

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-191841

(P2021-191841A)

(43) 公開日 令和3年12月16日(2021.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	4C090
CO8B 5/00 (2006.01)	CO8B 5/00	4J002
CO8B 5/14 (2006.01)	CO8B 5/14	
CO8B 11/12 (2006.01)	CO8B 11/12	
CO8B 11/15 (2006.01)	CO8B 11/15	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2021-84172 (P2021-84172)
 (22) 出願日 令和3年5月18日(2021.5.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2020-98809 (P2020-98809)
 (32) 優先日 令和2年6月5日(2020.6.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(71) 出願人 000122298
 王子ホールディングス株式会社
 東京都中央区銀座4丁目7番5号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 酒井 みづき
 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホ
 ールディングス株式会社内
 (72) 発明者 山中 実央
 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホ
 ールディングス株式会社内
 Fターム(参考) 4C090 AA08 BA27 BA29 BA34 BB53
 BB54 BB62 BB63 BB64 BB65
 BB84 BB92 BB95 BB96 BD19
 CA36 CA38 DA11
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、微細繊維状セルロースとゴム成分を含むゴム組成物であって、優れた意匠性を有し、かつ着色が抑制された成形体を成形し得るゴム組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、ゴム成分と、繊維状セルロースとを含むゴム組成物であって、前記繊維状セルロースにおける置換基導入量が0.5 mmol/g未満であり、前記ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの平均繊維幅が1~100 nmである、ゴム組成物に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分と、繊維状セルロースを含むゴム組成物であって、前記繊維状セルロースにおける置換基導入量が 0.5 mmol/g 未満であり、前記ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である、ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ゴム組成物は、前記ゴム成分と、前記繊維状セルロースを含む混練物である、請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記置換基がアニオン性基である、請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記アニオン性基が、リンオキソ酸基、リンオキソ酸基に由来する置換基、スルホン基、スルホン基に由来する置換基、カルボキシ基及びカルボキシ基に由来する置換基からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記アニオン性基が、リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基である、請求項 3 又は 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

前記繊維状セルロースはカルバミド基を有する、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】

前記ゴム成分は、天然ゴム、エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴム、シリコーンゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも 1 種の架橋前原料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及び成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、石油資源の代替及び環境意識の高まりから、再生産可能な天然繊維を利用した材料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の繊維状セルロース、特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅広く使用されてきた。

【0003】

繊維状セルロースとしては、繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細繊維状セルロースも知られている。微細繊維状セルロースは、新たな素材として注目されており、その用途は多岐にわたる。例えば、微細繊維状セルロースを含むシートや樹脂複合体、増粘剤の開発が進められている。また、微細繊維状セルロースをゴム成分に混合してゴム組成物とすることも検討されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、ゴム成分、並びに繊維長の平均値が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、繊維径の平均値が $10 \mu\text{m}$ 以下、及びアスペクト比が $2 \sim 1000$ であるマイクロフィブリル化植物繊維を含むゴム組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、セルロースゼンテート又はセルロースゼンテートのカチオン置換体を解繊処理する、セルロースゼンテートナノファイバーの製造方法が開示されている。特許文献 2 には、セルロースゼンテートナノ

10

20

30

40

50

アイバーを天然ゴムラテックスと混合し、ゴムシートを作製した例が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-231208号公報

【特許文献2】国際公開第2017/111103号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、微細繊維状セルロースとゴム成分を含むゴム組成物について研究を進める中で、このようなゴム組成物から成形される成形体において意匠性が低下したり、着色が生じたりする場合があることを突き止めた。

10

【0007】

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、微細繊維状セルロースとゴム成分を含むゴム組成物であって、優れた意匠性を有し、かつ着色が抑制されたゴム成形体を成形し得るゴム組成物を提供することを目的として検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、ゴム成分と、繊維状セルロースとを含むゴム組成物において、繊維状セルロースにおける置換基導入量を0.5 mmol/g未満とし、ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅を1~100 nmとすることにより、優れた意匠性を有し、かつ着色が抑制されたゴム成形体が得られることを見出した。

20

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

【0009】

[1] ゴム成分と、繊維状セルロースとを含むゴム組成物であって、

繊維状セルロースにおける置換基導入量が0.5 mmol/g未満であり、

ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの平均繊維幅が1~100 nmである、ゴム組成物。

[2] ゴム組成物は、ゴム成分と、繊維状セルロースを含む混練物である、[1]に記載のゴム組成物。

30

[3] 置換基がアニオン性基である、[1]又は[2]に記載のゴム組成物。

[4] アニオン性基が、リンオキシ酸基、リンオキシ酸基に由来する置換基、スルホン基、スルホン基に由来する置換基、カルボキシ基及びカルボキシ基に由来する置換基からなる群から選択される少なくとも1種である、[3]に記載のゴム組成物。

[5] アニオン性基が、リンオキシ酸基又はリンオキシ酸基に由来する置換基である、[3]又は[4]に記載のゴム組成物。

[6] 繊維状セルロースはカルバミド基を有する、[1]~[5]のいずれかに記載のゴム組成物。

[7] ゴム成分は、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋前原料である、[1]~[6]のいずれかに記載のゴム組成物。

40

[8] [1]~[7]のいずれかに記載のゴム組成物を成形してなる成形体。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れた意匠性を有し、かつ着色が抑制されたゴム成形体を成形し得るゴム組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

50

【図1】図1は、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

【図2】図2は、カルボキシ基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

10

【0013】

(ゴム組成物)

本発明は、ゴム成分と、繊維状セルロースとを含むゴム組成物に関する。ここで、繊維状セルロースにおける置換基導入量は、 0.5 mmol/g 未満であり、ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅は $1\sim 100\text{ nm}$ である。

【0014】

従来、意匠性に優れた成形体を得るために、微細繊維状セルロースに置換基を導入したり、置換基導入量を高めたりすることで、繊維幅が小さい微細繊維状セルロースを得ることが検討されていた。しかしながら、高置換基量の微細繊維状セルロースをゴム組成物に配合した場合、ゴム成分との親和性が不十分となり、かえって意匠性が低下したり、ゴム組成物の製造工程や使用環境において加熱されることで成形体が着色する場合があった。一方で、置換基導入工程をコントロールして置換基導入量を低く抑えた場合、微細繊維状セルロースの解繊が不十分となり、意匠性に優れた成形体を得られにくかった。そこで、本発明者らは微細繊維状セルロースの製造工程等について検討を重ねることで、置換基導入量が 0.5 mmol/g 未満といった低置換基量であるにも関わらず、数平均繊維幅が $1\sim 100\text{ nm}$ の微細繊維状セルロースを得ることに成功した。そして、低置換基量であり、かつ数平均繊維幅が $1\sim 100\text{ nm}$ の微細繊維状セルロースを配合するゴム組成物から成形体を成形することで、意匠性に優れ、かつ着色が抑制された成形体が見出された。

20

【0015】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、繊維状セルロースを含有することが好ましく、ゴム組成物は、ゴム成分と、繊維状セルロースを含む混練物であってもよい。ゴム組成物がゴム成分と、繊維状セルロースを含む混練物である場合も、繊維状セルロースにおける置換基導入量は、 0.5 mmol/g 未満であり、混練物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅は $1\sim 100\text{ nm}$ である。本発明においては、繊維状セルロースにおける置換基導入量が、 0.5 mmol/g 未満であるため、繊維状セルロースがゴム成分中に均一に分散しやすい。このため、均質な混練物が得られる。また、混練物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅は $1\sim 100\text{ nm}$ であるため、混練物は意匠性に優れている。このため、このような混練物から成形される成形体も同様に優れた意匠性を有することになる。

30

40

【0016】

ここで、成形体の意匠性は、ゴム組成物から成形した成形体(ゴムシート)を目視観察し、面積円相当径 1 mm 以上の塊状物の発生個数を計測することで評価できる。例えば、 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ のシート状の成形体(ゴムシート)中における面積円相当径 1 mm 以上の塊状物の発生個数は、 30 個以下であることが好ましく、 20 個以下であることがより好ましく、 10 個以下であることがさらに好ましい。 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ のシート状の成形体中における面積円相当径 1 mm 以上の塊状物の発生個数が上記範囲内であれば、ゴム組成物から成形した成形体の意匠性が良好であると判定できる。

【0017】

本実施態様において、ゴム組成物から成形した成形体のYI値は、 20 以下であること

50

が好ましく、10以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。なお、成形体のYI値の下限値は特に限定されるものではないが、0.1以上であることが好ましい。ここで、成形体のYI値は、JIS K 7373:2006に準拠して測定されるYI値である。YI値の測定装置としては、例えば、Colour CUTE i (スガ試験機株式会社製)を用いることができる。

【0018】

なお、下記の式から算出したYI変化率は、240%未満であることが好ましく、160%未満であることがより好ましく、80%未満であることがさらに好ましい。

YI変化率(%) = (成形体の黄色度 - ゴム成分単体の成形体の黄色度) / ゴム成分単体の成形体の黄色度 × 100

ここで、ゴム成分単体の成形体の黄色度とは、ゴム組成物中から繊維状セルロースを除いてなるゴム成分から形成される成形体の黄色度である。YI変化率を算出する際には、ゴム組成物を構成するゴム成分を単体で加熱プレス成形してなる成形体と、厚みが同一の成形体を準備し、測定を行う。本発明においては、YI変化率が上記範囲内であれば、ゴム組成物から成形した成形体の着色が抑制されていると判定できる。

【0019】

また、本発明のゴム組成物は上記構成を有するため、引張特性に優れた成形体を成形することができる。従来、微細繊維状セルロースをゴム成分に混合した場合、微細繊維状セルロースをゴム成分に均一に分散させることが困難であったため、微細繊維状セルロースを含むゴムシートは破断応力等が劣る傾向が見られていた。しかし、本発明においては、

【0020】

ここで、ゴム組成物から成形されるゴムシート(成形体)の引張特性は、例えば、引張強度指数によって評価することができる。引張強度指数は、以下の式で算出される指数である。

引張強度指数 = ゴムシートの破断応力 / コントロールゴムシートの破断応力 × 100

なお、ゴムシートの破断応力は、JIS K 6251:2017「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に従い引張試験を行うことで測定した。また、本明細書において、コントロールゴムシートとは、ゴム組成物を構成するゴム成分単体から形成したシートである。

ゴムシートの引張強度指数は100以上であることが好ましく、110以上であることがより好ましく、120以上であることがさらに好ましい。本発明においては、ゴムシートの引張強度指数が上記範囲内であれば、ゴム組成物から成形した成形体の引張特性が良好であると判定できる。

【0021】

本実施態様において、ゴム組成物は、混練物であることが好ましいが、繊維状セルロースからなるシート等にゴム成分を含浸させたものであってもよい。なお、ゴム組成物が混練物である場合、混練物は、液状物であってもよく、固形状物であってもよい。固形状物としては、例えば、ペレット状、シート状、フレーク状、フィラメント状等の形状が挙げられる。

【0022】

本実施態様において、ゴム組成物が混練物である場合、ゴム組成物中において、繊維状セルロースは均一に分散していることが好ましい。繊維状セルロースが均一に分散している状態とは、ゴム組成物における任意の10箇所における繊維状セルロースの含有率が平均値 ± 10質量%の範囲内にあることを言う。

【0023】

(ゴム成分)

10

20

30

40

50

ゴム組成物中に含まれるゴム成分としては、合成ゴムや天然ゴム等を挙げるができる。合成ゴムや天然ゴムは、架橋構造を有するゴムであってもよい。また、ゴム成分には、合成ゴムや天然ゴム等の固形ゴムの形成に用いられる生ゴム、ラテックスもしくはゴム溶液といった架橋前原料（架橋構造が実質的に形成されていない原料であり、架橋剤が硫黄である場合は加硫による架橋構造が実質的に形成されていない原料）も含まれる。

【0024】

合成ゴムとしては、ジエン系ゴムを挙げるができる。ジエン系ゴムとしては、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロプレンゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等を挙げるができる。また、合成ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等も挙げられる。天然ゴムとしては、天然ゴム（NR）に加えて、エポキシ化天然ゴム（ENR）等の改質天然ゴム、水素化天然ゴム、脱タンパク天然ゴム等が挙げられる。これらのゴム成分は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、これらのゴム成分は架橋構造を有さない架橋前原料であってもよく、架橋構造を有するものであってもよい。

10

【0025】

中でも、ゴム成分は、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、ゴム成分は、架橋前原料であってもよく、例えばゴム成分は、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋前原料であることが好ましい。また、ゴム成分が架橋前原料である場合、ゴム成分は、これらゴムのラテックスであることが好ましい。ゴム成分として上記ゴム成分を用いることにより、より意匠性に優れ、かつ着色が抑制された成形体を得られやすくなる。また、ゴム成分として上記ゴム成分を用いることにより、引張特性に優れた成形体を得られやすくなる。

20

30

【0026】

ゴム組成物におけるゴム成分の含有量は、ゴム組成物の全質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。また、ゴム成分の含有量は、ゴム組成物の全質量に対して、99.99質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99.0質量%以下であることがさらに好ましい。なお、上記含有量は、ゴム組成物に含まれるゴム成分の固形分量である。ゴム成分の含有量を上記範囲内とすることにより、意匠性に優れ、かつ着色が抑制された成形体を得られやすくなる。また、ゴム成分の含有量を上記範囲内とすることにより、引張特性に優れた成形体を得られやすくなる。

40

【0027】

（繊維状セルロース）

本発明のゴム組成物は、置換基導入量が0.5mmol/g未満の繊維状セルロースを含む。ゴム組成物中に含まれる繊維状セルロースの数平均繊維幅は、1~100nmである。通常、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを微細繊維状セルロース又はCNFともいう。本発明のゴム組成物に含まれる繊維状セルロースは微細繊維状セルロースである。

【0028】

本実施形態において、微細繊維状セルロースにおける置換基導入量は、0.5mmol/g未満であればよく、0.4mmol/g以下であることが好ましく、0.3mmol/g

50

/g以下であることがより好ましく、0.2 mmol/g以下であることがさらに好ましく、0.15 mmol/g以下であることが特に好ましい。なお、微細繊維状セルロースにおける置換基導入量は、0.0 mmol/gであってもよいが、0.03 mmol/g以上であることが好ましく、0.04 mmol/g以上であることがより好ましく、0.07 mmol/g以上であることがさらに好ましい。本発明で用いる微細繊維状セルロースは、上記置換基導入量となるように、置換基を除去することで得られた微細繊維状セルロースであることが好ましい。なお、本明細書においては、このような微細繊維状セルロースを置換基除去微細繊維状セルロースともいう。

【0029】

ゴム組成物中に含まれる微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は1~100 nmであればよく、1~50 nmであることが好ましく、1~40 nmであることがより好ましく、1~30 nmであることがさらに好ましく、1~20 nmであることが一層好ましく、1~10 nmであることが特に好ましい。

【0030】

微細繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察を用いて以下のようにして測定される。まず、微細繊維状セルロースを、セルロースの濃度が0.01質量%以上0.1質量%以下となるように水に分散し、親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストする。これを乾燥した後、酢酸ウラニルで染色し、透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子社製、JEO-2000EX)により観察する。その際、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、倍率を調節する。この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交差する繊維の繊維幅を目視で読み取る。このようにして3枚の重複しない観察画像を撮影し、各々2つの軸に交差する繊維の繊維幅の値を読み取る(20本以上 \times 2 \times 3=120本以上)。

(1) 観察画像内の任意箇所一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

なお、ゴム組成物中に含まれる微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は、上記方法で得られた繊維幅から算出される数平均値である。

【0031】

微細繊維状セルロースの繊維長は、特に限定されないが、たとえば0.1 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上800 μ m以下であることがより好ましく、0.1 μ m以上600 μ m以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、微細繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、微細繊維状セルロースの繊維長は、たとえばTEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

【0032】

微細繊維状セルロースはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、微細繊維状セルロースがI型結晶構造を有することは、グラファイトで単色化したCuK α ($\lambda = 1.5418$ Å)を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。微細繊維状セルロースに占めるI型結晶構造の割合は、たとえば30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。結晶化度については、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる(Seagalら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

【0033】

微細繊維状セルロースの軸比（繊維長／繊維幅）は、特に限定されないが、たとえば20以上1000以下であることが好ましく、50以上1000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

【0034】

本実施形態における微細繊維状セルロースは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有している。結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が上記範囲内にある微細繊維状セルロースは、例えば、後述する微細繊維状セルロースの製造方法により実現されるものである。

10

【0035】

微細繊維状セルロースにおけるセルロース成分は、セルロース成分とヘミセルロース成分に分類できる。ヘミセルロースの比率が低い方が、経時黄変や加熱黄変の抑制効果が得られやすいため好ましい。本発明の微細繊維状セルロースのヘミセルロースの比率は30%未満であることが好ましく、25%未満であることがより好ましく、20%未満であることがさらに好ましい。

【0036】

微細繊維状セルロースに含まれる窒素と微細繊維状セルロース分散液中に含まれる遊離窒素の合計量（以下、「窒素量」、「微細繊維状セルロースに含まれる窒素量」もしくは、「微細繊維状セルロース中の窒素量」と呼ぶこともある）は0.09 mmol/g以下であることが好ましく、0.08 mmol/g以下であることがより好ましく、0.04 mmol/g以下であることがさらに好ましく、0.02 mmol/g以下であることが一層好ましい。また、微細繊維状セルロースに含まれる窒素量は0.001 mmol/g以上であることが好ましい。なお、微細繊維状セルロース中の窒素量は、以下の方法で測定される値である。まず、微細繊維状セルロースを含む分散液を固形分濃度1質量%に調整し、ケルダール法（JIS K 0102：2016 44.1）で分解する。分解後、陽イオンクロマトグラフィでアンモニウムイオン量（mmol）を測定し、測定に使用したセルロース量（g）で除して窒素含有量（mmol/g）を算出する。上記窒素量は、微細繊維状セルロースにイオン結合および／または共有結合で結合した窒素と、微細繊維状セルロースにイオン結合および／または共有結合で結合していない、分散液中に溶存した遊離窒素の合計量である。

20

30

【0037】

本実施形態において、微細繊維状セルロースにおける置換基導入量は0.5 mmol/g未満であり、ここで言う置換基は、アニオン性基であることが好ましい。すなわち、本発明の微細繊維状セルロースは、アニオン性基を有する微細繊維状セルロースに対して置換基除去処理を施して得られたものであり、本発明の微細繊維状セルロースは、置換基除去微細繊維状セルロースである。

【0038】

アニオン性基としては、たとえばリンオキシ酸基又はリンオキシ酸基に由来する置換基（単にリンオキシ酸基ということもある）、カルボキシ基又はカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、スルホン基又はスルホン基に由来する置換基（単にスルホン基ということもある）、ザンテート基又はザンテート基に由来する置換基（単にザンテート基ということもある）を挙げることができる。スルホン基またはスルホン基に由来する置換基が、エステル結合を介して導入されている場合、同置換基を、硫黄オキシ酸基又は硫黄オキシ酸基に由来する置換基（単に硫黄オキシ酸基ということもある）ということもある。この中でも、アニオン性基は、リンオキシ酸基又はリンオキシ酸基に由来する置換基、及び、スルホン基又はスルホン基に由来する置換基から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リンオキシ酸基又はリンオキシ酸基に由来する置換基であることがより好ましい。

40

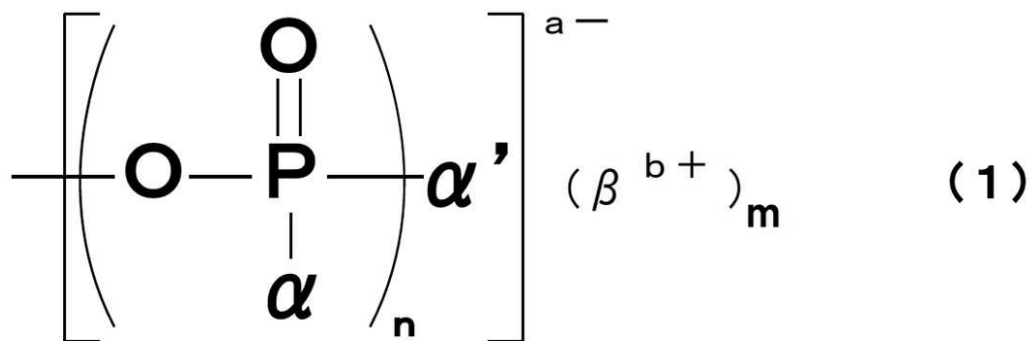
【0039】

50

リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基は、例えば下記式(1)で表される置換基である。各微細繊維状セルロースには、下記式(1)で表される置換基が複数導入されていてもよい。この場合、複数導入される下記式(1)で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0040】

【化1】



10

【0041】

式(1)中、a、bおよびnは自然数であり、mは任意の数である(ただし、 $a = b \times m$ である)。n個ある および ' のうち少なくとも1つは O^- であり、残りはR又は O^- Rである。なお、各 および ' の全てが O^- であっても構わない。n個ある は全て同じでも、それぞれ異なってもよい。 β^{b+} は有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンである。

20

【0042】

Rは、各々、水素原子、飽和-直鎖状炭化水素基、飽和-分岐鎖状炭化水素基、飽和-環状炭化水素基、不飽和-直鎖状炭化水素基、不飽和-分岐鎖状炭化水素基、不飽和-環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。また、式(1)においては、nは1であることが好ましい。

【0043】

飽和-直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、又はn-ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和-分岐鎖状炭化水素基としては、i-プロピル基、又はt-ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和-環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和-直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、又はアリル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和-分岐鎖状炭化水素基としては、i-プロペニル基、又は3-ブテニル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和-環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、特に限定されない。芳香族基としては、フェニル基、又はナフチル基等が挙げられるが、特に限定されない。

30

【0044】

また、Rにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、カルボキシレート基($-\text{COO}^-$)、ヒドロキシ基、アミノ基及びアンモニウム基などの官能基から選択される少なくとも1種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。Rの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リンオキソ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、微細セルロース繊維の収率を高めることもできる。なお、式(1)中にRが複数個存在する場合や微細繊維状セルロースに上記式(1)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在するRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

40

【0045】

50

b^+ は有機物又は無機物からなる 1 価以上の陽イオンである。有機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げることができる。有機オニウムイオンとしては、例えば、有機アンモニウムイオンや有機オニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、例えば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族アンモニウムイオンを挙げることができ、有機オニウムイオンとしては、例えば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の 2 価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。なお、式 (1) 中に b^+ が複数個存在する場合や微細繊維状セルロースに上記式 (1) で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する b^+ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物又は無機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、 b^+ を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、又はカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

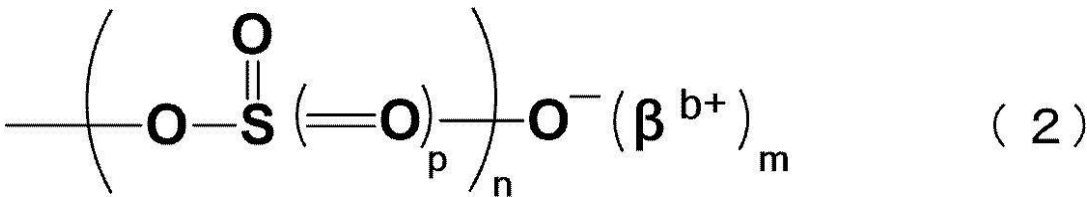
リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基としては、より具体的には、リン酸基 ($-PO_3H_2$)、リン酸基の塩、亜リン酸基 (ホスホン酸基) ($-PO_2H_2$)、亜リン酸基 (ホスホン酸基) の塩が挙げられる。また、リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基 (例えば、ピロリン酸基)、ホスホン酸が縮合した基 (例えば、ポリホスホン酸基)、リン酸エステル基 (例えば、モノメチルリン酸基、ポリオキシエチレンアルキルリン酸基)、アルキルホスホン酸基 (例えば、メチルホスホン酸基) などであってもよい。

【 0 0 4 7 】

また、スルホン基 (スルホン基又はスルホン基に由来する置換基) は、硫黄オキソ酸基 (硫黄オキソ酸基又は硫黄オキソ酸基に由来する置換基) であることが好ましく、例えば下記式 (2) で表される置換基であることが好ましい。各微細繊維状セルロースには、下記式 (2) で表される置換基が複数導入されていてよい。この場合、複数導入される下記式 (2) で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【 0 0 4 8 】

【 化 2 】



【 0 0 4 9 】

上記構造式中、 b および n は自然数であり、 p は 0 または 1 であり、 m は任意の数である (ただし、 $1 = b \times m$ である)。なお、 n が 2 以上である場合、複数ある p は同一の数であってもよく、異なる数であってもよい。上記構造式中、 b^+ は有機物または無機物からなる 1 価以上の陽イオンである。有機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げることができる。有機オニウムイオンとしては、例えば、有機アンモニウムイオンや有機オニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、例えば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族アンモニウムイオンを挙げることができ、有機オニウムイオンとしては、例えば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の 2 価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。なお、微細繊維状セルロースに上記式 (2) で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する b^+ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物又は無機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、 b^+ を含む繊維原料を加熱した際に黄変

しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム又はカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。

【0050】

微細繊維状セルロースに対するアニオン性基の導入量は、たとえば中和滴定法により測定することができる。中和滴定法による測定では、得られた微細繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながらpHの変化を求めることにより、導入量を測定する。

【0051】

図1は、リンオキソ酸基を有する微細繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。微細繊維状セルロースに対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、微細繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図1の上側部に示すような滴定曲線を得る。図1の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図1の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分(微分値)(1/mmol)をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が二つ確認される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中に含まれる微細繊維状セルロースの第1解離酸量と等しくなり、第1終点から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる微細繊維状セルロースの第2解離酸量と等しくなり、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる微細繊維状セルロースの総解離酸量と等しくなる。そして、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量を滴定対象スラリー中の固形分(g)で除して得られる値が、リンオキソ酸基導入量(mmol/g)となる。なお、単にリンオキソ酸基導入量(又はリンオキソ酸基量)と言った場合は、第1解離酸量のことを表す。

なお、図1において、滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼び、第1終点から第2終点までの領域を第2領域と呼ぶ。例えば、リンオキソ酸基がリン酸基の場合であって、このリン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上、リンオキソ酸基における弱酸性基量(本明細書では第2解離酸量ともいう)が低下し、第1領域に必要なアルカリ量と比較して第2領域に必要なアルカリ量が少なくなる。一方、リンオキソ酸基における強酸性基量(本明細書では第1解離酸量ともいう)は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。また、リンオキソ酸基が亜リン酸基の場合は、リンオキソ酸基に弱酸性基が存在しなくなるため、第2領域に必要なアルカリ量が少なくなるか、第2領域に必要なアルカリ量はゼロとなる場合もある。この場合、滴定曲線において、pHの増分が極大となる点は一つとなる。

【0052】

なお、上述のリンオキソ酸基導入量(mmol/g)は、分母が酸型の微細繊維状セルロースの質量を示すことから、酸型の微細繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(酸型)と呼ぶ)を示している。一方で、リンオキソ酸基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの微細繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである微細繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(C型))を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

リンオキソ酸基量(C型) = リンオキソ酸基量(酸型) / { 1 + (W - 1) × A / 100

10

20

30

40

50

0 }

A [mmol / g] : 微細繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基由来の総アニオン量 (リンオキソ酸基の総解離酸量)

W : 陽イオンCの1価あたりの式量 (たとえば、Naは23、Alは9)

【0053】

図2は、アニオン性基としてカルボキシ基を有する微細繊維状セルロースを含有する分散液に対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。微細繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、微細繊維状セルロースを含有する分散液を強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

10

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図2の上側部に示すような滴定曲線を得る。図2の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図2の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分(微分値)(1/mmol)をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が一つ確認され、この極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図2における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用した分散液中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量(mmol)を、滴定対象の微細繊維状セルロースを含有する分散液中の固形分(g)で除すことで、カルボキシ基の導入量(mmol/g)を算出する。

20

【0054】

なお、上述のカルボキシ基導入量(mmol/g)は、分母が酸型の微細繊維状セルロースの質量であることから、酸型の微細繊維状セルロースが有するカルボキシ基量(以降、カルボキシ基量(酸型)と呼ぶ)を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの微細繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである微細繊維状セルロースが有するカルボキシ基量(以降、カルボキシ基量(C型))を求めることができる。すなわち、下記計算式によって算出する。

30

カルボキシ基量(C型) = カルボキシ基量(酸型) / { 1 + (W - 1) × (カルボキシ基量(酸型)) / 1000 }

W : 陽イオンCの1価あたりの式量 (たとえば、Naは23、Alは9)

【0055】

滴定法によるアニオン性基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液1滴の滴下量が多すぎる場合や、滴定間隔が短すぎる場合、本来より低いアニオン性基量となるなど正確な値が得られないことがある。適切な滴下量、滴定間隔としては、例えば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5~30秒に10~50μLずつ滴定するなどが望ましい。また、微細繊維状セルロース含有スラリーに溶解した二酸化炭素の影響を排除するため、例えば、滴定開始の15分前から滴定終了まで、窒素ガスなどの不活性ガスをスラリーに吹き込みながら測定するなどが望ましい。

40

【0056】

また、微細繊維状セルロースに対するスルホン基の導入量は、微細繊維状セルロースを含むスラリーを凍結乾燥し、さらに粉碎した試料の硫黄量を測定することで算出することができる。具体的には、微細繊維状セルロースを含むスラリーを凍結乾燥し、さらに粉碎した試料を、密閉容器中で硝酸を用いて加圧加熱分解した後、適宜希釈してICP-OESで硫黄量を測定する。供試した微細繊維状セルロースの絶乾質量で割り返して算出した値を微細繊維状セルロースのスルホン基量(単位: mmol/g)とする。

【0057】

微細繊維状セルロースに対するザンテート基量の導入量は、Breedee法により以下

50

の方法で測定することができる。まず、微細繊維状セルロース 1.5 質量部（絶乾質量）に飽和塩化アンモニウム溶液を 40 mL 添加し、ガラス棒でサンプルを潰しながらよく混合し、約 15 分間放置後、GFPR 紙（ADVANTEC 社製 GS-25）でろ過して、飽和塩化アンモニウム溶液で十分に洗浄する。次いで、サンプルを GFPR 紙ごと 500 mL のトールピーカーに入れ、0.5 M 水酸化ナトリウム溶液（5 ）を 50 mL 添加して攪拌し、15 分間放置する。溶液がピンク色になるまでフェノールフタレイン溶液を添加した後、1.5 M 酢酸を添加して、溶液がピンク色から無色になった点を中和点とする。中和後蒸留水を 250 mL 添加してよく攪拌し、1.5 M 酢酸 10 mL、0.05 mol/L ヨウ素溶液 10 mL をホールピペットを使用して添加する。そして、この溶液を 0.05 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、チオ硫酸ナトリウムの滴定量、微細繊維状セルロースの絶乾質量より次式からザンテート基量を算出する。

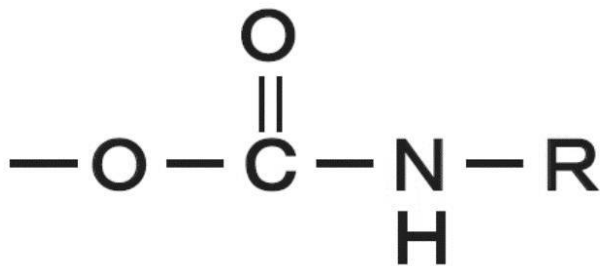
ザンテート基量 (mmol/g) = (0.05 × 10 × 2 - 0.05 × チオ硫酸ナトリウム滴定量 (mL)) / 1000 / 微細繊維状セルロースの絶乾質量 (g)

【0058】

本実施形態において、微細繊維状セルロースは、カルバミド基を有していることが好ましい。本明細書において、カルバミド基は、下記構造式で表される基であることが好ましい。

【0059】

【化3】



【0060】

上記構造式中、R は、水素原子、飽和 - 直鎖状炭化水素基、飽和 - 分岐鎖状炭化水素基、飽和 - 環状炭化水素基、不飽和 - 直鎖状炭化水素基、不飽和 - 分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、又はこれらの誘導基である。中でも、R は水素原子であることが特に好ましい。

【0061】

微細繊維状セルロースにおけるカルバミド基の導入量は、0.001 mmol/g 以上であることが好ましい。また、微細繊維状セルロースにおけるカルバミド基の導入量は、0.08 mmol/g 以下であることが好ましく、0.04 mmol/g 以下であることがより好ましく、0.02 mmol/g 以下であることがさらに好ましい。ここで、微細繊維状セルロースにおけるカルバミド基の導入量は、微細繊維状セルロースを含むスラリーを凍結乾燥し、さらに粉碎した試料を、微量窒素分析することで算出することができる。微細繊維状セルロース単位質量あたりのカルバミド基の導入量 (mmol/g) は、微量窒素分析で得られた微細繊維状セルロース単位質量あたりの窒素含有量 (g/g) を窒素の原子量で除することで算出できる。

【0062】

また、本実施形態において、微細繊維状セルロースを 0.2 質量% 濃度の水分散液とした場合、該水分散液のヘーズは 45% 以下であることが好ましく、35% 以下であることがより好ましく、25% 以下であることがさらに好ましい。なお、水分散液のヘーズは 0% であってもよい。ここで、水分散液のヘーズは、ヘーズメーターと光路長 1 cm の液体用ガラスセルを用い、JIS K 7136:2000 に準拠して測定される値である。なお、ゼロ点測定は、同ガラスセルに入れたイオン交換水で行う。また、測定対象の分散

10

20

30

40

50

液は測定前に23、相対湿度50%の環境下に24時間静置し、分散液の液温を23とする。

【0063】

本実施形態において、微細繊維状セルロースを1質量%濃度の分散液(水分散液)とした場合、該分散液のpHは、3以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましい。また、該分散液のpHは10以下であることが好ましく、9以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。分散液のpHを上記範囲とすることで、樹脂組成物や樹脂成形体の黄変をより効果的に抑制することができる。なお、分散液のpHを上記範囲とするために、後述する<pH調整工程>と同様の手法を取ることにもできる。

10

【0064】

微細繊維状セルロースを含む分散液中の遊離窒素量は少ないことが好ましい。分散液中の遊離窒素量は微細繊維状セルロース分散液を濾過した際の濾液中の窒素濃度を測定することで測定が可能である。例えば、微細繊維状セルロース濃度が0.2質量%の分散液中の遊離窒素濃度は、100ppm以下であることが好ましく、80ppm以下であることがより好ましく、70ppm以下であることがさらに好ましく、60ppm以下であることが一層好ましく、50ppm以下であることがより一層好ましく、40ppm以下であることがさらに一層好ましく、30ppm以下であることが特に好ましい。なお、微細繊維状セルロース濃度が0.2質量%の分散液中の窒素濃度は0ppmであってもよい。分散液中に存在する遊離窒素は、着色の原因となるため、濾液中の窒素濃度を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースを含む樹脂組成物や樹脂成形体の黄変をより効果的に抑制することができる。ここで、濾液中の窒素濃度の測定方法は以下のとおりである。まず、微細繊維状セルロース濃度が0.2質量%となるように蒸留水を添加し、24時間攪拌後、孔径0.45μmの濾材を使用して濾過を行い濾液を得る。そして、微量窒素分析により濾液中の窒素濃度(ppm)を測定する。

20

【0065】

ゴム組成物における微細繊維状セルロースの含有量は、ゴム組成物の全質量に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることがさらに好ましい。また、微細繊維状セルロースの含有量は、ゴム組成物の全質量に対して、50質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。微細繊維状セルロースの含有量を上記範囲内とすることにより、意匠性に優れ、かつ着色が抑制された成形体を得られやすくなる。また、微細繊維状セルロースの含有量を上記範囲内とすることにより、ゴム組成物を成形してなる成形体の引張特性を高めることができる。

30

【0066】

(任意成分)

本発明のゴム組成物は、上述した樹脂と繊維状セルロースに加えて、任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、例えば、フィラー、顔料、染料、紫外線吸収剤、分散剤、架橋剤(硫黄、硫黄化合物など)、架橋促進剤(加硫促進剤など)、架橋促進助剤(加硫促進助剤など)、シランカップリング剤、硬化剤、オイル、硬化レジン、ワックス、老化防止剤等が挙げられる。

40

なお、上述したゴム成分が、合成ゴムや天然ゴム等の固形ゴムの形成に用いられる生ゴム、ラテックスもしくはゴム溶液といった架橋前原料(加硫等による架橋構造が実質的に形成されていない原料)である場合、上記任意成分中の硫黄、又はその他の架橋剤は必須成分である。また、上述したゴム成分が、合成ゴムや天然ゴム等の固形ゴムの形成に用いられる生ゴム、ラテックスもしくはゴム溶液といった架橋前原料である場合、ゴム組成物を成形してなる成形体において、上記任意成分中の硫黄、又はその他の架橋剤は、これら化合物に由来した架橋構造として存在する。

【0067】

また、ゴム組成物には、任意成分として、水溶性有機化合物が含まれていてもよい。水

50

溶性有機化合物としては、例えば、糖や水溶性高分子、尿素等を挙げることができる。具体的には、トレハロース、尿素、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール（PVA）等を挙げることができる。また、水溶性有機化合物として、メタクリル酸アルキル・アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、イソプレングリコール、ヘキシレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリアクリルアミド、キサンタンガム、グアーガム、タマリンドガム、カラギーナン、ローカストビーンガム、クインスシード、アルギン酸、プルラン、カラギーナン、ペクチン、カチオン化デンプン、生デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン、アミロース等のデンプン類、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸の金属塩を用いることもできる。

10

【0068】

さらに、ゴム組成物には、任意成分として公知の顔料が含まれていてもよい。顔料としては、例えば、カオリン（含クレー）、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、非晶質シリカ（含コロイダルシリカ）、酸化アルミニウム、ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ヒドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等が挙げられる。

20

【0069】

なお、任意成分の含有量は、ゴム組成物の全質量に対して、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

【0070】

（微細繊維状セルロースの製造方法）

上述した微細繊維状セルロースは、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去する工程（A）を経て得られるものであることが好ましい。ここで、工程（A）に供される微細繊維状セルロースが有する置換基はアニオン性基であることが好ましく、リンオキシ酸基又はリンオキシ酸基に由来する置換基であることがより好ましい。さらに、工程（A）に供される微細繊維状セルロースはカルバミド基を有することが好ましい。

30

【0071】

（工程（A））

工程（A）は、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去する工程である。以下では、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロース（工程（A）に供される微細繊維状セルロース）の製造方法について説明する。

【0072】

< 繊維原料 >

工程（A）に供される微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、特に限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、及び脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（LBKP）、針葉樹クラフトパルプ（NBKP）、サルファイトパルプ（SP）、溶解パルプ（DP）、ソーダパルプ（AP）、未晒しクラフトパルプ（UKP）及び酸素漂白クラフトパルプ（OKP）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（SCP）及びケミグラウンドウッドパルプ（CGP）等の半化学パルプ、碎木パルプ（GP）及びサーモメカニカルパルプ（TMP、BCTMP）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえばコットンリントー及びコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら及びバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱

40

50

墨パルプとしては、特に限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプ及び脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

【0073】

セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

10

【0074】

<リンオキシ酸基導入工程>

工程(A)に供される微細繊維状セルロースは置換基を有する。このため、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、置換基導入工程を有することが好ましく、アニオン性基導入工程を有することがより好ましい。アニオン性基導入工程としては、例えば、リンオキシ酸基導入工程が挙げられる。リンオキシ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リンオキシ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物(以下、「化合物A」ともいう)を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リンオキシ酸基導入繊維が得られることとなる。

20

【0075】

本実施形態に係るリンオキシ酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種(以下、「化合物B」ともいう)の存在下で行うことが好ましい。

【0076】

化合物Aを化合物Bとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態、湿潤状態又はスラリー状の繊維原料に対して、化合物Aと化合物Bを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態又は湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、特に乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、特に限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物A及び化合物Bは、それぞれ粉末状又は溶媒に溶解させた溶液状又は融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、特に水溶液の状態で添加することが好ましい。また、化合物Aと化合物Bは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよく、混合物として添加してもよい。化合物Aと化合物Bの添加方法としては、特に限定されないが、化合物Aと化合物Bが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Aと化合物Bを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Aと化合物Bをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Aと化合物Bを除去してもよい。

30

40

【0077】

本実施態様で使用する化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸(五酸化二リン)などが挙げられるが特に限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸(正リン酸)や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、99%亜リン酸(ホスホン酸)が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分

50

子以上縮合したものであり、例えばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸又は脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。これらのうち、リン酸基の導入効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩又は亜リン酸、亜リン酸のナトリウム塩、亜リン酸のカリウム塩、亜リン酸のアンモニウム塩が好ましく、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、リン酸二水素アンモニウム、又は亜リン酸、亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

【0078】

繊維原料に対する化合物Aの添加量は、特に限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

【0079】

本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、及び1-エチル尿素などが挙げられる。反応の均一性を向上させる観点から、化合物Bは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Aと化合物Bの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

【0080】

繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Bの添加量は、特に限定されないが、たとえば1質量%以上500質量%以下であることが好ましく、10質量%以上400質量%以下であることがより好ましく、100質量%以上350質量%以下であることがさらに好ましい。

【0081】

セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応においては、化合物Bの他に、たとえばアミド類又はアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

【0082】

リンオキソ酸基導入工程においては、繊維原料に化合物A及び化合物Bを添加又は混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リンオキソ酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば50以上300以下であることが好ましく、100以上250以下であることがより好ましく、130以上200以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置、熱風乾燥装置を用いることができる。

【0083】

本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物 A を含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物 A を混練又は攪拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物 A の濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へより均一にリンオキシ酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物 A が表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物 A の濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

【0084】

また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分、及び化合物 A と繊維原料中のセルロース等を含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分、を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、例えば送風方式のオープン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

10

【0085】

加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから 1 秒以上 300 分以下であることが好ましく、1 秒以上 1000 秒以下であることがより好ましく、10 秒以上 800 秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リンオキシ酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

20

【0086】

リンオキシ酸基導入工程は、少なくとも 1 回行えば良いが、2 回以上繰り返して行うこともできる。2 回以上のリンオキシ酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリンオキシ酸基を導入することができる。

【0087】

リンオキシ酸基導入工程におけるリンオキシ酸基の導入量は、繊維原料 1 g（質量）あたり 0.60 mmol/g 以上であることが好ましく、0.70 mmol/g 以上であることがより好ましく、0.80 mmol/g 以上であることがさらに好ましく、1.00 mmol/g 以上であることが一層好ましく、1.20 mmol/g 以上であることが特に好ましい。また、リンオキシ酸基の導入量は、たとえば繊維原料 1 g（質量）あたり 5.20 mmol/g 以下であることが好ましく、3.65 mmol/g 以下であることがより好ましく、3.00 mmol/g 以下であることがさらに好ましい。なお、リンオキシ酸基導入工程におけるリンオキシ酸基の導入量が上記範囲内であるということは、工程（A）に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内であることを意味する。リンオキシ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、工程（A）に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量を上記範囲内とすることができ、その結果、最終的な繊維幅が 100 nm 以下の微細繊維状セルロースを製造しやすくなる。また、本発明の微細繊維状セルロースを含む成形体の意匠性や引張特性をより効果的に高めることができる。

30

40

【0088】

<カルボキシ基導入工程>

工程（A）に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、アニオン性基導入工程として、カルボキシ基導入工程を含んでもよい。カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、TEMPO 酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、又はカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

【0089】

カルボン酸由来の基を有する化合物としては、特に限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボ

50

ン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、特に限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

【0090】

カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、特に限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

10

【0091】

カルボキシ基導入工程において、TEMPO酸化処理を行う場合には、たとえばその処理をpHが6以上8以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性TEMPO酸化処理ともいう。中性TEMPO酸化処理は、たとえばリン酸ナトリウム緩衝液(pH=6.8)に、繊維原料としてパルプと、触媒としてTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに次亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。また、TEMPO酸化処理は、その処理をpHが10以上11以下の条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリTEMPO酸化処理ともいう。アルカリTEMPO酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてTEMPO等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

20

【0092】

カルボキシ基導入工程におけるカルボキシ基の導入量は、繊維原料1g(質量)あたり0.60mmol/g以上であることが好ましく、0.65mmol/g以上であることがより好ましい。また、カルボキシ基の導入量は、たとえば繊維原料1g(質量)あたり3.65mmol/g以下であることが好ましく、3.00mmol/g以下であることがより好ましく、2.50mmol/g以下であることがさらに好ましく、2.00mmol/g以下であることが特に好ましい。なお、カルボキシ基導入工程におけるカルボキシ基の導入量が上記範囲内であるということは、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内であることを意味する。カルボキシ基の導入量を上記範囲内とすることにより、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内とすることができ、その結果、繊維幅が100nm以下の微細繊維状セルロースを製造しやすくなる。また、本発明の微細繊維状セルロースを含む成形体の意匠性や引張特性をより効果的に高めることができる。

30

40

【0093】

<スルホン基(硫黄オキソ酸基)導入工程>

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、アニオン性基導入工程として、スルホン基導入工程を含んでもよい。スルホン基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基とスルホン酸が反応することで、スルホン基を有するセルロース繊維(スルホン基導入繊維)を得ることができる。

【0094】

スルホン基導入工程では、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Aに代えて、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、スルホン基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物(以下、「化合物C」ともいう)を用

50

いる。化合物Cとしては、硫黄原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、硫酸もしくはその塩、亜硫酸もしくはその塩、硫酸アミドなどが挙げられるが特に限定されない。硫酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば96%硫酸(濃硫酸)を使用することができる。亜硫酸としては、5%亜硫酸水が挙げられる。硫酸塩又は亜硫酸塩としては、硫酸塩又は亜硫酸塩のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。硫酸アミドとしては、スルファミン酸などを使用することができる。スルホン基導入工程では、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Bを同様に用いることが好ましい。

【0095】

スルホン基導入工程においては、セルロース原料にスルホン酸、並びに、尿素及び/又は尿素誘導体を含む水溶液を混合した後、当該セルロース原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、スルホン基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、100以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましく、150以上であることがさらに好ましい。また、加熱処理温度は、300以下であることが好ましく、250以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましい。

【0096】

加熱処理工程では、実質的に水分がなくなるまで加熱をすることが好ましい。このため、加熱処理時間は、セルロース原料に含まれる水分量や、スルホン酸、並びに、尿素及び/又は尿素誘導体を含む水溶液の添加量によって、変動するが、例えば、10秒以上1000秒以下とすることが好ましい。加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置、熱風乾燥装置を用いることができる。

【0097】

スルホン基導入工程におけるスルホン基の導入量は、繊維原料1g(質量)あたり0.60mmol/g以上であることが好ましく、0.70mmol/g以上であることがより好ましく、0.80mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることが一層好ましく、1.20mmol/g以上であることが特に好ましい。また、スルホン基の導入量は、たとえば繊維原料1g(質量)あたり5.00mmol/g以下であることが好ましく、3.00mmol/g以下であることがより好ましい。なお、スルホン基導入工程におけるスルホン基の導入量が上記範囲内であるということは、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内であることを意味する。スルホン基の導入量を上記範囲内とすることにより、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内とすることができ、その結果、繊維幅が100nm以下の微細繊維状セルロースを製造しやすくなる。また、本発明の微細繊維状セルロースを含む成形体の意匠性や引張特性をより効果的に高めることができる。

【0098】

<ザンテート基導入工程>

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、アニオン性基導入工程として、ザンテート基導入工程を含んでもよい。ザンテート基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基を下記式(2)で表されるザンテート基で置換することで、ザンテート基を有するセルロース繊維(ザンテート基導入繊維)を得ることができる。



ここで、 M^+ は水素イオン、一価金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族又は芳香族アンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一種である。

【0099】

ザンテート基導入工程では、まず、上記セルロースを含む繊維原料をアルカリ溶液で処

10

20

30

40

50

理するアルカリ処理を行って、アルカリセルロースを得る。アルカリ溶液としては、水酸化アルカリ金属水溶液、水酸化アルカリ土類金属水溶液などが挙げられる。中でも、アルカリ溶液は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属水溶液であることが好ましく、水酸化ナトリウム水溶液であることが特に好ましい。アルカリ溶液が水酸化アルカリ金属水溶液の場合、水酸化アルカリ金属水溶液中の水酸化アルカリ金属濃度は4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、水酸化アルカリ金属水溶液中の水酸化アルカリ金属濃度は9質量%以下であることが好ましい。水酸化アルカリ金属濃度を上記下限値以上とすることにより、セルロースのマーセル化を十分に進行させることができ、その後のザンテート化の際に生じる副生成物の量を減らすことができ、結果として、ザンテート基導入繊維の収率を高めることができる。これにより、後述する解繊処理をより効果的に行うことができる。また、水酸化アルカリ金属濃度を上記上限値以下とすることにより、マーセル化を進行させつつも、セルロースの結晶領域にまで水酸化アルカリ金属水溶液が浸透することを抑制することができるため、セルロースI型の結晶構造が維持されやすくなり、微細繊維状セルロースの収率をより高めることができる。

10

20

30

40

50

【0100】

上記アルカリ処理の時間は、30分間以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましい。また、アルカリ処理の時間は、6時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましい。アルカリ処理の時間を上記範囲内とすることにより、最終的な収率を高めることができ、生産性を高めることができる。

【0101】

上記アルカリ処理で得られたアルカリセルロースは、その後に固液分離して水溶液分をできるだけ除去しておくことが好ましい。これにより、次いで行われるザンテート化処理時の水分含有量を減らすことができ、反応を促進できる。固液分離の方法としては、例えば遠心分離や濾別などの一般的な脱水方法を用いることができる。なお、固液分離後のアルカリセルロースに含まれる水酸化アルカリ金属の濃度は固液分離後のアルカリセルロースの全質量に対して3質量%以上8質量%以下であることが好ましい。

【0102】

ザンテート基導入工程では、アルカリ処理の後にザンテート化処理工程を行う。ザンテート化処理工程ではアルカリセルロースに二硫化炭素(CS_2)を反応させて、 $(-\text{O}^-\text{Na}^+)$ 基を $(-\text{OCS}^-\text{S}^-\text{Na}^+)$ 基にしてザンテート基導入繊維を得る。なお、上記において、アルカリセルロースに導入された金属イオンは、代表して Na^+ で記述しているが、他のアルカリ金属イオンでも同様の反応が進行する。

【0103】

ザンテート化処理では、アルカリセルロース中のセルロースの絶乾質量に対して、10質量%以上の二硫化炭素を供給することが好ましい。また、ザンテート化処理において、二硫化炭素とアルカリセルロースとが接触する時間は、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましい。アルカリセルロースに二硫化炭素が接触することでザンテート化は速やかに進行するが、アルカリセルロースの内部にまで二硫化炭素が浸透するには時間がかかるため、反応時間を上記範囲とすることが好ましい。一方で、二硫化炭素とアルカリセルロースとが接触する時間は6時間以下であればよく、これにより脱水後のアルカリセルロースの塊に対しても十分に浸透が進んで、反応可能なザンテート化をほぼ完了させることができる。

【0104】

ザンテート化処理における反応温度は、46℃以下であることが好ましい。反応温度を上記範囲内とすることにより、アルカリセルロースの分解を抑制し易くなる。また、反応温度を上記範囲内とすることにより、均一に反応し易くなるため、副生成物の生成を抑制でき、さらには、生成したザンテート基が除去されることを抑制することもできる。

【0105】

ザンテート基導入工程におけるザンテート基の導入量は、繊維原料1g(質量)あたり

0.60 mmol/g以上であることが好ましく、0.70 mmol/g以上であることがより好ましく、0.80 mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00 mmol/g以上であることが一層好ましく、1.20 mmol/g以上であることが特に好ましい。また、ザンテート基の導入量は、たとえば繊維原料1g(質量)あたり5.00 mmol/g以下であることが好ましく、3.00 mmol/g以下であることがより好ましい。なお、ザンテート基導入工程におけるザンテート基の導入量が上記範囲内であるということは、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内であることを意味する。ザンテート基の導入量を上記範囲内とすることにより、工程(A)に供される微細繊維状セルロースの置換基導入量が上記範囲内とすることができ、その結果、繊維幅が10nm以下の微細繊維状セルロースを製造しやすくなる。また、本発明の微細繊維状セルロースを含む成形体の意匠性や引張特性をより効果的に高めることができる。

【0106】

<洗淨工程>

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程においては、必要に応じてアニオン性基導入繊維に対して洗淨工程を行うことができる。洗淨工程は、たとえば水や有機溶媒によりアニオン性基導入繊維を洗淨することにより行われる。また、洗淨工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗淨工程において実施される洗淨回数は、特に限定されない。

【0107】

<アルカリ処理工程>

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程においては、アニオン性基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、アニオン性基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

【0108】

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水又は有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、又はアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、又は水酸化カリウム水溶液が好ましい。

【0109】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5以上80以下であることが好ましく、10以上60以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるアニオン性基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上30分以下であることが好ましく、10分以上20分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえばアニオン性基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

【0110】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、アニオン性基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、アニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗淨してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったアニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗淨することが好ましい。

【0111】

10

20

30

40

50

< 酸処理工程 >

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程においては、アニオン性基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。例えば、アニオン性基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行ってもよい。

【0112】

酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のpHは、特に限定されないが、たとえば0以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸又は硫酸を用いることが特に好ましい。

10

【0113】

酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5℃以上100℃以下が好ましく、20℃以上90℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上120分以下が好ましく、10分以上60分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して100質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

20

【0114】

< 窒素除去処理 >

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、繊維状セルロースに導入された窒素量や系内に存在する窒素量を低減させる工程(窒素除去処理工程)をさらに含んでもよい。窒素量を低減させることで、さらに着色を抑制し得る微細繊維状セルロースを得ることができる。窒素除去処理工程は、後述する工程(B)における均一分散処理工程の後に設けられてもよいが、後述する工程(B)における均一分散処理工程の前に設けられることが好ましい。また、後述する工程(A)における解繊処理工程の前に設けられることが好ましい。

30

【0115】

窒素除去処理工程においては、アニオン性基導入繊維を含むスラリーのpHを10以上に調整し、加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理においては、スラリーの液温を50℃以上100℃以下とすることが好ましく、加熱時間は15分以上180分以下とすることが好ましい。アニオン性基導入繊維を含むスラリーのpHを調整する際には、上述したアルカリ処理工程で用いることができるアルカリ化合物をスラリーに添加することが好ましい。

40

【0116】

窒素除去処理工程の後、必要に応じてアニオン性基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりアニオン性基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、特に限定されない。

【0117】

< 解繊処理 >

工程(A)に供される微細繊維状セルロースの製造工程は、解繊処理工程を含む。これにより、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースが得られ

50

る。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモキサー、超音波分散機、又はビーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

【0118】

解繊処理工程における処理条件は特に限定されないが、例えば高圧ホモジナイザーを用いる場合は、処理時の圧力は1 MPa以上350 MPa以下が好ましく、10 MPa以上300 MPa以下がより好ましく、50 MPa以上250 MPa以下がさらに好ましい。

10

【0119】

解繊処理工程においては、たとえばアニオン性基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、及び極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される1種又は2種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン性極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）等が挙げられる。

20

【0120】

解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。また、アニオン性基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、例えば水素結合性のある尿素などのアニオン性基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

30

【0121】

工程（A）に供される解繊処理後の微細繊維状セルロースの繊維幅は、1～100 nmであることが好ましく、1～50 nmであることがより好ましく、1～25 nmであることがさらに好ましく、1～15 nmであることが一層好ましく、1～10 nmであることが特に好ましい。

【0122】

また、工程（A）に供される微細繊維状セルロースを0.1質量%濃度の水分散液とし、ナノファイバー収率を算出した場合、ナノファイバー収率は70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、93質量%以上であることがさらに好ましく、96質量%以上であることが特に好ましい。なお、ナノファイバー収率は100質量%であってもよい。ここで、ナノファイバー収率は、0.1質量%濃度の微細繊維状セルロース分散液を、冷却高速遠心分離機（コクサン社、H-2000B）を用い、12000 G、10分の条件で遠心分離し、得られた上澄み液のセルロース濃度から下記式に基づいて測定される値である。

40

ナノファイバー収率（質量%）= 上澄みのセルロース濃度（質量%）/ 0.1 × 100

【0123】

さらに、工程（A）に供される微細繊維状セルロースを0.2質量%濃度の水分散液とした場合、該水分散液のヘーズは20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5.0%以下であることがさらに好ましく、3.0%以下であること

50

が特に好ましい。なお、水分散液のヘーズは0%であってもよい。ここで、微細繊維状セルロースの水分散液のヘーズは、ヘーズメーター（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用い、JIS K 7136:2000に準拠して測定される値である。測定の際には、光路長1cmの液体用ガラスセル（藤原製作所製、MG-40、逆光路）を用いる。なお、ゼロ点測定は、同ガラスセルに入れたイオン交換水で行い、測定対象の分散液は測定前に23℃、相対湿度50%の環境下に24時間静置し、分散液の液温を23℃とする。

【0124】

工程（A）に供される微細繊維状セルロースの繊維幅、微細繊維状セルロース分散液のナノファイバー収率やヘーズを上記範囲内とすることにより、工程（B）を経て得られる微細繊維状セルロースをスラリーやゴム成形体とした場合の意匠性を高めることもできる。

10

【0125】

<置換基除去処理>

微細繊維状セルロースの製造方法は、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去する工程（A）を含むことが好ましい。本明細書において、上述した工程で得られる微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去する工程は、置換基除去処理工程とも言う。

【0126】

置換基除去処理工程としては、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースを加熱処理する工程、酵素処理する工程、酸処理する工程、アルカリ処理する工程等が挙げられる。これらは単独で行ってもよく、組み合わせて行ってもよい。中でも、置換基除去処理工程は、加熱処理する工程又は酵素処理する工程であることが好ましい。上記処理工程を経ることで、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去し、置換基導入量が0.5mmol/g未満の微細繊維状セルロースを得ることができる。

20

【0127】

置換基除去処理工程は、スラリー状で行われることが好ましい。すなわち、置換基除去処理工程は、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースを含むスラリーを、加熱処理する工程、酵素処理する工程、酸処理する工程、アルカリ処理する工程等であることが好ましい。置換基除去処理工程をスラリー状で実施することによって、置換基除去処理時の加熱等によって生じる着色物質や、添加もしくは発生する酸、アルカリ、塩などの残留を防ぐことができる。これにより、工程（B）を経て得られる微細繊維状セルロースの着色を抑制することができる。また、置換基除去処理後に除去した置換基由来の塩の除去処理を行う場合、塩の除去効率を高めることも可能となる。

30

【0128】

置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースを含むスラリーに対して置換基除去処理を行う場合、該スラリー中の微細繊維状セルロースの濃度は、0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.2質量%以上であることがさらに好ましい。また、該スラリー中の微細繊維状セルロースの濃度は、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。スラリー中の微細繊維状セルロースの濃度を上記範囲内とすることにより、置換基除去処理をより効率よく行うことができる。さらに、スラリー中の微細繊維状セルロースの濃度を上記範囲内とすることにより、置換基除去処理時の加熱等によって生じる着色物質や、添加もしくは発生する酸、アルカリ、塩などの残留を防ぐことができる。これにより、工程（B）を経て得られる微細繊維状セルロースの着色を抑制することができる。また、置換基除去処理後に除去した置換基由来の塩の除去処理を行う場合、塩の除去効率を高めることも可能となる。

40

【0129】

置換基除去処理工程が、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セ

50

ルロースを加熱処理する工程である場合、加熱処理する工程における加熱温度は、40以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましく、60以上であることがさらに好ましい。また、加熱処理する工程における加熱温度は、250以下であることが好ましく、230以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましい。中でも、置換基除去処理工程に供する微細繊維状セルロースが有する置換基がリンオキソ酸基又はスルホン基である場合、加熱処理する工程における加熱温度は、80以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、120以上であることがさらに好ましい。

【0130】

置換基除去処理工程が加熱処理する工程である場合、加熱処理工程において使用できる加熱装置としては、特に限定されないが、熱風加熱装置、蒸気加熱装置、電熱加熱装置、水熱加熱装置、火力加熱装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波加熱装置、攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置を用いることができる。蒸発を防ぐ観点から、加熱は密閉系で行われることが好ましく、さらに加熱温度を高める観点から、耐圧性の装置内や容器内で行われることが好ましい。加熱処理はバッチ処理であってもよく、バッチ連続処理であってもよく、連続処理であってもよい。

10

【0131】

置換基除去処理工程が、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースを酵素処理する工程である場合、酵素処理する工程では、リン酸エステル加水分解酵素、硫酸エステル加水分解酵素等を用いることが好ましい。

20

【0132】

酵素処理工程では、微細繊維状セルロース1gに対して酵素活性が0.1nkat以上となるよう酵素を添加することが好ましく、1.0nkat以上となるよう酵素を添加することがより好ましく、10nkat以上となるよう酵素を添加することがさらに好ましい。また、微細繊維状セルロース1gに対して酵素活性が100000nkat以下となるよう酵素を添加することが好ましく、50000nkat以下となるよう酵素を添加することがより好ましく10000nkat以下となるよう酵素を添加することがさらに好ましい。微細繊維状セルロース分散液（スラリー）に酵素を添加した後は、0以上50未満の条件下で1分以上100時間以下処理を行うことが好ましい。

30

【0133】

酵素反応の後、酵素を失活させる工程を設けてもよい。酵素を失活させる方法としては、酵素処理を施したスラリーに酸成分もしくはアルカリ成分を添加して酵素を失活させる方法、酵素処理を施したスラリーの温度を90以上に上昇させて酵素を失活させる方法が挙げられる。

【0134】

置換基除去処理工程が、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースを酸処理する工程である場合、酸処理する工程では、上述した酸処理工程で用いることができる酸化合物をスラリーに添加することが好ましい。

40

【0135】

置換基除去処理工程が、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースをアルカリ処理する工程である場合、アルカリ処理する工程では、上述したアルカリ処理工程で用いることができるアルカリ化合物をスラリーに添加することが好ましい。

【0136】

置換基除去処理工程では、置換基除去反応が均一に進むことが好ましい。反応を均一に進めるためには、例えば微細繊維状セルロースを含むスラリーを攪拌してもよく、スラリーの比表面積を高めてもよい。スラリーを攪拌する方法としては、外部からの機械的シェアを与えてもよく、反応中のスラリーの送液速度を上げることで自己攪拌を促してもよい。

50

。

【0137】

置換基除去処理工程では、スペーサー分子を添加してもよい。スペーサー分子は、隣接する微細繊維状セルロースの間に入り込み、それにより微細繊維状セルロース間に微細なスペースを設けるためのスペーサーとして働く。置換基除去処理工程において、このようなスペーサー分子を添加することで、置換基除去処理後の微細繊維状セルロースの凝集を抑制することができる。これにより、微細繊維状セルロースを含む成形体の意匠性や引張特性をより効果的に高めることができる。

【0138】

スペーサー分子は水溶性有機化合物であることが好ましい。水溶性有機化合物としては、例えば、糖や水溶性高分子、尿素等を挙げることができる。具体的には、トレハロース、尿素、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール（PVA）等を挙げることができる。また、水溶性有機化合物として、メタクリル酸アルキル・アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、イソプレングリコール、ヘキシレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリアクリルアミド、キサンタンガム、グアーガム、タマリンドガム、カラギーナン、ローカストビーンガム、クインシード、アルギン酸、プルラン、カラギーナン、ペクチン、カチオン化デンプン、生デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン、アミロース等のデンプン類、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸の金属塩を用いることもできる。

【0139】

また、スペーサー分子として公知の顔料を使用することができる。例えば、カオリン（含クレー）、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、非晶質シリカ（含コロイダルシリカ）、酸化アルミニウム、ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ヒドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等が挙げられる。

【0140】

< pH調整工程 >

置換基除去処理工程がスラリー状で行われる場合、置換基除去処理工程の前に、微細繊維状セルロースを含むスラリーのpHを調整する工程を設けてもよい。例えば、セルロース繊維にアニオン性基を導入し、このアニオン性基の対イオンが Na^+ である場合、解繊後の微細繊維状セルロースを含むスラリーは弱アルカリ性を示す。この状態で加熱を行うと、セルロースの分解により着色要因の一つである単糖が発生する場合があるため、スラリーのpHを8以下に調整することが好ましく、6以下に調整することがより好ましい。また、酸性条件においても同様に単糖が発生する場合があるため、スラリーのpHを3以上に調整することが好ましく、4以上に調整することがより好ましい。

【0141】

また、置換基を有する微細繊維状セルロースがリン酸基を有する微細繊維状セルロースである場合、置換基の除去効率向上の観点から、リン酸基のリンが求核攻撃を受けやすい状態であることが好ましい。求核攻撃を受けやすいのは、セルロース- $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{H}^+)(-\text{O}-\text{Na}^+)$ と表される中和度1の状態であり、この状態とするには、スラリーのpHを3以上8以下に調整することが好ましく、pHを4以上6以下に調整することがさらに好ましい。

【0142】

pHを調整する手段は特に限定されないが、例えば微細繊維状セルロースを含むスラリーに酸成分やアルカリ成分を添加してもよい。酸成分は無機酸および有機酸のいずれであってもよく、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アジピン酸、セバシン酸、ステアリン酸、

マレイン酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、グルコン酸等が挙げられる。アルカリ成分は、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。無機アルカリ化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。有機アルカリ化合物としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、シクロヘキシルアミン、アニリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン等が挙げられる。

【0143】

また、pH調整工程では、pHを調整するためにイオン交換処理を行ってもよい。イオン交換処理に際しては、強酸性陽イオン交換樹脂もしくは弱酸性イオン交換樹脂を用いることができる。適切な量の陽イオン交換樹脂で十分な時間処理することにより、目的とするpHの微細繊維状セルロースを含むスラリーを得ることができる。さらに、pH調整工程では酸成分やアルカリ成分の添加とイオン交換処理を組み合わせてもよい。

【0144】

< 塩の除去処理 >

置換基除去処理工程の後には、除去した置換基由来の塩の除去処理を行うことが好ましい。置換基由来の塩を除去することで、着色を抑制し得る微細繊維状セルロースが得られ易くなる。置換基由来の塩を除去する手段は特に限定されないが、例えば洗浄処理が挙げられる。洗浄処理は、たとえば水や有機溶媒により、置換基除去処理で凝集した微細繊維状セルロースを洗浄することにより行われる。黄変をより効果的に抑制する観点から、洗浄処理は濾過脱水や、遠心脱水、遠心分離により行うことが好ましい。

【0145】

(工程(B))

微細繊維状セルロースの製造方法は、置換基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下の微細繊維状セルロースから、置換基の少なくとも一部を除去する工程(A)と、工程(A)の後に、均一分散処理する工程(B)と、を含んでもよい。均一分散処理する工程(B)は、工程(A)の置換基除去処理を経て得られた微細繊維状セルロースを均一分散処理する工程である。工程(B)における微細繊維状セルロースが均一分散された状態とは微細繊維状セルロースの繊維幅が100nm以下となる状態をいう。工程(B)を経ることで、微細繊維状セルロースは、置換基導入量が0.5mmol/g未満という低置換基導入量であるにも関わらず、その数平均繊維幅を100nm以下、好ましくは、50nm以下とすることが容易となる。

【0146】

均一分散処理する工程(B)では、たとえば高速解繊機、グラインダー(石臼型粉碎機)、高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ピーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモキサー、超音波分散機又はビーターなどを使用することができる。上記均一分散処理装置の中でも、高速解繊機、高圧ホモジナイザーを用いることがより好ましい。

【0147】

均一分散処理する工程(B)における処理条件は特に限定されないが、処理中の微細繊維状セルロースの最高移動速度や、処理時の圧力を大きくすることが好ましい。高速解繊機においては、その周速が20m/sec以上であることが好ましく、25m/sec以上であることがより好ましく、30m/sec以上であることがさらに好ましい。高圧ホモジナイザーは、高速解繊機よりも、処理中の微細繊維状セルロースの最高移動速度や、処理時の圧力が大きくなるため、より好ましく使用できる。高圧ホモジナイザー処理にお

いては、処理時の圧力は1 MP a以上であることが好ましく、10 MP a以上であることがより好ましく、50 MP a以上であることがさらに好ましく、100 MP a以上であることが特に好ましい。また、高圧ホモジナイザー処理においては、処理時の圧力は350 MP a以下であることが好ましく、300 MP a以下であることがより好ましく、250 MP a以下がさらに好ましい。

【0148】

なお、工程(B)においては、上述したスペーサー分子を新たに添加してもよい。工程(B)の均一分散処理工程において、このようなスペーサー分子を添加することで、微細繊維状セルロースの均一分散をよりスムーズに行うことができる。

【0149】

(ゴム組成物の製造方法)

本発明のゴム組成物の製造方法は、ゴム成分と、上述した工程で得られた微細繊維状セルロースを混合する工程を含む。ゴム成分と、微細繊維状セルロースを混合する工程は、ゴム成分と微細繊維状セルロース分散液を混合する工程であることが好ましく、ゴム成分と微細繊維状セルロース分散液を混練する工程であることがより好ましい。ゴム成分と、微細繊維状セルロースを混合する工程では、ゴム成分はゴムラテックスの状態であることが好ましく、該工程は、ゴムラテックスと微細繊維状セルロース分散液を混練する工程であることが好ましい。なお、該工程で用いるゴム成分は、固形状であってもよく、この場合は、粉粒状のゴム成分を粉粒状の微細繊維状セルロースと混合してもよい。

【0150】

ゴム成分と微細繊維状セルロースを混合する工程では、微細繊維状セルロースは固形状であってもよく、分散媒に分散された分散液の状態であってもよい。この場合、分散媒は、特に限定されるものではないが、水を含むことが好ましく、水を主成分として含む溶媒であることがより好ましい。なお、有機溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン(NMP)、アニリン、ピリジン、キノリン、ルチジン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジオキサソラン、エタノール、イソプロパノール等を挙げることができる。また、分散媒としては、これらの有機溶媒と水を混合した混合溶媒を用いることもできる。

【0151】

ゴム成分と微細繊維状セルロースを混合する工程において、微細繊維状セルロース分散液とゴム成分を混合する場合、微細繊維状セルロース分散液の濃度は、0.1質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましく、2.0質量%以上であることがさらに好ましい。また、微細繊維状セルロース分散液の濃度は、3.0質量%以上であってもよい。

【0152】

ゴム成分と微細繊維状セルロースを混合する工程が、ゴム成分と固形状の微細繊維状セルロースを混合する工程である場合、固形状の微細繊維状セルロースは、例えば、微細繊維状セルロース分散液を濃縮することで得られる。この場合、濃縮工程では、分散媒を蒸散させる方法や、凝集剤による濃縮方法、スプレー乾燥方法、凍結乾燥方法、減圧乾固方法、窒素やアルゴン等の不活性化ガスによる置換方法等を挙げることができる。

【0153】

固形状の微細繊維状セルロース中における水分含有量は、固形状体の全質量に対して、25質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることがさらに好ましい。固形状の微細繊維状セルロース中における水分含有量を上記範囲とすることにより、微細繊維状セルロースはゴム成分中に均一分散しやすくなる。

【0154】

ゴム成分と、微細繊維状セルロースを混合する工程が、ゴムラテックスと微細繊維状セルロース分散液を混合する工程である場合、ゴムラテックスと微細繊維状セルロース分散

10

20

30

40

50

液の混合には、ホモジナイザーやディスペンサー、クレアミックス等の公知の混合機を用いることができる。この場合、混合機の攪拌回数は、1000～10000rpmであることが好ましい。また、ゴム成分と、微細繊維状セルロースを混合する工程が、粉粒状のゴム成分と粉粒状の微細繊維状セルロースを混合する工程である場合、粉粒状のゴム成分と粉粒状の微細繊維状セルロースの混合には、オープンロール、ニーダー、バンバリーミキサー、プラストミル、スクリュープレスなどの混合機を用いることができる。

【0155】

(成形体)

本発明は、上述したゴム組成物を成形してなる成形体に関するものでもある。本明細書において、ゴム組成物に含まれるゴム成分が架橋前原料（加硫等による架橋構造が実質的に形成されていない原料）であり、合成ゴムや天然ゴム等の固形ゴムの形成に用いられる生ゴム、ラテックスもしくはゴム溶液である場合、成形体を成形するには、ゴム組成物が加熱等の架橋反応条件で架橋構造が形成される。この場合、架橋反応方法は特に限定されず、公知の架橋方法を適用することができる。なお、成形体を成形するには、未架橋のゴム組成物を成形後に架橋してもよく、予備架橋工程等を経て、一旦未架橋のゴム組成物から半架橋のゴムを得た後、さらに本架橋させてもよい。また、ゴム組成物に含まれるゴム成分が架橋構造を有する合成ゴムや天然ゴムである場合、成形体はゴム組成物を加熱成形もしくは加熱加圧成形することで成形される。この場合、ゴム組成物は加熱成形もしくは加熱加圧成形される前のものをいう。また、成形体は、ゴム組成物に電離放射線を照射して成形されるものであってもよく、ゴム組成物を圧縮成形、射出成形、インフレーション成形、圧入成形又は押出成形によって形成されるものであってもよい。なお、成形条件は、ゴム組成物に含まれるゴム成分種等によって適宜調整される。

10

20

【0156】

ゴム組成物を加熱成形もしくは加熱加圧成形する際の加熱温度は、100以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましく、140以上であることがさらに好ましい。また、加熱温度は、250以下であることが好ましい。上記条件で加熱することにより、加硫等による架橋構造を十分に形成することができる。

【0157】

成形体はペレット状であってもよく、ストランド状であってもよく、フィラメント状であってもよい。成形体がペレット状である場合、溶融状態のゴム組成物をストランド状に押し出し、冷却及びカットすることで成形体を成形してもよい。なお、ゴム組成物が発泡剤を含有する場合は、成形体は発泡体であってもよく、成形時に発泡も同時に生じるため、内部に気泡を有する成形体を得られる。

30

【0158】

成形体は、シート状の成形体であることが好ましい。この場合、成形体のYI値は、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。なお、成形体のYI値の下限値は特に限定されるものではないが、0.1以上であることが好ましい。ここで、成形体のYI値は、JIS K 7373:2006に準拠して測定されるYI値である。YI値の測定装置としては、例えば、Colour CUTE i（スガ試験機株式会社製）を用いることができる。

40

【0159】

(用途)

本発明のゴム組成物の用途は、特に制限されるものではないが、例えば電子機器の基板、家電の部材、各種の乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、包装用資材等の用途に用いることができる。また、各種のディスプレイ装置、各種の太陽電池等の光透過性基板の用途に用いることもできる。

【実施例】

【0160】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適

50

宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0161】

<製造例1>

[リン酸化処理]

原料パルプとして、王子製紙製の広葉樹溶解パルプ(ドライシート)を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部(絶乾質量)に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165の熱風乾燥装置

10

【0162】

[洗浄処理]

次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ100g(絶乾質量)に対して10Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100 μ S/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0163】

[中和処理]

次いで、洗浄後のリン酸化パルプに対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pHが12以上13以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施されたリン酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

20

【0164】

これにより得られたリン酸化パルプに対しFT-IRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基のP=Oに基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

30

【0165】

[解繊処理]

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、高圧ホモジナイザー(スギノマシン社製、スターバースト)で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する[リンオキソ酸基量]の測定に記載の測定方法で測定される第1解離酸量(リン酸基量)は、1.45mmol/gだった。なお、総解離酸量は、2.45mmol/gであった。

40

【0166】

<製造例2>

[中和処理]後に、下記の窒素除去処理を行った以外は製造例1と同様にして、リン酸化パルプ及び微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。

【0167】

[窒素除去処理]

リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が4質量%のスラリーを調製した。スラリーに48質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH13.4に調整し、液温85の条件で1時間加熱した。その後、このパルプスラリーを脱水し、リン酸化パル

50

ブ 100 g (絶乾質量) に対して 10 L のイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するように攪拌し、濾過脱水する操作を繰り返すことにより余剰の水酸化ナトリウムを除去した。ろ液の電気伝導度が 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、除去の終点とした。

【0168】

これにより得られたリン酸化パルプに対し FT-IR を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基の P=O に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、X 線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する [リンオキソ酸基量の測定] に記載の測定方法で測定されるリン酸基量 (第 1 解離酸量強酸性基量) は、1.35 mmol/g だった。なお、総解離酸量は、2.30 mmol/g であった。

10

【0169】

< 製造例 3 >

[亜リン酸化処理]

リン酸化処理においてリン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸 (ホスホン酸) 33 質量部を用いた以外は、製造例 1 と同様に操作を行い、亜リン酸化パルプ及び微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。

【0170】

これにより得られた亜リン酸化パルプに対し FT-IR を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1210 cm^{-1} 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基の P=O に基づく吸収が観察され、パルプに亜リン酸基 (ホスホン酸基) が付加されていることが確認された。また、X 線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する [リンオキソ酸基量の測定] に記載の測定方法で測定される第 1 解離酸量 (亜リン酸基量) は 1.51 mmol/g であり、総解離酸量は、1.54 mmol/g であった。

20

【0171】

< 製造例 4 >

[硫酸化処理]

リン酸化処理においてリン酸二水素アンモニウムの代わりにアミド硫酸 (スルファミン酸) 38 質量部を用いて、加熱時間を 19 分間に延長した以外は、製造例 1 と同様に操作を行い、硫酸化パルプ及び微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。

30

【0172】

これにより得られた硫酸化パルプに対し FT-IR を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1220 - 1260 cm^{-1} 付近に硫酸基 (スルホン基) に基づく吸収が観察され、パルプに硫酸基 (スルホン基) が付加されていることが確認された。また、X 線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する [スルホン基量の測定] に記載の測定方法で測定されるスルホン基量は 1.12 mmol/g であった。

40

【0173】

< 製造例 5 >

[TEMPO 酸化処理]

上記原料パルプ 100 質量部 (絶乾質量) と、TEMPO (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル) 1.6 質量部と、臭化ナトリウム 10 質量部を、水 10000 質量部に分散させた。得られた分散液に、13 質量部の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0 g のパルプに対して 1.9 mmol になるように加えて反応を開始した。反応中は 0.5 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10 以上 10.5 以下に保ち、pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

【0174】

50

〔洗浄処理〕

次いで、得られたTEMPO酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMPO酸化パルプ100g（絶乾質量）に対して10Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するように攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100 μ S/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0175】

〔対イオン交換処理〕

次いで、洗浄後のTEMPO酸化パルプに対して対イオン交換処理を次のようにして行った。まず、TEMPO酸化パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、得られたパルプ分散液がpH2となるよう、1N塩酸を添加し30分攪拌を行った。これにより、TEMPO酸化パルプ中のカルボキシ基をNa型から酸型に変換した。次いで、当該TEMPO酸化パルプスラリーを脱水して、対イオン交換処理が施された酸型のTEMPO酸化パルプを得た。次いで、対イオン交換処理後のTEMPO酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

10

【0176】

〔解繊処理〕

得られた酸型TEMPO酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する〔カルボキシ基量の測定〕に記載の測定方法で測定されるカルボキシ基量は0.65mmol/gであった。

20

【0177】

<製造例6>

リン酸化処理に代えて下記のザンテート化処理を行った以外は、製造例1と同様に操作を行い、ザンテート化パルプ及び微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を得た。

【0178】

〔ザンテート化処理〕

原料パルプ（王子製紙製の広葉樹溶解パルプ（ドライシート））100質量部（絶乾質量）に、8.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液2500質量部を添加し、室温にて3時間攪拌してアルカリ処理を行った。このアルカリ処理後のパルプを遠心分離（ろ布400メッシュ、3000rpmで5分間）により固液分離してアルカリセルロースの脱水物を得た。得られたアルカリセルロース10質量部（絶乾質量）に対して、二硫化炭素を3.5質量部添加し、室温で4.5時間硫化反応を進行させてザンテート化処理を行った。

30

【0179】

X線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。なお、後述する〔ザンテート基量の測定〕に記載の測定方法で測定されるザンテート基量は1.73mmol/gであった。

40

【0180】

<製造例7>

原料パルプ（王子製紙製の広葉樹溶解パルプ（ドライシート））にイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で200MPaの圧力にて30回処理し、繊維幅が1000nmよりも大きい粗大繊維状セルロースを含むセルロース分散液を得た。

【0181】

【表 1】

		化学変性	置換基量 [mmol/g]	平均繊維径 [nm]
製造例1	微細繊維状セルロース	リン酸化	1.45	3
製造例2	微細繊維状セルロース	リン酸化	1.35	3
製造例3	微細繊維状セルロース	亜リン酸化	1.51	3
製造例4	微細繊維状セルロース	硫酸化	1.12	3
製造例5	微細繊維状セルロース	TEMPO酸化	0.65	3
製造例6	微細繊維状セルロース	ザンテート化	1.73	3
製造例7	粗大繊維状セルロース	未変性	0	150

10

【0182】

<実施例1>

[置換基除去処理(高温熱処理)]

製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液に、20質量%のクエン酸水溶液を添加し、分散液のpHを5.5に調整した。得られたスラリーを耐圧容器に入れ、液温160で15分間、リン酸基量が0.08mmol/gとなるまで加熱を行った。この操作により微細繊維状セルロース凝集物の生成が確認された。

【0183】

20

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]

加熱後のスラリーに、スラリーと同量のイオン交換水を加えて固形分濃度が約1質量%のスラリーとし、スラリーを攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより、スラリーの洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が10 μ S/cm以下となった時点で、再びイオン交換水を添加して約1質量%のスラリーとし、24時間静置した。そこからさらに濾過脱水する操作を繰り返し、再びろ液の電気伝導度が10 μ S/cm以下となった時点洗浄終点とした。得られた微細繊維状セルロース凝集物にイオン交換水を加え、置換基除去後スラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は1.7質量%であった。この洗浄後スラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は26nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は42%であった。

30

なお、繊維幅が10nm以下の微細繊維状セルロースの割合は、下記式で算出した。

繊維幅が10nm以下の微細繊維状セルロースの割合(%) = (繊維幅が10nm以下の微細繊維状セルロースの本数 / 全繊維状セルロースの本数) \times 100

【0184】

[微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製]

以下に記載の方法で、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物を得た。

【0185】

[マスターバッチの調整]

天然ゴムラテックス固形分100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶対乾質量が5質量部になるように、置換基除去後スラリーを、天然ゴムラテックス(レヂテックス社製、NRLATEX、濃度60%)に添加し、ホモジナイザー(IKA製、T18digital ULTRA TURRAX)を用いて、4000rpmで5分間攪拌分散した。得られた混合液に5質量%ギ酸を加えて凝固させた後、水洗し、スラリーを40で乾燥させることで、天然ゴムマスターバッチを得た。

40

【0186】

[コンパウンドの作製]

マスターバッチに、酸化亜鉛(和光純薬(株)製)、ステアリン酸(和光純薬(株)製)、硫黄(和光純薬(株)製)、加硫促進剤(三新化学工業(株)製、サンセラ-CM)を表2に示す配合となるように添加し、シリンダー温度70で二軸押出混練機(パーカ

50

ーコーポレーション社製、HK25D(L/D 41))により混合し、コンパウンド(ゴム組成物)を得た。

【0187】

【表2】

天然ゴムラテックス(固形分)	100質量部
酸化亜鉛	3質量部
ステアリン酸	1.5質量部
硫黄	1.5質量部
加硫促進剤	1質量部

10

【0188】

[加硫工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、150 でプレス加熱することで厚さ2mmの架橋体ゴムシート(成形体)を作製した。

【0189】

<実施例2>

置換基除去処理を、液温160 で40分間行い、リン酸基量が0.05mmol/gとなるまで行った以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は27nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は41%であった。

20

【0190】

<実施例3>

置換基除去処理を液温150 で15分間行い、リン酸基量が0.21mmol/gとなるまで行った以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は25nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は43%であった。

30

【0191】

<実施例4>

置換基除去処理を液温140 で20分間行い、リン酸基量が0.40mmol/gとなるまで行った以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は22nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は48%であった。

【0192】

<実施例5>

製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液に代えて、製造例2で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は26nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は42%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

40

【0193】

<実施例6>

製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液に代えて、製造例3で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅

50

の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は28nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は40%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

【0194】

<実施例7>

製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液に代えて、製造例4で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は29nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は40%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

10

【0195】

<実施例8>

製造例5で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いて置換基除去処理を液温150で300分間の条件で、カルボキシ基量が0.24mmol/gとなるまで行った以外は実施例1と同様にして置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は27nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は41%であった。

20

【0196】

<実施例9>

製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液に代えて、製造例6で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた。さらに[置換基除去処理(高温熱処理)]に代えて後述の[置換基除去処理(低温熱処理)]を行った。その他は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は27nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は40%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは8.3だった。

30

【0197】

[置換基除去処理(低温熱処理)]

得られた微細繊維状セルロース分散液を、pH調整工程を設けずに液温40で45分間加熱し、ザンテート基量が0.08mmol/gとなるまで加熱を行った。

【0198】

<実施例10>

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]の後に続いて、下記の[置換基除去後スラリーの均一分散処理]を行った以外は実施例1と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は98%であった。

40

【0199】

[置換基除去後スラリーの均一分散処理]

得られた置換基除去後スラリーにイオン交換水を加え、固形分濃度が1.0質量%のスラリーとした。このスラリーはpH5.5であった。湿式微粒化装置(スギノマシン社製、スターバースト)で200MPaの圧力にて3回処理し、置換基除去微細繊維状セルロースを含む置換基除去後スラリーを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維径は4nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は98%であった。

【0200】

<実施例11>

50

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]の後に続いて、[置換基除去後スラリーの均一分散処理]を行った以外は実施例6と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は91%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

【0201】

<実施例12>

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]の後に続いて、[置換基除去後スラリーの均一分散処理]を行った以外は実施例7と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は91%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

10

【0202】

<実施例13>

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]の後に続いて、[置換基除去後スラリーの均一分散処理]を行った以外は実施例8と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は5nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は93%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは8.3だった。

20

【0203】

<実施例14>

[置換基除去後スラリーの洗浄処理]の後に続いて、[置換基除去後スラリーの均一分散処理]を行った以外は実施例9と同様にして、置換基除去後スラリー、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は91%であった。[置換基除去後スラリーの洗浄処理]を行ったスラリーについて固形分濃度を1.0質量%とした際のpHは5.5だった。

30

【0204】

<実施例15>

[置換基除去後スラリーの粉体化処理]

得られた置換基除去後スラリーを30、相対湿度15%の環境下で水分率が85質量%となるまで乾燥させた。その後、ラボミルサー(大阪ケミカル社製、LM-PLUS)を用いて20,000rpmにて粉碎処理し、置換基除去微細繊維状セルロース粉体を得た。

【0205】

[マスターバッチの調製]

エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(以下、EPDM)の架橋前原料100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶乾質量が5質量部になるように、置換基除去微細繊維状セルロース粉体を、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(JSR(株)製、EP104E)に添加し、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、3S150)を用いて予備混練した。そこへ、シリカ((株)トクヤマ製、トクシールU)、酸化亜鉛(和光純薬(株)製)、ステアリン酸(和光純薬(株)製)、硫黄(和光純薬(株)製)、加硫促進剤(サンセラ-CM(三新化学工業(株)製))を表3に示す配合となるように添加し、15分間混練することでマスターバッチを得た。

40

【0206】

【表 3】

EPDM原料(固形分)	100質量部
シリカ	70質量部
酸化亜鉛	3質量部
ステアリン酸	1.5質量部
硫黄	1.5質量部
加硫促進剤	1質量部

10

【0207】

[コンパウンドの作製]

マスターバッチを、二軸押出混練機（パーカーコーポレーション社製、HK25D(L/D 41)）により、コンパウンドを得た。得られたコンパウンドは室温で12時間以上放置した。

【0208】

[加硫工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、180、10分間圧縮成形することで厚さ2mmの架橋体ゴムシートを作製した。

【0209】

<実施例16>

実施例2で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例15と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

20

【0210】

<実施例17>

実施例6で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例15と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0211】

<実施例18>

実施例7で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例15と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

30

【0212】

<実施例19>

実施例8で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例15と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0213】

<実施例20>

[マスターバッチの調整]

シリコンゴムの架橋前原料の固形分100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶乾質量5質量部になるように実施例1で得られた置換基除去後スラリーを、シリコンゴム（信越化学工業（株）製、KE-931-U）に添加し、ラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製、3S150）を用いて予備混練した。そこへ、シリカ（（株）トクヤマ製、トクシルU）および硬化剤（信越化学工業（株）製、C-8）を、表4に示す配合となるように添加し、5分間混合することでマスターバッチを得た。

40

【0214】

【表 4】

シリコンゴム原料(固形分)	100質量部
シリカ	70質量部
硬化剤	10質量部

【0215】

[コンパウンドの作製]

マスターバッチを、二軸押出混練機（パーカーコーポレーション社製、HK25D(L/D 41)）により、コンパウンドを得た。得られたコンパウンドは室温で12時間以上放置した。

10

【0216】

[加硫工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、180、10分間圧縮成形することで厚さ2mmの架橋体ゴムシートを作製した。

【0217】

<実施例21>

実施例2で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例20と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0218】

<実施例22>

実施例6で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例20と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

20

【0219】

<実施例23>

実施例7で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例20と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0220】

<実施例24>

実施例8で得られた置換基除去後スラリーを用いた以外は実施例20と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

30

【0221】

<実施例25>

[マスターバッチの調製]

スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス(Nipol LX112、日本ゼオン株式会社製、以下SBR)の固形分100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶乾質量が5質量部になるように実施例1で得られた置換基除去後スラリーを混合し、ホモジナイザー(IKA製、T18digital ULTRA TURRAX)を用いて4000rpmで15分間攪拌分散した。この水性懸濁液を70の加熱オープン中で一晚乾燥して乾燥物を得た。この乾燥物を、オープン中で120で30分加熱し、マスターバッチを調製した。

40

【0222】

[コンパウンドの作製]

マスターバッチに、酸化亜鉛(和光純薬(株)製)、ステアリン酸(和光純薬(株)製)、硫黄(和光純薬(株)製)、加硫促進剤(サンセラ-NS-G(三新化学工業(株)製))を表5に示す配合となるように添加し、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、3S150)を用いて15分間混練することで未架橋のコンパウンドを得た。

【0223】

【表 5】

SBRラテックス(固形分)	100質量部
酸化亜鉛	6質量部
ステアリン酸	0.5質量部
硫黄	3.5質量部
加硫促進剤	0.7質量部

【0224】

[加硫工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、180、10分間プレス架橋することで厚さ2mmの架橋体ゴムシートを作製した。

【0225】

<実施例26>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例2で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例25と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0226】

<実施例27>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例6で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例25と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0227】

<実施例28>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例7で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例25と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0228】

<実施例29>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例8で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例25と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0229】

<実施例30>

[マスターバッチの調製]

アクリロニトリル-ブタジエンゴムポリマーラテックス(Nipol511A、日本ゼオン株式会社製、以下NBR)固形分100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶乾質量が5質量部になるように実施例1で得られた置換基除去後スラリーを混合し、ホモジナイザー(IKA製、T18digital ULTRA TURRAX)を用いて4000rpmで15分間攪拌分散した。この水性懸濁液を70の加熱オープン中で一晚乾燥して乾燥物を得た。この乾燥物を、オープン中で120で30分加熱し、マスターバッチを調製した。

【0230】

[コンパウンドの作製]

マスターバッチに、酸化亜鉛(和光純薬(株)製)、ステアリン酸(和光純薬(株)製)、硫黄(和光純薬(株)製)、加硫促進剤(サンセラノB(三新化学工業(株)製))を表6に示す配合となるように添加し、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、3S150)を用いて15分間混練することで未架橋のコンパウンドを得た。

【0231】

10

20

30

40

50

【表 6】

NBRラテックス(固形分)	100質量部
酸化亜鉛	6質量部
ステアリン酸	0.5質量部
硫黄	3.5質量部
加硫促進剤	0.7質量部

10

【0232】

[架橋工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、180、10分間プレス架橋することで厚さ2mmの架橋体ゴムシートを作製した。

【0233】

<実施例31>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例2で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例30と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0234】

<実施例32>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例6で得られた置換基除去後スラリーに変更した実施例30と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0235】

<実施例33>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例7で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例30と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0236】

<実施例34>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例8で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例30と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0237】

<実施例35>

実施例15と同様に、[置換基除去後スラリーの均一分散粉体化処理]を行った後、以下の方法で架橋体ゴムシートを作製した。

【0238】

[マスターバッチの調製]

ブタジエンゴム(Nipol BR1220、日本ゼオン株式会社製、以下BR)の架橋前原料の固形分100質量部に対し、置換基除去微細繊維状セルロースの絶乾質量が5質量部になるように、置換基除去微細繊維状セルロース粉体を添加し、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、3S150)を用いて混練した。そこへ、酸化亜鉛(和光純薬(株)製)、ステアリン酸(和光純薬(株)製)、硫黄(和光純薬(株)製)、加硫促進剤(サンセラーNS-G(三新化学工業(株)製))を表7に示す配合となるように添加し、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、3S150)で15分間混練することでマスターバッチを得た。

【0239】

[コンパウンドの作製]

20

30

40

50

マスターバッチに、酸化亜鉛（和光純薬（株）製）、ステアリン酸（和光純薬（株）製）、硫黄（和光純薬（株）製）、加硫促進剤（サンセラーNOB（三新化学工業（株）製））を表7に示す配合となるように添加し、ラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製、3S150）を用いて15分間混練することで未架橋のコンパウンドを得た。

【0240】

【表7】

BR原料(固形分)	100質量部
シリカ	30質量部
酸化亜鉛	3質量部
ステアリン酸	2質量部
硫黄	2質量部
加硫促進剤	1.5質量部

10

【0241】

[架橋工程]

得られたコンパウンドを金型にいれ、180、10分間プレス架橋することで厚さ2mmの架橋体ゴムシートを作製した。

【0242】

20

<実施例36>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例2で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例35と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0243】

<実施例37>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例6で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例35と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0244】

30

<実施例38>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例7で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例35と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0245】

<実施例39>

実施例1で得られた置換基除去後スラリーを実施例8で得られた置換基除去後スラリーに変更した以外は実施例35と同様の操作を行い、置換基除去微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0246】

40

<比較例1>

[微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製]において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例1に記載の[微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製]と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する[繊維幅の測定]で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は3nmであり、10nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0247】

<比較例2>

製造例3で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、比較例1と同様にし

50

て、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は3 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0248】

< 比較例3 >

製造例4で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、比較例1と同様にし、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0249】

< 比較例4 >

製造例5で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、比較例1と同様にし、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は4 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0250】

< 比較例5 >

製造例6で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、比較例1と同様にし、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は5 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0251】

< 比較例6 >

〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例15に記載の〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は3 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0252】

< 比較例7 >

〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例20に記載の〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は3 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0253】

< 比較例8 >

製造例7で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、比較例1と同様にし、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。

【0254】

< 比較例9 >

〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例1で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例25に記載の〔微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製〕と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する〔繊維幅の測定〕で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は3 nmであり、10 nm以下の繊維幅の割合は99%であった。

【0255】

10

20

30

40

50

< 比較例 1 0 >

[微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製] において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例 1 で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例 3 0 に記載の [微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製] と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する [繊維幅の測定] で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は 3 nm であり、1 0 nm 以下の繊維幅の割合は 9 9 % であった。

【 0 2 5 6 】

< 比較例 1 1 >

[微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製] において、置換基除去後スラリーに代えて、製造例 1 で得られた微細繊維状セルロース分散液を用いた以外は、実施例 3 5 に記載の [微細繊維状セルロース含有ゴム組成物の作製] と同様の操作を行い、微細繊維状セルロース含有ゴム組成物及びゴムシートを得た。後述する [繊維幅の測定] で測定した置換基除去微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は 3 nm であり、1 0 nm 以下の繊維幅の割合は 9 9 % であった。

【 0 2 5 7 】

[評価]

上記の実施例および比較例で得られたスラリー、ゴム組成物及びゴムシートについて、下記の方法で評価を行った。

【 0 2 5 8 】

[リンオキソ酸基量の測定]

リンオキソ酸基量 (リン酸基もしくは亜リン酸基量) の測定においては、まず、対象となる微細繊維状セルロースにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 0 . 2 質量 % のスラリーを調製した。得られたスラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で 1 / 1 0 の強酸性イオン交換樹脂 (アンパージェット 1 0 2 4 ; オルガノ株式会社、コンディショニング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き 9 0 μ m のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0 . 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を、5 秒に 1 0 μ L ずつ加えながら、スラリーが示す pH の値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の 1 5 分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定した pH をプロットした曲線において、増分 (pH のアルカリ滴下量に対する微分値) が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第 1 終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第 2 終点と呼ぶ (図 1) 。滴定開始から第 1 終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第 1 解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第 2 終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第 1 終点までに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) で除した値をリンオキソ酸基量 (mmol / g) とした。

【 0 2 5 9 】

[スルホン基量の測定]

スルホン基量は、次のように測定した。微細繊維状セルロースを冷凍庫で凍結させた後、凍結乾燥機 (ラブコンコ社製 Free Zone) で 3 日間乾燥させた。得られた凍結乾燥物をハンドミキサー (大阪ケミカル製、ラボミルサー PLUS) を用い、回転数 2 0 , 0 0 0 rpm で 6 0 秒、粉碎処理を行って粉末状にした。凍結乾燥及び粉碎処理後の試料を密閉容器中で硝酸を用いて加圧加熱分解した。その後、適宜希釈して ICP - OES で硫黄量を測定した。供試した微細繊維状セルロースの絶乾質量で割り返して算出した値をスルホン基量 (単位 : mmol / g) とした。

10

20

30

40

50

【0260】

[カルボキシ基量の測定]

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が0.2質量%となるように希釈して作製した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット1024；オルガノ株式会社、コンディショニング済）を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90μmのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を30秒に1回、50μL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ことにより行った。カルボキシ基量（mmol/g）は、計測結果のうち図2に示す第1領域に相当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）で除して算出した。

【0261】

[ザンテート基量の測定]

ザンテート基量は、Breedee法により測定した。具体的には、繊維状セルロース1.5質量部（絶乾質量）に飽和塩化アンモニウム溶液を40mL添加し、ガラス棒でサンプルを潰しながらよく混合し、約15分間放置後、GFPR紙（ADVANTEC社製GS-25）でろ過して、飽和塩化アンモニウム溶液で十分に洗浄した。サンプルをGFPR紙ごと500mLのトールピーカーに入れ、0.5M水酸化ナトリウム溶液（5）を50mL添加して撹拌した。15分間放置後、溶液がピンク色になるまでフェノールフタレイン溶液を添加した後、1.5M酢酸を添加して、溶液がピンク色から無色になった点を中和点とした。中和後蒸留水を250mL添加してよく撹拌し、1.5M酢酸10mL、0.05mol/Lヨウ素溶液10mLをホールピペットを使用して添加した。この溶液を0.05mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。チオ硫酸ナトリウムの滴定量、繊維状セルロースの絶乾質量より次式からザンテート基量を算出した。

ザンテート基量（mmol/g）=（0.05×10×2-0.05×チオ硫酸ナトリウム滴定量（mL））/1000/繊維状セルロースの絶乾質量（g）

【0262】

[繊維幅の測定]

繊維状セルロースの繊維幅を下記の方法で測定した。各繊維状セルロース分散液を、セルロースの濃度が0.01質量%以上0.1質量%以下となるように水で希釈し、親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストした。これを乾燥した後、酢酸ウラニルで染色し、透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子社製、JEOL-2000EX）により観察した。その際、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、倍率を調節した。この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交差する繊維の繊維幅を目視で読み取っていった。各分散液につき3枚の重複しない観察画像を撮影し、各々2つの軸に交差する繊維の繊維幅の値を読み取った（20本以上×2×3=120本以上）。なお、このようにして得られた繊維幅から数平均繊維幅を算出した。但し、製造例7を用いた比較例8のみ、得られた分散液をセルロースの濃度が0.01質量%以上0.1質量%以下となるように水で希釈し、ガラス上へキャストして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

【0263】

[窒素量の測定]

繊維状セルロースと繊維状セルロース分散液中に含まれる遊離窒素の合計量を以下に記載の方法により測定した。各分散液を固形分濃度1質量%に調整し、ケルダール法（JIS K 0102：2016 44.1）で分解した。分解後、陽イオンクロマトグラフ

10

20

30

40

50

ィでアンモニウムイオン量 (mmol) を測定し、測定に使用したセルロース量 (g) で除して窒素含有量 (mmol/g) を算出した。

【0264】

[引張強度測定]

実施例及び比較例で得られたゴムシートについて、JIS K 6251:2017「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に従い引張試験を行い、破断応力を測定した。測定値から、下記の計算式を用いて引張強度指数を算出した。なお、コントロールゴムシートとは繊維状セルロースを配合しないで作製したゴムシートである。例えば、実施例1では、置換基除去後スラリーを用いず、天然ゴムラテックスのみを用いて[マスターバッチの調製]以降の操作を行い、作製したゴムシートがコントロールゴムシートとなる。

10

引張強度指数 = ゴムシートの破断応力 / コントロールゴムシートの破断応力 × 100

そして、得られた引張強度指数を、下記A～Eの5段階で評価した。

- A : 引張強度指数が120以上
- B : 引張強度指数が110以上120未満
- C : 引張強度指数が100以上110未満
- D : 引張強度指数が90以上100未満
- E : 引張強度指数が90未満

【0265】

[意匠性評価]

50mm×50mmの実施例及び比較例のゴムシートの塊状物の大小・多寡を、下記A～Eの5段階で評価した。

20

- A : 面積円相当径1mm以上の塊状物の個数が10個以下
- B : 面積円相当径1mm以上の塊状物の個数が11～20個
- C : 面積円相当径1mm以上の塊状物の個数が21～30個
- D : 面積円相当径1mm以上の塊状物の個数が31～40個
- E : 面積円相当径1mm以上の塊状物の個数が41個以上

【0266】

[着色評価]

JIS K 7373:2006に準拠し、Colour CUTE i (スガ試験機株式会社製)を用いて実施例及び比較例のゴムシートの黄色度を測定し、下記の式からYI変化率を算出した。なお、計算式中の基準配合のゴムシートは、実施例または比較例で用いたゴム成分から形成されるゴムシートであって、微細繊維状セルロースを含まないコントロールゴムシートである(例えば、実施例または比較例で天然ゴムラテックスを用いた場合、コントロールゴムシートは、表2の配合の天然ゴムを含むゴムシートである)。得られたYI変化率を、下記A～Eの4段階で評価した。

30

YI変化率(%) = (ゴムシートの黄色度 - コントロールゴムシートの黄色度) / 基準配合のゴムシートの黄色度 × 100

- A : YI変化率80%未満
- B : YI変化率80%以上160%未満
- C : YI変化率160%以上240%未満
- D : YI変化率240%以上320%未満
- E : YI変化率320%以上

40

【0267】

【 表 8 】

	繊維状セルローズ						繊維幅が 10nm以下 の割合[%]	ゴム成分	評価		
	製造例	置換基	窒素量 [mmol/g]	置換基量 [mmol/g]	数平均繊維幅 [nm]	繊維幅が 10nm以下 の割合[%]			引張強度 指数	意匠性 評価	着色 評価
実施例 1	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	天然ゴム	A	B	A	
実施例 2	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	天然ゴム	A	B	B	
実施例 3	製造例1	リン酸基	0.09	0.21	25	43	天然ゴム	A	B	A	
実施例 4	製造例1	リン酸基	0.09	0.40	22	48	天然ゴム	A	B	B	
実施例 5	製造例2	リン酸基	0.01	0.08	26	42	天然ゴム	A	B	A	
実施例 6	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	天然ゴム	B	B	B	
実施例 7	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	天然ゴム	B	B	B	
実施例 8	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	天然ゴム	B	B	B	
実施例 9	製造例6	ザンテート基	0.00	0.08	27	40	天然ゴム	C	C	C	
実施例 1 0	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	4	98	天然ゴム	B	A	A	
実施例 1 1	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	4	91	天然ゴム	B	A	B	
実施例 1 2	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	4	91	天然ゴム	B	B	B	
実施例 1 3	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	5	93	天然ゴム	B	B	B	
実施例 1 4	製造例6	ザンテート基	0.00	0.08	4	91	天然ゴム	C	C	C	

【 0 2 6 8 】

10

20

30

40

【 表 9 】

	繊維状セルローズ						ゴムの成分	評価		
	製造例	置換基	窒素量 [mmol/g]	置換基量 [mmol/g]	数平均繊維幅 [nm]	繊維幅が 10nm以下 の割合[%]		引張強度 指数	意匠性 評価	着色 評価
実施例 1 5	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	EPDM	A	B	A
実施例 1 6	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	EPDM	A	B	B
実施例 1 7	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	EPDM	A	B	B
実施例 1 8	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	EPDM	B	C	B
実施例 1 9	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	EPDM	B	C	B
実施例 2 0	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	シリコーンゴム	A	B	A
実施例 2 1	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	シリコーンゴム	A	B	B
実施例 2 2	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	シリコーンゴム	A	B	B
実施例 2 3	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	シリコーンゴム	B	C	B
実施例 2 4	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	シリコーンゴム	B	C	B

【 0 2 6 9 】

10

20

30

40

【表 10】

	繊維状セルローズ							ゴム成分	評価		
	製造例	置換基	窒素量 [mmol/g]	置換基量 [mmol/g]	数平均繊維幅 [nm]	繊維幅が 10nm以下 の割合[%]	引張強度 指数		意匠性 評価	着色 評価	
実施例 2 5	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	SBR	A	B	A	
実施例 2 6	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	SBR	A	B	B	
実施例 2 7	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	SBR	A	B	B	
実施例 2 8	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	SBR	B	C	B	
実施例 2 9	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	SBR	B	C	B	
実施例 3 0	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	NBR	A	B	A	
実施例 3 1	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	NBR	A	B	B	
実施例 3 2	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	NBR	A	B	B	
実施例 3 3	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	NBR	B	C	B	
実施例 3 4	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	NBR	B	C	B	

【 0 2 7 0 】

10

20

30

40

【表 1 1】

	繊維状セルローズ						ゴムの成分	評価		
	製造例	置換基	窒素量 [mmol/g]	置換基量 [mmol/g]	数平均繊維幅 [nm]	繊維幅が 10nm以下 の割合[%]		引張強度 指数	意匠性 評価	着色 評価
実施例 3 5	製造例1	リン酸基	0.09	0.08	26	42	BR	A	B	A
実施例 3 6	製造例1	リン酸基	0.09	0.05	27	41	BR	A	B	B
実施例 3 7	製造例3	亜リン酸基	0.09	0.08	28	40	BR	A	B	B
実施例 3 8	製造例4	硫酸基	0.09	0.08	29	40	BR	B	C	B
実施例 3 9	製造例5	カルボキシ基	0.00	0.24	27	41	BR	B	C	B

【 0 2 7 1 】

10

20

30

40

【表 1 2】

	繊維状セルロース						評価			
	製造例	置換基	窒素量 [mmol/g]	置換基量 [mmol/g]	数平均繊維幅 [nm]	繊維幅が 10nm以下 の割合[%]	ゴム成分	引張強度 指数	意匠性 評価	着色 評価
比較例1	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	天然ゴム	D	D	E
比較例2	製造例3	亜リン酸基	—	1.51	3	99	天然ゴム	D	D	E
比較例3	製造例4	硫酸基	—	1.12	4	99	天然ゴム	D	D	E
比較例4	製造例5	カルボキシ基	—	0.65	4	99	天然ゴム	D	D	D
比較例5	製造例6	ザンテート基	—	1.73	5	99	天然ゴム	E	E	E
比較例6	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	EPDM	D	D	E
比較例7	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	シリコーンゴム	D	D	E
比較例8	製造例7	未変性	—	0.00	150	0	天然ゴム	E	E	D
比較例9	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	SBR	D	D	E
比較例10	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	NBR	D	D	E
比較例11	製造例1	リン酸基	—	1.45	3	99	BR	D	D	E

10

20

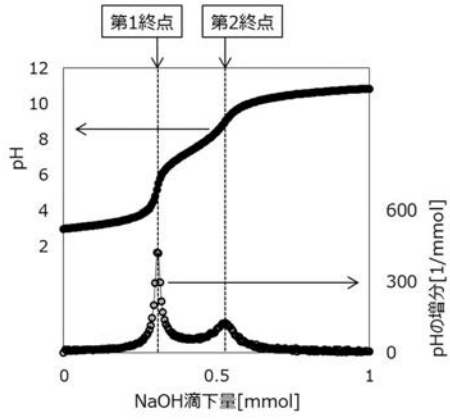
30

40

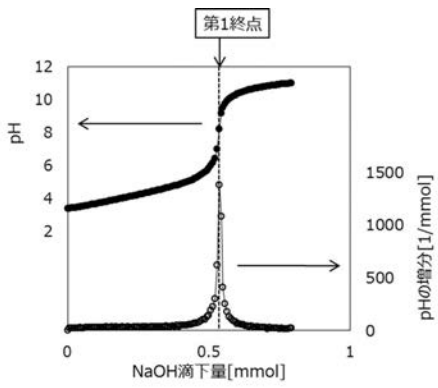
【0 2 7 2】

実施例で得られたゴム組成物から成形されるゴムシート（成形体）は、引張強度指数が高かった。また、実施例で得られたゴム組成物から成形されるゴムシート（成形体）は、意匠性に優れており、かつ着色が抑制されていた。一方で、置換基除去処理を行わない場合や、未変性の粗大繊維状セルロースを用いた場合は、得られたゴムシート（成形体）の引張強度指数や意匠性が劣っており、着色も確認された（比較例1～11）。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 8 L	1/02	(2006.01)		C 0 8 L	1/02	
C 0 8 L	83/04	(2006.01)		C 0 8 L	83/04	

Fターム(参考) 4J002 AB012 AC011 AC021 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 AC111 AC121
AC141 BB151 CP031 FA042 FB072 FB082 FD012 GG02 GL00 GN00
GQ01