン酸基を有する化合物の水溶液を添加する方法が挙げられ、後者が好ましい。これにより、反応の均一性を高め、且つエステル化効率を高めることができる。リン酸基を有する化合物の水溶液のpHは、リン酸基の導入の効率を高める観点から7以下が好ましく、加水分解を抑える観点から3~7がより好ましい。

[0061] リン酸基を有する化合物としては、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、これらのエステルや塩等が挙げられる。

これらの化合物であると、低コストであり、扱い易く、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。リン酸基を有する化合物の具体例としては、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が挙げられる。リン酸基を有する化合物は1種、あるいは2種以上を併用することができる。セルロース原料に対するリン酸基を有する化合物の添加量は、セルロース原料の固形分100質量部に対して、リン元素換算で、0.1~500質量部が好ましく、1~400質量部がより好ましく、2~200質量部がさらに好ましい。これにより、リン酸基を有する化合物の使用量に見合った収率を効率よく得ることができる。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抑制でき、リン酸エステル化セルロースの収率を向上できる。リン酸基を有する化合物を反応させる際、さらに塩基性化合物（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等の塩基性を示すアミノ基を有する化合物）を反応系に加えてもよい。

エステル化後に得られた懸濁液は、必要に応じて脱水し、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（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。煮沸後、冷水で洗浄する等の洗浄処理がなされることが好ましい。これに

より解繊を効率よく行うことができる。洗浄は、加水後脱水（例えばろ過）により行えばよく、2回以上繰り返してもよい。洗浄は、ろ液の電気伝導度が低下するまで行うことが好ましい。例えば、電気伝導度が好ましくは200以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは120以下となるまで行うことができる。また、洗浄後、必要に応じて中和処理を行ってもよい。中和処理は、例えばアルカリ（例、水酸化ナトリウム）の添加によることができる。中和後に再び洗浄を行ってもよい。

[0062] −エステル化（亜リン酸エステル化）−

エステル化セルロース繊維の製造方法の第2の例としては、亜リン酸エステル化セルロース繊維が挙げられる。亜リン酸化セルロース繊維は通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）が亜リン酸化されている構造を有する。

亜リン酸エステル化セルロース繊維におけるグルコース単位当たりの亜リン酸基の置換度（以下、単に「亜リン酸基置換度」と呼ぶ。）は、0.001〜0.60が好ましい。これにより、セルロース同士の電氣的反発が起こりやすくなり、ナノ解繊が容易となる。亜リン酸基の置換度の測定は、リン酸基置換度の測定方法と同じ方法で測定できる。亜リン酸基置換度は、亜リン酸又はその塩の添加量、必要に応じて用いるアルカリ金属イオン含有物、尿素又はその誘導体の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0063] 亜リン酸エステル化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に対し、亜リン酸又はその金属塩（好ましくは、亜リン酸水素ナトリウム）を反応させ、亜リン酸のエステル基を導入する方法が挙げられる。

[0064] 亜リン酸及びその金属塩としては、例えば、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リ

ン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物、これらから選ばれる2以上の組み合わせが挙げられ、亜リン酸水素ナトリウムが好ましい。これにより、セルロース繊維にアルカリ金属イオンも導入できる。亜リン酸又はその金属塩の添加量は、未変性のセルロース繊維1kgに対し、好ましくは1~10,000g、より好ましくは100~5,000g、さらに好ましくは300~1,500gである。亜リン酸及びその金属塩とは別に、アルカリ金属イオン含有物（例えば、水酸化物、硫酸金属塩、硝酸金属塩、塩化金属塩、リン酸金属塩、炭酸金属塩）を反応系にさらに添加してもよい。

[0065] また、尿素又はその誘導体を反応系にさらに添加してもよい。これにより、カルバメート基もセルロース繊維に導入できる。尿素及び尿素誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、これらから選択される2以上の組み合わせが挙げられ、尿素が好ましい。尿素及び尿素誘導体の添加量は、亜リン酸又はその金属塩1molに対し、好ましくは0.01~100mol、より好ましくは0.2~20mol、さらに好ましくは0.5~10molである。

[0066] 反応温度は、100~200℃が好ましく、100~180℃がより好ましく、100~170℃がさらに好ましい。加熱処理の際に水が含まれている間は、130℃以下（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。反応時間は、通常、10~180分程度であり、30~120分がより好ましい。亜リン酸エステル化セルロース繊維は、解繊するに先立って、洗浄することが好ましい。グルコース単位当たりの亜リン酸基の置換度は、0.01以上0.23未満が好ましい。

[0067] ーエステル化（硫酸エステル化）ー

エステル化セルロース繊維の製造方法の第3の例としては、硫酸エステル化セルロース繊維が挙げられる。硫酸エステル化セルロースは通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノー

ス単位を構成するC 6位の1級水酸基を有する炭素原子) がリン酸化されている構造を有する。

[0068] 硫酸エステル化セルロース繊維におけるグルコース単位当たりの硫酸系の基の量(以下、単に「硫酸基量」と呼ぶ。)は、0.1~3.0 mmol/gが好ましい。セルロース原料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氣的に反発する。このため、カチオン置換基を導入したカチオン化セルロースは容易にナノ解繊することができる。なお、グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.02以上であると、セルロース同士の電氣的な反発により、十分にナノ解繊し得る。一方、グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.50以下であると、膨潤あるいは溶解を抑制でき、ナノファイバーとして得られなくなる事態を防止し得る。解繊を効率よく行なうために、上記で得たカチオン化セルロースを洗浄することが好ましい。

[0069] グルコース単位当たりの硫酸基量は、以下の方法で測定することができる。硫酸エステル化CNFの水分散液をエタノール、t-ブタノールの順に溶媒置換した後、凍結乾燥する。得られた試料200mgにエタノール15ml及び水5mlを加え、30分間攪拌する。その後、0.5Nの水酸化ナトリウム水溶液を10ml加え、70℃で30分間攪拌し、さらに30℃で24時間攪拌する。次いで、指示薬としてフェノールフタレインを加え、塩酸で滴定を行い、下式を用いて算出する：

$$\text{硫酸基量 [mmol/g 試料]} = (5 - (0.1 \times \text{塩酸滴定量 [ml]} \times 2)) / 0.2。$$

[0070] 硫酸基量は、反応させる硫酸系化合物の添加量等の反応条件をコントロールすることにより調整できる。

[0071] 硫酸エステル化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維に硫酸系化合物を反応させることにより、硫酸系化合物由来の硫酸系の基をセルロースに導入して硫酸エステル化セルロースとする方法が挙げられる。硫酸系化合物としては、例えば、硫酸、スルファミン酸、クロロスルホン酸、三酸化硫黄、あるいはこれらのエステル又は塩が挙げられる。これらの中では、

セルロースの溶解性が小さく、また、酸性度が低いことから、スルファミン酸を用いることが好ましい。

[0072] 例えば、硫酸系化合物としてスルファミン酸を用いる場合、スルファミン酸の使用量は、セルロース鎖へのアニオン基の導入量を考慮して適宜調整することができる。例えば、セルロース分子中のグルコース単位1mol当たり、好ましくは0.01~50mol、より好ましくは0.1~3.0molである。

[0073] ー塩型／酸型ー

エステル化セルロースは、酸型カルボキシ基を塩型カルボキシ基よりも多く含有してもよいし、塩型カルボキシ基を酸型カルボキシ基よりも多く含有してもよい。エステル化セルロースのうち、脱塩処理を経ていないもの、経ているものを、それぞれ塩型エステル化セルロース、酸型エステル化セルロースという。塩型エステル化セルロースは、塩型カルボキシ基を主に有する。酸型エステル化セルロースは、成分Cとの補強効果により優れるものと推測される。塩型カルボキシ基のカウンターカチオン、及びその調製方法としては、酸化セルロースの説明において説明したとおりである。

[0074] ーカチオン化ー

カチオン化セルロースは、通常、セルロース分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも1つ（例えば、グルコピラノース単位を構成するC6位の1級水酸基を有する炭素原子）がカチオン化されている構造を有し、通常、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム等のカチオン、又は該カチオンを有する基を分子中に含む。カチオン化セルロースにおけるグルコース単位当たりのカチオン置換度は、0.02~0.50が好ましい。グルコース単位当たりのカチオン置換度は、以下の方法で測定することができる。カチオン化セルロース繊維を乾燥させた後、全窒素分析計（三菱化学社製TN-10）を用いて窒素含有量を測定し、次式によりカチオン置換度（無水グルコース単位1mol当たりの置換基のmol数の平均値）を算出する：

$$\text{カチオン置換度} = (162 \times N) / (1 - 151.6 \times N)$$

N：窒素含有量。

[0075] カチオン置換度は、反応させるカチオン化剤の添加量、水または炭素数1～4のアルコールの組成比率等の反応条件により調整できる。

[0076] カチオン化の方法としては、例えば、未変性のセルロース繊維にカチオン化剤（例、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又はそのハロヒドリン型）と、触媒であるアルカリ金属の水酸化物（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を、水及び／又は炭素原子数1～4のアルコールの存在下で反応させる方法が挙げられる。上記例示したカチオン化剤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。カチオン化反応は、通常、水又はアルコールの存在下で行う。

[0077] カチオン化剤の量は、セルロース原料100質量部に対して、好ましくは5質量部以上であり、より好ましくは10質量部以上である。当該量の上限は、通常、800質量部以下であり、好ましくは500質量部以下である。

カチオン化の際必要に応じて用いられる触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。触媒の量は、セルロース原料100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上であり、より好ましくは1質量部以上である。当該量の上限は、通常、7質量部以下であり、好ましくは3質量部以下である。

[0078] ー塩基型カチオン化セルロース繊維ー

カチオン化後のカチオン化セルロース繊維は、脱塩により塩基型カチオン化セルロースまたは塩基型カチオン化セルロースナノファイバーに変換することが好ましい。脱塩により、カチオン化セルロース中の塩を塩基に変換できる。本明細書において、脱塩を経たカチオン化セルロース（ナノファイバー）を、塩基型カチオン化セルロース（ナノファイバー）、またはカチオン化セルロース（ナノファイバー）（塩基型）と言う。また、脱塩を経ないカチオン化セルロースおよびカチオン化セルロースナノファイバーを、塩

型カチオン化セルロース（ナノファイバー）、またはカチオン化セルロース（ナノファイバー）（塩型）と言う。脱塩は、後述の解繊前（カチオン化セルロース）および解繊後（カチオン化セルロースナノファイバー）のいずれの時点で行ってもよい。脱塩は、カチオン化セルロース（塩型）、およびカチオン化セルロースナノファイバー（塩型）に含まれる塩（例えば Cl^- ）を塩基に置換し塩基型とすることを意味する。カチオン化後の脱塩方法としては例えば、カチオン化セルロースまたはカチオン化セルロースナノファイバーを陰イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。陰イオン交換樹脂は、対イオンが OH^- である限り、強塩基性イオン交換樹脂および弱塩基性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。変性セルロースを陰イオン交換樹脂と接触させる際の両者の比率は、特に限定されず、当業者であれば、カチオン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。一例を挙げると、カチオン化セルロースナノファイバー水分散液に対し、陰イオン交換樹脂添加後の水分散液のpHが好ましくは8~13、より好ましくは9~13となるように、比率を調整することができる。接触後の陰イオン交換樹脂の回収は、吸引ろ過等の常法により行えばよい。

[0079] [微細化（解繊、フィブリル化）]

微細化は、通常は機械的処理によって行う。機械的処理（好ましくは叩解または離解処理）は、通常は湿式で（すなわち、セルロース繊維の水分散体の形態で）行う。機械的処理に用いる装置としては、例えば、精製装置（リファイナー；例、ディスク型、コニカル型、シリンダー型）、高速解繊機、せん断型攪拌機、コロイドミル、高圧噴射分散機、ビーター、PFIミル、ニーダー、ディスパーザー、高速離解機（トップファイナー）、高圧または超高圧ホモジナイザー、グラインダー（石臼型粉碎機）、ボールミル、振動ミル、ビーズミル、1軸、2軸又は多軸の混練機・押出機高速回転下でのホモキサー、精製装置（refiner）、デフィブレーター（defibrator）、摩擦グラインダー、高せん断デフィブレーター（high shear defibrator）、ディスパージャー（disperser）

er)、ホモゲナイザー(例、微細流動化機(microfluidizer))等の機械的な解繊力を付与できる装置が挙げられ、湿式にて解繊力を付与できる装置が好ましく、高速離解機、精製装置がより好ましいが、特に限定されない。

[0080] 湿式で解繊を行う場合、通常は、セルロース繊維の水分散体を調製する。水分散体における変性セルロースの固形分濃度は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上がさらに好ましく、1.5質量%以上がさらにより好ましい。濃度の上限としては、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。機械的処理の際、必要に応じてpH調整(例えば、7以下、6以下、5以下)を行ってもよい。

[0081] 水分散体の調製に先立ち、乾式粉砕(例、乾燥後に粉砕)等の前処理を行ってもよい。乾式粉砕に用いる装置としては、例えば、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミルが挙げられるが、特に限定されない。また、解繊後に後処理を行ってもよい。後処理としては、例えば、乾燥(例、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法、減圧(脱気)乾燥)、水への再分散(分散装置は限定されない)、粉砕(例えば、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等の機器を使用した粉砕)が挙げられるが、特に限定されない。

[0082] [任意の後処理]

微細セルロース繊維は、製造後に得られる水分散体の状態であってもよく、必要に応じて後処理を経てもよい。後処理としては、例えば、乾燥(例、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法)、水への再分散(分散装置は限定されない)、粉砕(例えば、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等

の機器を使用した粉碎)が挙げられるが、特に限定されない。

[0083] [微細セルロース繊維の物性]

微細セルロース繊維は、以下の物性を有することが好ましい。

[0084] -比表面積-

微細セルロース繊維のBET比表面積は、好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積は、窒素ガス吸着法(JIS Z 8830)に従い、水分散体を $t\text{-BuOH}$ で置換後、凍結乾燥したサンプルをBET比表面積計で測定できる。

[0085] -セルロースI型の結晶化度-

微細セルロース繊維におけるセルロースI型の結晶化度は、通常は50%以上、好ましくは60%以上である。上限は特に限定されないが、現実的には90%程度と考えられる。セルロースの結晶性は、化学変性の程度により制御できる。セルロースI型の結晶化度は、X線回折測定をして、 22.6° 付近の(200)ピークと、(200)と(110)の谷(18.5° 付近)の強度を測定し比較して算出できる。微細セルロース繊維がII型結晶を含む場合、II型結晶に基づくピーク(12.3° 、 20.2° 、 21.9° 付近)を分離してから、I型結晶の強度を算出することが好ましい。

[0086] -粘度-

微細セルロース繊維を水分散体とした時、水分散体の粘度が低いことが好ましい。これにより、フィブリル化されているにもかかわらず、ハンドリング性の良い素材となり得る。例えば、固形分1質量%の水分散体のB型粘度(25°C 、 60 rpm)は、通常 $6,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下又は $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $4,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $4,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。下限値は、好ましくは $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 100 mPa 以上、 500 mPa 以上、 $1,000\text{ mPa}$ 以上又は $2,000\text{ mPa}$ 以上である。B型粘度の測定は、例えば、以下の方法で測定で

きる。フィブリル化（例、解繊）後1日以上静置した後、必要に応じて希釈し、ホモディスペーで攪拌（例、3000rpm、5min）攪拌後、粘度測定を行う（60rpm、3分回転後の粘度を測定）。

[0087] −アニオン化度−

微細セルロース繊維が変性セルロースマイクロフィブリルの場合、そのアニオン化度（アニオン電荷密度）は、通常は2.50meq/g以下、2.30meq/g以下が好ましく、2.0meq/g以下がより好ましく、1.50meq/g以下がさらに好ましい。これにより、アニオン化度がより高いセルロース繊維に比べ、化学変性がセルロース全体にわたり均一になされていると考えられ、保水性等の化学変性セルロース繊維に特有の効果をより安定に得ることができると考えられる。下限は、通常は0.06meq/g以上、好ましくは0.10meq/g以上、より好ましくは0.30meq/g以上であるが、特に限定されない。従って、0.06meq/g以上2.50meq/g以下が好ましく、0.08meq/g以上2.50meq/g以下、又は0.10meq/g以上2.30meq/g以下がより好ましく、0.10meq/g以上2.00meq/g以下がさらに好ましい。アニオン化度は、単位質量の変性セルロースマイクロフィブリルあたりのアニオンの当量であり、単位質量の変性セルロースマイクロフィブリルにおいてアニオン性基を中和するのに要するジアルルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）の当量から算出できる。

[0088] −保水能−

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、その保水能は、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、さらに好ましくは20以上、さらにより好ましくは30以上である。上限は、現実的には200以下程度となると思われるが、特に限定されない。保水能は、沈降物中の繊維の固形分の質量に対する沈降物中の水の質量に相当し、繊維の0.3質量%水分分散液を25,000Gで遠心分離して測定及び算出される、沈降ゲル中の水分量/固形分量の比である。すなわち、以下の式で算出される：

$$\text{保水能} = (B + C - 0.003 \times A) / (0.003 \times A - C)$$

A：セルロースマイクロフィブリルの固形分濃度0.3質量%の水分散体の質量

B：質量Aの水分散体を30℃で25,000Gで30分間遠心分離した後に分離される沈降物の質量

C：前記遠心分離後に分離される水相中の固形分の質量

[0089] 保水能の値が大きいほど、繊維が水を保持する力が高いことを意味する。保水能は、フィブリル化を経た繊維については測定又は算出できるが、フィブリル化又は解繊を経ていない繊維及びシングルマイクロフィブリルにまで解繊されたセルロースナノファイバーについては通常測定できない。フィブリル化または解繊されていないセルロース繊維を上述の条件で遠心分離すると、密な沈降物が形成できず、沈降物と水相とを分離することが困難である。セルロースナノファイバーを上述の条件で遠心分離すると、通常はほとんど沈降しない。

[0090] −フィブリル化率−

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、そのフィブリル化率 (Fibrillation %) は、1.0%以上が好ましく、1.2%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。これによりフィブリル化が十分なされていることを確認できる。フィブリル化率は、用いるセルロース系原料の種類により調整できる。フィブリル化率は、バルメット株式会社製フラクショネーター等の、画像解析型繊維分析装置により求めることができる。

[0091] −電気伝導度−

微細セルロース繊維がセルロースマイクロフィブリルの場合、その水分散体 (固形分濃度1.0質量%) の電気伝導度は、好ましくは500 mS/m以下、より好ましくは300 mS/m以下、さらに好ましくは200 mS/m以下、さらにより好ましくは100 mS/m以下、とりわけ好ましくは70 mS/m以下である。下限は、好ましくは5 mS/m以上、より好ましく

は 10 mS/m 以上である。電気伝導度は、セルロースマイクロフィブリルの固形分濃度 1.0 質量%の水分散体 200 g を調製し、電気伝導度計（HORIBA社製ES-71型）を用いて測定できる。

[0092] [1.3 成分C：架橋性化合物]

成分Cは、架橋性化合物である。架橋性化合物は、チオ硫酸基又は α, β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する。

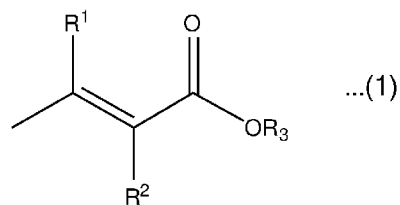
[0093] [チオ硫酸基]

チオ硫酸基としては、酸型 ($-\text{SSO}_3\text{H}$) でもよいし、塩型 ($-\text{SSO}_3^-$) でもよい。塩型の場合のカウンターカチオンとしては、例えば、ナトリウム、リチウム、カルシウム、セシウム等のアルカリ金属、 $\text{N}(\text{R}^6)_4$ 等の4級アンモニウム塩 (R^6 は、互いに同一でも異なってもよい、水素原子、又はアルキル基、アンモニウム基等の有機基である。以下同じ。) が挙げられる。

[0094] [α, β -不飽和カルボニル基]

α, β -不飽和カルボニル基としては、例えば、式(1)：

[化1]

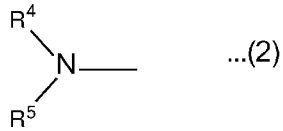


で表される基が挙げられる。式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基または炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 は連結していてもよい。好ましくは R^1 と R^2 のいずれかが水素原子であり、より好ましくは両方が水素原子である。 R^3 はカウンターイオンであり、例えば、ナトリウム、リチウム、カルシウム、セシウム等のアルカリ金属、 $\text{N}(\text{R}^6)_4$ 等の4級アンモニウム塩が挙げられる。

[0095] [アミノ基]

アミノ基は、下記式(2)：

[化2]



で表される基である。式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 の少なくともいずれかが水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であること（ $-\text{NH}_2$ ）がより好ましい。

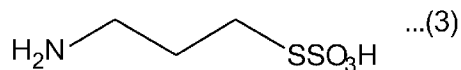
[0096] [スペーサー]

チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを連結するスペーサーとしては、例えば、アルキル基、芳香環とアミド結合を含む2価の基が挙げられる、チオ硫酸基と、アミノ基とを連結するスペーサーは、アルキル基が好ましく、炭素原子1～6のアルキル基がより好ましく、炭素原子2～5のアルキル基が更に好ましい。 α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを連結するスペーサーとしては、芳香環とアミド結合を含む2価の基が好ましい。

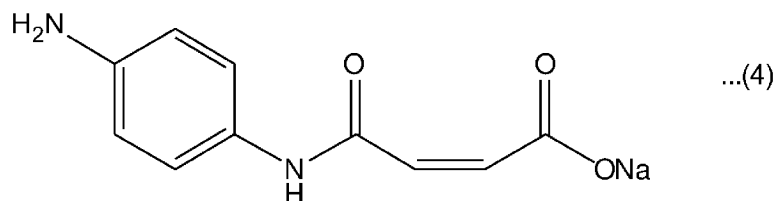
[0097] [架橋性化合物の好ましい例]

架橋性化合物としては、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸、及び(2Z)-4-[(4-アミノフェニル)アミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸（例えば、ナトリウム塩）が好ましい。それぞれの構造式を以下の式(3)および(4)に示す。

[化3]



[化4]



[0098] 成分Cは、架橋性化合物1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

得られるゴム組成物の強度をより高めることができる点で、チオ硫酸基を含む架橋性化合物を含むことが好ましく、前記式(3)の化合物を含むことがより好ましい。式(3)の化合物がより好ましい理由は定かではないが、以下のとおりである。成分Cの架橋性化合物は架橋点として成分Bのセルロース構造中のOH基と主に反応を行うことから、立体的な障害が比較的少ない式(3)の化合物のほうが多様な構造を有する成分Bに対応でき上記架橋点と反応を起こしやすいものと推測される。

[0099] [1.4 任意成分]

ゴム組成物は、ゴム組成物の用途等の要望に応じて1種または2種以上の任意成分をさらに含んでもよい。任意成分としては、例えば、補強剤（例えば、シリカ、カーボンブラック）、セルロース充填剤以外の充填剤（例えば、炭酸カルシウム、クレー）、シランカップリング剤、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤（例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸）、オイル、硬化レジン、ワックス、老化防止剤、着色剤、発泡剤等、ゴム工業で使用され得る配合剤が挙げられる。このうち加硫促進剤、加硫促進助剤が好ましい。任意成分の含有量は、任意成分の種類等の条件に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。

[0100] ゴム組成物が未加硫ゴム組成物または最終製品である場合、任意成分として少なくとも架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤としては、例えば、硫黄、ハロゲン化硫黄などの硫黄化合物、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂が挙げられる。これらの中でも硫黄が好ましい。

[0101] 加硫促進剤としては、例えば、ジフェニルグアニジン（DPG）などのグアニジン系、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド（MBTS）、2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）などのチアゾール系、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（CBS）、N-tert-

ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (BBS)、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 (OBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (DZ) などのスルフェンアミド系、エチレンチオウレア (EU)、ジエチルチオウレア (EUR)、トリメチルチオウレア (TMU) などのチオウレア系、テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM)、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) などのチウラム系、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 (ZnMDC)、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (ZnBDC) などのチオカルバミン酸系、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛 (ZIX) などのキサントゲン酸塩系の加硫促進剤が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0102] [1.5 各成分の含有量]

成分A~Cの含有比は、一例をあげると以下のとおりである。

[0103] [成分Aに対する成分Bの含有量]

成分Bの含有量は、成分A 100重量部に対し、通常1重量部以上、3重量部以上又は5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは20重量部以上である。上限は、通常、50重量部以下又は40重量部以下、好ましくは35重量部以下、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは25重量部以下である。したがって、成分Bの含有量は、成分A 100重量部に対し、通常、1~50重量部、3~50重量部、5~50重量部又は10~30重量部、好ましくは5~30重量部又は10~25重量部である。

[0104] [成分Bに対する成分Cの含有量]

成分Cの含有量は、成分A 100重量部に対し、通常0.1量部以上、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上である。上限は、通常、50重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。したがって、成分Cの含有量は、成分A 100重量部に対し、通常、0.5~50重量部、好ましくは0.7~20重量部、より好ま

しくは1～10重量部である。

[0105] [任意成分の使用量]

架橋剤の含有量は、成分A100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上がさらに好ましい。上限は、10質量部以下が好ましく、7質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

[0106] 加硫促進剤の含有量は、成分A100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましく、0.4質量部以上がさらに好ましい。上限は、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

[0107] [2. 製造方法]

ゴム組成物の製造方法としては、例えば、成分A～Cを混練する工程を含む方法が挙げられる。各成分の量は、上述したとおりである。任意成分は、成分A～Cの混合の際、同時、途中又は混合後に必要に応じて添加すればよいが、架橋剤、顆粒促進剤は、成分A～Cの混合及び混練後に添加されることが好ましい。

[0108] 混合に供される成分Aの形態は特に限定されない。例えば、ゴム成分の固形物、ゴム成分を分散媒に分散させた分散体（ラテックス）、及び溶媒に溶解した溶液が挙げられる。分散媒及び溶媒（以下、まとめて「液体」ともいう）としては、例えば、水、有機溶媒が挙げられる。液体の量は、ゴム固形分（2以上のゴム成分を使用する場合、その合計量）100質量部に対し、10～1000質量部が好ましい。

[0109] 成分A～Cは、混練に供される前に、必要に応じてあらかじめ混合されてもよい。1混合は、溶液であればホモキサー、ホモジナイザー、プロペラ攪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。

[0110] 成分A～Cは、混練に供される前に、必要に応じて乾燥に供されてもよい。乾燥の方法は特に限定されず、加熱法、凝固法、それらの併用のいずれで

もよいが、加熱処理が好ましい。加熱処理の条件は、特に限定されないが、一例を挙げると以下のとおりである。加熱温度は、40℃以上100℃未満が好ましい。処理時間は、1～24時間が好ましい。加熱温度又は加熱時間を上記条件とすることにより、ゴム成分に対するダメージが抑えられ得る。乾燥後の混合物は絶乾状態でも、溶媒が残存していてもよい。また、乾燥の方法は上記の方法には限定されず、溶媒を除去する従来公知の方法を適宜選択すればよい。

[0111] 混練に供される成分Bの形態は、特に限定されない。例えば、セルロース系充填剤の水分散体、当該水分散体の乾燥固形物、当該水分散体の湿潤固形物が挙げられる。水分散体におけるセルロース系充填剤の濃度は、分散媒が水である場合、0.1～5% (w/v) であってもよく、分散媒が水とアルコール等の有機溶媒とを含む場合、0.1～20% (w/v) でもよい。本明細書において、湿潤固形物とは、前記水分散体と乾燥固形物との中間の態様の固形物である。前記水分散体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固形物全量に対し、5～15質量%が好ましい。液体の追加又はさらなる乾燥により、湿潤固形物中の分散媒の量は適宜調整し得る。

[0112] 混合物の混練は、公知の方法に従い混練機を用いて行えばよい。混練機としては、例えば、2本ロール、3本ロール等の開放式混練機、噛合式バンバリミキサー、接線式バンバリミキサー、加圧ニーダー等の密閉式混練機が挙げられる。混練は、多段階処理でもよい。例えば、第一段階で密閉式混練機による混練及びその後の開放式混練機で再混練の組み合わせが挙げられる。

[0113] 混練時間は、通常3～20分程度であり、均一に混練される時間を適宜選択できる。混練温度は、常温程度（例えば、15～30℃程度）でよいが、ある程度高温に加熱してもよい。例えば、温度の上限は、通常150℃以下であり、好ましくは140℃以下であり、より好ましくは130℃以下である。温度の下限は15℃以上であり、好ましくは20℃以上であり、より好ましくは30℃以上である。混練温度は、15～150℃が好ましく、20

～140℃がより好ましく、30～130℃がさらに好ましい。

[0114] 得られた混練物は、そのままマスターバッチとして利用されることが好ましい。一方、得られた混練物が最終製品として利用されてもよい。最終製品として利用される場合、混練物に対し、ゴム成分、架橋剤、加硫助剤等の任意の添加剤が追加添加され、再度混練されることが好ましい。

[0115] 混練終了後に、必要に応じて成形を行ってもよい。成形としては、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形が挙げられ、最終製品の形状、用途、成形方法に応じて装置を適宜選択すればよい。

[0116] 混練終了後、好ましくは成形後、さらに加熱することが好ましい。ゴム組成物が架橋剤を（好ましくは架橋剤と加硫促進剤を）含む場合、加熱により架橋（加硫）処理がなされる。また、ゴム組成物が架橋剤及び加硫促進剤を含まない場合も、これらを後から添加して加熱すれば同様の効果が得られる。加熱温度は、150℃以上が好ましく、上限は200℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましい。従って、150～200℃程度が好ましく、150～180℃程度がより好ましい。加熱装置としては例えば、型加硫、缶加硫、連続加硫、射出成型加硫等の加硫装置が挙げられる。

[0117] 混練物を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。

[0118] [3. ゴム組成物の用途]

ゴム組成物の用途は、特に制限されず、最終製品としてゴム製品を得るための組成物であればよい。すなわち、ゴム製造用の中間体（マスターバッチ）でもよいし、加硫剤を含む未加硫のゴム組成物でもよいし、最終製品としてのゴム製品でもよい。

[0119] 最終製品の用途は特に限定されず、例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器（例、タイヤ、防振ゴム）；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品；携帯電話等の移動通信機器；携帯音楽再生機器、映像再生機器

、印刷機器、複写機器、スポーツ用品；建築材（例、免震ゴム）；文具等の事務機器；容器；コンテナが挙げられる。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る。

実施例

[0120] 以下、本発明を実施例及び比較例をあげてより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い。なお、特に断らない限り、部および％は質量部および質量％を示す。

[0121] （製造例 1）

広葉樹由来パルプを、パルプ濃度 5.5%、塩酸濃度を 1.2 N に調整した条件下において 95℃ で 2 時間反応させた。反応が終了した後、水酸化ナトリウムで中和し、十分に水洗した後、60℃ の温度条件化で約 1 日、送風乾燥した。乾燥後のサンプルを、ハンマーミル（ホソカワミクロン社製、A P-S 型）を用いて機械的に粉碎を行い粉末化した後、さらに二次粉碎を行いより微粒化した粉末セルロース 1（平均粒子径 9.3 μm、平均重合度 269、結晶化度 86%、平均繊維長 0.1 mm、平均繊維幅 22.7 μm、見掛け比重 0.4 g/ml、含水率 3.4%）を得た。

[0122] 実施例 1

天然ゴム（NR）、粉末セルロース 1、S-（3-アミノプロピル）チオ硫酸（スミリンク（登録商標）100、住友化学社製）を密閉式混練機（ラボプラストミル：東洋精機製作所社製）を用いて 5 分、80℃ で混練を開始した後徐々に昇温し 130℃ まで上昇させた。次に、ステアリン酸と酸化亜鉛を加え、引き続き密閉式混練機で 3 分混練した。さらに、硫黄と加硫促進剤（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）を加え、ロール混練機で混練した。加硫試験機を用いて加硫特性を求め、適切な加硫時間を決定したのち、150℃ で所定の時間（表 2 の $t_c(90)$ ）熱圧加硫成形し、2 mm 厚のシートを得た。

[0123] 比較例 1

実施例 1 において S-（3-アミノプロピル）チオ硫酸を用いなかったほ

かは、同様に行った。

[0124] 比較例 2

実施例 1 において、粉末セルロースと S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸を用いなかったほかは、同様に行った。

[0125] 実施例 1、比較例 1 ~ 2 の各原料の配合比を表 1 に示した。また、各例の評価結果を表 2 に示した。

[0126] [表1]

表 1 配合表 (単位: 部)

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
NR	100	100	100
粉末セルロース	30	30	0
スミンク [®] 100	1	0	0
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	6	6	6
硫黄	3.5	3.5	3.5
加硫促進剤	0.7	0.7	0.7

[0127] [評価方法]

—加硫試験—

J I S K 6 3 0 0 - 2 : 2 0 0 1 に従い加硫特性 (最適加硫点 (t c 9 0)) を測定した。

[0128] —硬度測定—

J I S K 6 2 5 3 - 3 : 2 0 1 2 に従いデュロメータ硬さを測定した。

[0129] —引張試験—

J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に従い 5 0 % 引張応力 (M 5 0) 、破断強度、破断伸びを測定した。

[0130] —動的粘弾性試験—

J I S K 6 3 9 4 : 2 0 1 7 に従い動的性質を測定した。すなわち、動的粘弾性測定装置 (日立ハイテックサイエンス製、DMA 7 1 0 0) を使い、引張モードで周波数 1 0 H z 、温度域 - 5 0 ~ 1 0 0 ° C で、2 3 ° C の弾性率と 6 0 ° C の損失正接 t a n δ を測定した。

[0131] —比表面積の測定—

(1) 変性セルロースマイクロフィブリルの約2%水分散体を、固形分が約0.1gとなるように取り分け遠心分離の容器に入れ、100mlのエタノールを加えた。

(2) 攪拌子を入れ、500rpmで30分以上攪拌した。

(3) 攪拌子を取り出し、遠心分離機で、7000G、30分、30°Cの条件で変性セルロースマイクロフィブリルを沈降させた。

(4) 変性セルロースマイクロフィブリルをできるだけ除去しないようにしながら、上澄みを除去した。

(5) 100mlエタノールを加え、攪拌子を加え、(2)の条件で攪拌、(3)の条件で遠心分離、(4)の条件で上澄み除去をし、これを3回繰り返した。

(6) (5)の溶媒をエタノールからt-ブタノールに変え、t-ブタノールの融点以上の室温下で、(5)と同様にして攪拌、遠心分離、上澄み除去を3回繰り返した。

(7) 最後の溶媒除去後、t-ブタノールを30ml加え、軽く混ぜた後ナスフラスコに移し、氷浴を用いて凍結させた。

(8) 冷凍庫で30分以上冷却した。

(9) 凍結乾燥機に取り付け、3日間凍結乾燥した。

(10) BET測定を行った(前処理条件:窒素気流下、105°C、2時間、相対圧0.01~0.30、サンプル量30mg程度)。

[0132] -セルロースI型の結晶化度の測定-

試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置(例えば、LabX XRD-6000、島津製作所製)を用いて測定する。結晶化度の算出はSegal等の手法を用いて行う。例えば、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の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する。

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

X_c : セルロースのI型の結晶化度 (%)

$I_{002c} : 2\theta = 22.6^\circ$ 、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

結晶化度測定用試料は、後段の比表面積の測定における項目(1)～(9)と同様の手順で調製した凍結乾燥サンプルを、タブレット状に成型して使用した。

[0133] – B型粘度(25℃、60rpm)の測定 –

解繊後1日以上静置した後、固形分1%となるよう希釈し、ホモディスペーで3000rpm・5min攪拌後、粘度測定開始(60rpm)し、3min後の粘度の値を記録した。

[0134] – 動倍率の測定 –

(1) 厚さ2mmの加硫ゴムシートから幅5mm×長さ30mm程度の短冊状試験片を切り出した。

(2) 室温(23℃)にて動的粘弾性測定装置(日立ハイテクサイエンス製、DMA7100)を使用し、周波数100Hz、ひずみ0.05%のときの貯蔵弾性率 E' (100Hz*0.05%)、および、周波数0.1Hz、ひずみ1%のときの貯蔵弾性率 E' (0.1Hz*1%)をそれぞれ測定した。

(3) (2)で得られた測定値より、以下の式にて動倍率を算出した。

$$\text{動倍率} = E'(100\text{Hz} * 0.05\%) / E'(0.1\text{Hz} * 1\%)$$

[0135] – 繊維特性の測定 –

・平均繊維幅及び平均繊維長：固形分濃度0.25質量%に希釈した水分散体を、フラクシヨネーターにかけ、length-weighted fiber width及びlength-weighted average fiber lengthとして求めた(n=2)。

[0136] ・アスペクト比：繊維幅及び繊維長の測定値より下記の式から算出した。

$$\text{アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

[0137] – 保水能の測定 –

変性セルロースマイクロフィブリルの固形分濃度0.3質量%の水分散体を40mL調製した。このときの水分散体の質量をAとした。次いで、水分

散体の全量を高速冷却遠心機で30℃、25,000Gで30分間遠心分離し、水相と沈降物とを分離した。このときの沈降物の質量をBとした。また、水相をアルミカップに入れ、105℃で一昼夜乾燥させて水を除去し、水相中の固形分の質量を測定した。この水相中の固形分の質量をCとした。以下の式を用いて、保水能を計算した：

$$\text{保水能} = (B + C - 0.003 \times A) / (0.003 \times A - C)。$$

[0138] −フィブリル化率の測定−

バルメット株式会社製フラクショネーターを用いて測定した。

[0139] −アニオン化度の測定方法−

変性セルロースマイクロフィブリルを水に分散し、固形分10g/Lの水分散体を調製し、マグネチックスターラーを用い10分以上1000rpmにて攪拌した。得られた水分散体を0.1g/Lに希釈後、10ml採取し、流動電流検出器 (Mutek Particle Charge Detector 03) 用い、1/1000規定度のジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) で滴定して、流動電流がゼロになるまでのDADMACの添加量を用い、以下の式によりアニオン化度を算出した：

$$q = (V \times c) / m$$

q : アニオン化度 (meq/g)

V : 流動電流がゼロになるまでのDADMACの添加量 (L)

c : DADMACの濃度 (meq/L)

m : 測定試料中の変性セルロースマイクロフィブリルの質量 (g)。

[0140] −電気伝導度の測定方法−

試料の固形分濃度1.0質量%の水分散体200gを調製し、十分に攪拌した。その後、電気伝導度計 (HORIBA社製ES-71型) を用いて電気伝導度を測定した。

[0141]

[表2]

表2 物性試験の結果（比較例2を100として指数化）

	単位	実施例1	比較例1	比較例2
t c(90)	分	104	108	100
硬度	-	150	134	100
M50	MPa	356	234	100
破断強度	MPa	120	93	100
破断伸び	%	79	86	100
弾性率	MPa	308	261	100
tan δ	-	87	143	100
動倍率	-	111	121	100

[0142] 比較例1（粉末セルロースのみ）では、比較例2と比べて破断強度が低下し、tan δ が上昇してしまうのに対し、実施例1（粉末セルロースおよびS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸）では比較例2に対し破断強度が上昇し、tan δ が低下していた。おそらく、粉末セルロースがゴム中で凝集したり、界面剥離が大きいことが起因していると推測される。なお、tan δ はタイヤ等用途で燃費性能の指標であり、tan δ が低いと燃費性能が優れていることを意味する。

[0143] また、実施例1の硬度、M50及び弾性率は、比較例1及び2と比較して大幅に向上していた。

[0144] さらに、tc(90)は、比較例2と実施例1とではほとんど差がなく、セルロース系充填剤とS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸の添加による加硫特性への影響はほとんどないことが分かった。

[0145] 動倍率は、セルロース系充填剤とS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸を配合した実施例1では、無配合の比較例1と比較して低く抑えられていた。動倍率は、通常、ゴムの弾性率向上を目的としてフィラーを配合すると上昇する傾向にあるが、実施例1の結果から、セルロース系充填剤と架橋性化合物の組み合わせが、動倍率の上昇を抑制しながら強度を向上できることが明らかである。

[0146] （製造例2）

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) 39 mg (絶乾1 gのセルロースに対し0.05 mmol)と臭化ナトリウム514 mg (絶乾1 gのセルロースに対し1.0 mmol)を溶解した水溶液500 mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。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5.5 mmol/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が低下するので、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10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(カルボキシ化セルロース)を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシ基量は1.6 mmol/gであった。反応混合物に水を加えて濃度を1.0質量%(w/v)に調整し、超高压ホモジナイザー(20°C、150 MPa)で3回処理して、酸化セルロースナノファイバー(TOCN)分散液2を得た。平均繊維径は3 nm、アスペクト比は250、セルロースI型結晶化度は67.3%、BET比表面積は353 m²/g、B型粘度(固形分1 wt%/25°C/60 rpm)は3750 mPa·sであった。

[0147] (製造例3)

製造例2で得られたTOCN分散液2(Na塩型)を、pHが2.9になるまで陽イオン交換樹脂(アンバージェット1020、オルガノ社製)を添加し、攪拌した。吸引ろ過により陽イオン交換樹脂を回収し、酸型に置換された以外は同等の物性値であるH型酸化セルロースナノファイバー(TOCN)分散液3を得た。

[0148] 実施例2

実施例1の粉末セルロースに代えて酸化セルロースナノファイバー分散液2を固形分比率で表3の配合率となるようにNRラテックス(レヂテックスHA-NR LATEX/レヂテックス社製、固形分濃度61.5 wt%)と混合し、乾燥した。その後、密閉式混練機(ラボプラストミル:東洋精

機製作所社製)でS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸(スミリンク(登録商標)100、住友化学社製)、CBカップリング剤、ステアリン酸、酸化亜鉛とともに、5分、80℃で混練を開始した後徐々に昇温し130℃まで上昇させ、3分間混練した。さらに、実施例1と同様、ロール混練機で硫黄、加硫促進剤を加えて混練、加硫成形を行い、2mm厚のシートを得た。

[0149] 実施例3

S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸に代えて、(2Z)-4-[(4-アミノフェニル)アミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸(スミリンク(登録商標)200、住友化学社製)を用いた以外は、実施例2と同様にして2mm厚のシートを得た。

[0150] 実施例4

実施例2の酸化セルロースナノファイバー分散液2に代えて、酸化セルロースナノファイバー分散液3を用いた以外は、実施例2と同様にして2mm厚のシートを得た。

[0151] 比較例3

実施例3においてS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を用いなかった場合は、同様に行った。

[0152] 比較例4

実施例2において、酸化セルロースナノファイバー分散液2とS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を用いなかった場合は、同様に行った。

[0153] 実施例2~4、比較例3~4の各原料の配合比を表3に示した。また、各例の評価結果を表4に示した。

[0154]

[表3]

表3 配合表 (単位:部)

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
NR ラテックス	100	100	100	100	100
TOCN	5	5	0	5	0
H 型 TOCN	0	0	5	0	0
スミリング [®] 100	1	0	1	0	0
スミリング [®] 200	0	1	0	0	0
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	6	6	6	6	6
硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
加硫促進剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

[0155] [表4]

表4 物性試験結果 (比較例 4 を 100 として指数化)

	単位	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
t c (90)	分	105	108	104	112	100
硬度	-	125	123	130	118	100
M50	MPa	185	164	202	158	100
破断強度	MPa	115	111	109	107	100
破断伸び	%	90	90	90	89	100
弾性率	MPa	191	185	199	168	100
tanδ	-	93	115	88	118	100
動倍率	-	98	101	95	103	100

[0156] 比較例 3 (TOCNのみ) では、比較例 4 と比べて破断強度が低下し、 $\tan \delta$ が上昇してしまうのに対し、実施例 2 (TOCNおよびS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸) 及び実施例 3 (TOCNおよび(2Z)-4-(4-アミノフェニル)アミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸)、実施例 4 (酸型TOCNおよびS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸) では比較例 3 に対し破断強度が上昇し、 $\tan \delta$ が低下していた。おそらく、TOCNがゴム中で凝集したり、界面剥離が大きいことが起因していると推測される。

[0157] また、実施例 2~4 の硬度、M50 及び弾性率は、比較例 3 及び 4 と比較して向上しており、中でも実施例 2 および 4 では大幅に向上していた。さらに、t c (90) は、比較例 4 と実施例 2 および 3 とではほとんど差がなく、セルローズ系充填剤と架橋性化合物の添加による加硫特性への影響はほと

んどないことが分かった。そして、動倍率は、実施例2～4では、無配合の比較例3と比較して低く抑えられていたことから、セルロース系充填剤と架橋性化合物の組み合わせが、動倍率の上昇を抑制しながら強度を向上できることが明らかである。

[0158] なお、実施例2と3を比較すると実施例2のほうがいずれの数値も実施例3を上回っていたことから、スミリンク（登録商標）100（S-（3-アミノプロピル）チオ硫酸）を用いることにより、スミリンク（登録商標）200（（2Z）-4-〔（4-アミノフェニル）アミノ〕-4-オキソ-2-ブテン酸）と比較して、ゴム組成物の強度をより高めることができることがわかる。

[0159]（製造例4）

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（NBKP、日本製紙（株）製、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攪拌した。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を消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物に塩酸を添加しpH2に調整した後、ガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、分離されたパルプを十分に水洗して、TEMPO酸化パルプ（酸化パルプ4/TOP）を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシ基量は1.37mmol/g、pHは4.5であった。

[0160]（製造例5）

製造例4で得られた酸化パルプ4の固形分濃度2.0質量%の水分散体を調製し、5%NaOH水溶液及び炭酸水素ナトリウムを添加してpH8.0

に調整した後、トップファイナー（相川鉄工株式会社製）を用いて10分間処理し、酸化セルロースマイクロフィブリル（酸化マイクロフィブリル5/T-MFC）を調製した。得られた酸化セルロースマイクロフィブリルは、カルボキシ基量 1.37 mmol/g 、セルロースI型結晶化度 80.4% 、平均繊維幅 $17.8\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長 0.37 mm 、アスペクト比 21 、比表面積 $182\text{ m}^2/\text{g}$ 、B型粘度（ $25^\circ\text{C}/60\text{ rpm}/1\text{ wt}\%$ ） $1710\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、保水能 101 g/g 、アニオン化度 0.78 meq/g 、電気伝導度 26 mS/m 、フィブリル化率 10.9% であった。

[0161] 実施例5

実施例1において、粉末セルロース1の代わりに酸化パルプ4を用いた場合は、同様に行った。

[0162] 比較例5

実施例5においてS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸を用いなかった場合は、同様に行った。

[0163] 実施例6

実施例1において、粉末セルロース1の代わりに酸化マイクロフィブリル5を用いた場合は、同様に行った。

[0164] 比較例6

実施例5においてS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸を用いなかった場合は、同様に行った。

[0165] 比較例7

実施例6において酸化マイクロフィブリル5とS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸を用いなかった場合は、同様に行った。

[0166] 実施例5～6、比較例5～7の各原料の配合比を表5に示した。また、各例の評価結果を表6に示した。

[0167]

[表5]

表5 配合表 (単位:部)

	実施例 5	比較例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7
NR ラテックス	100	100	100	100	100
TOP	5	5	0	0	0
T-MFC	0	0	5	5	0
スミンク [®] 100	1	0	1	0	0
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	6	6	6	6	6
硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
加硫促進剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

[0168] [表6]

表6 物性試験結果 (比較例 7を 100として指数化)

		実施例 5	比較例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7
		TOP		T-MFC		NRのみ
		スミンク [®] 100	スミンク [®] 100なし	スミンク [®] 100	スミンク [®] 100なし	
tc(90)	分	126	130	94	107	100
硬度	-	113	105	123	115	100
M50	MPa	130	117	173	147	100
破断強度	MPa	110	91	112	103	100
破断伸び	%	100	103	90	92	100
弾性率	MPa	119	105	152	137	100
tanδ	-	101	131	102	118	100
動倍率	-	96	100	96	102	100

[0169] 比較例 5、6 (TOP、T-MFCのみ) では、比較例 7 と比べて破断強度が低下し、 $\tan \delta$ が上昇してしまうのに対し、実施例 5 (TOP および S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸) 及び実施例 3 (T-MFC および S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸) では、比較例 7 に対し破断強度が上昇し、 $\tan \delta$ が低下していた。

[0170] また、実施例 5、6 の硬度、M50 及び弾性率は、それぞれ比較例 5、6 と比較して向上していた。さらに、 $tc(90)$ は、比較例 7 と実施例 5 および 6 との差は小さく、セルローズ系充填剤と架橋性化合物の添加による加硫特性への影響はほとんどないことが分かった。そして、動倍率は、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を配合した実施例 5、6 では、無配合の比較例 5、6 と比較して低く抑えられていたことから、セルローズ系充填剤と架

橋性化合物の組み合わせが、動倍率の上昇を抑制しながら強度を向上できることが明らかである。

[0171] 以上の実施例の結果は、本発明により、良好な強度を示す、ゴム成分とセルロース繊維とを含むゴム組成物、及びその製造方法が提供されることを示している。

請求の範囲

- [請求項1] 成分A：ゴム成分と、
成分B：セルロース系充填材と、
成分C：チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物とを含む、ゴム組成物。
- [請求項2] 成分Bが、パルプ繊維、粉末状セルロース、及び微細セルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] アミノ基は、 $-NH_2$ 基である、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 成分Cは、
チオ硫酸基とアミノ基とが、アルキル基で連結されている化合物か、又は、
 α 、 β -不飽和カルボニル基とアミノ基とが、芳香環とアミド結合を含む2価の基で連結されている化合物を少なくとも含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] アルキル基は、炭素原子数1～6のアルキル基である、請求項4に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 成分Cが、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸を少なくとも含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 成分A：ゴム成分と、成分B：セルロース系充填材と、成分C：チオ硫酸基又は α 、 β -不飽和カルボニル基と、アミノ基とを有する架橋性化合物を、混練する工程を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項8] 混練後の混合物を加硫する工程を更に含む、請求項7に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/048102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 21/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/17</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/41</i> (2006.01)i; <i>C08L 1/00</i> (2006.01)i FI: C08L21/00; C08K5/17; C08K5/41; C08L1/00		
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) C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-095473 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, paragraphs [0015], [0022], [0025], [0032], examples	1-8
A	JP 2008-274064 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 13 November 2008 (2008-11-13) entire text	1-8
A	JP 2021-050355 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text	1-8
A	JP 2018-123272 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) entire text	1-8
A	WO 2018/147342 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) entire text	1-8
A	JP 2021-017586 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 15 February 2021 (2021-02-15) entire text	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 March 2023		Date of mailing of the international search report 28 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/048102

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/211932 A1 (BRIDGESTONE CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) entire text	1-8
A	JP 2014-141637 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 07 August 2014 (2014-08-07) entire text	1-8
A	CN 105968597 A (SUZHOU BEILITE LOGISTICS EQUIPMENT CO., LTD.) 28 September 2016 (2016-09-28) entire document	1-8
A	CN 110922658 A (ZHEJIANG HUANKE WANSHUN MATERIAL CO., LTD.) 27 March 2020 (2020-03-27) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/048102

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-095473 A	24 June 2021	(Family: none)	
JP 2008-274064 A	13 November 2008	(Family: none)	
JP 2021-050355 A	01 April 2021	(Family: none)	
JP 2018-123272 A	09 August 2018	(Family: none)	
WO 2018/147342 A1	16 August 2018	US 2020/0362146 A1 entire document EP 3581618 A1 entire document	
JP 2021-017586 A	15 February 2021	(Family: none)	
WO 2018/211932 A1	22 November 2018	US 2020/0079933 A1 entire document EP 3626773 A1 entire document	
JP 2014-141637 A	07 August 2014	(Family: none)	
CN 105968597 A	28 September 2016	(Family: none)	
CN 110922658 A	27 March 2020	(Family: none)	

<p>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; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/41(2006.01)i; C08L 1/00(2006.01)i FI: C08L21/00; C08K5/17; C08K5/41; C08L1/00</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2021-095473 A (横浜ゴム株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 特許請求の範囲, 段落 [0015], [0022], [0025], [0032], 実施例	1-8								
A	JP 2008-274064 A (三ツ星ベルト株式会社) 13.11.2008 (2008 - 11 - 13) 全文	1-8								
A	JP 2021-050355 A (住友化学株式会社) 01.04.2021 (2021 - 04 - 01) 全文	1-8								
A	JP 2018-123272 A (横浜ゴム株式会社) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09) 全文	1-8								
A	WO 2018/147342 A1 (日本製紙株式会社) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) 全文	1-8								
A	JP 2021-017586 A (三ツ星ベルト株式会社) 15.02.2021 (2021 - 02 - 15) 全文	1-8								
A	WO 2018/211932 A1 (株式会社ブリヂストン) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 全文	1-8								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>										
国際調査を完了した日	15.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023								
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） 松浦 裕介 4J 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2014-141637 A (三菱化学株式会社) 07.08.2014 (2014 - 08 - 07) 全文	1-8
A	CN 105968597 A (SUZHOU BEILITE LOGISTICS EQUIPMENT CO., LTD.) 28.09.2016 (2016 - 09 - 28) Whole Document	1-8
A	CN 110922658 A (ZHEJIANG HUANKE WANSHUN MATERIAL CO., LTD.) 27.03.2020 (2020 - 03 - 27) Whole Document	1-8

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/JP2022/048102

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-095473 A	24.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2008-274064 A	13.11.2008	(ファミリーなし)	
JP 2021-050355 A	01.04.2021	(ファミリーなし)	
JP 2018-123272 A	09.08.2018	(ファミリーなし)	
WO 2018/147342 A1	16.08.2018	US 2020/0362146 A1 Whole Document EP 3581618 A1 Whole Document	
JP 2021-017586 A	15.02.2021	(ファミリーなし)	
WO 2018/211932 A1	22.11.2018	US 2020/0079933 A1 Whole Document EP 3626773 A1 Whole Document	
JP 2014-141637 A	07.08.2014	(ファミリーなし)	
CN 105968597 A	28.09.2016	(ファミリーなし)	
CN 110922658 A	27.03.2020	(ファミリーなし)	