

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7374372号  
(P7374372)

(45)発行日 令和5年11月6日(2023.11.6)

(24)登録日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 8 L 1/02 (2006.01) C 0 8 L 1/02  
 C 0 8 L 21/00 (2006.01) C 0 8 L 21/00  
 C 0 8 J 3/22 (2006.01) C 0 8 J 3/22 C E Q

請求項の数 27 (全39頁)

(21)出願番号	特願2023-500964(P2023-500964)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86)(22)出願日	令和4年2月21日(2022.2.21)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/007029	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87)国際公開番号	WO2022/177014	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
(87)国際公開日	令和4年8月25日(2022.8.25)	(74)代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
審査請求日	令和5年5月23日(2023.5.23)	(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
(31)優先権主張番号	特願2021-26110(P2021-26110)	(72)発明者	小澤 亮介 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(32)優先日	令和3年2月22日(2021.2.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2021-196429(P2021-196429)		
(32)優先日	令和3年12月2日(2021.12.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースナノファイバーを含む組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

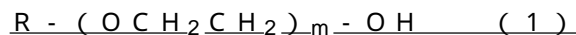
セルロースナノファイバーと、液状ゴムである第1のゴム成分と、界面活性剤とを含み、前記界面活性剤がノニオン性界面活性剤である、ゴム組成物であって、前記セルロースナノファイバーの置換度が0である、ゴム組成物。

【請求項2】

前記ノニオン性界面活性剤が、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、及びアミノ基からなる群から選択される親水基と、炭化水素基とを有する化合物である、請求項1に記載のゴム組成物。

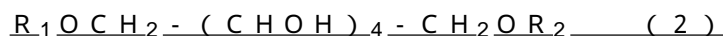
【請求項3】

セルロースナノファイバーと、液状ゴムである第1のゴム成分と、界面活性剤とを含み、前記界面活性剤がノニオン性界面活性剤である、ゴム組成物であって、前記ノニオン性界面活性剤が、下記一般式(1)：



[式中、Rは炭素数6～30の1価の脂肪族基を表し、そしてmはRの炭素数よりも小さい自然数である。]で表される化合物、及び

下記一般式(2)：



[式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々独立に、水素原子、炭素数1～30の脂肪族基、-COR<sub>3</sub>{式中、R<sub>3</sub>は、炭素数1～30の脂肪族基を表す。}、又は-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-R<sub>4</sub>{

式中、 $R_4$ は、水素原子、又は炭素数1～30の脂肪族基を表し、そして $y$ は1～30の整数である。}を表す。]で表される化合物、  
からなる群から選択される1種以上である、ゴム組成物。

【請求項4】

前記セルロースナノファイバーがイオン性基を有さない、請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項5】

前記液状ゴムの数平均分子量が、1,000～80,000である、請求項1～4のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項6】

前記液状ゴムの数平均分子量( $M_n$ )と重量平均分子量( $M_w$ )との比( $M_w/M_n$ )が、1.5～5である、請求項1～5のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項7】

前記液状ゴムの80での粘度が、1,000,000 mPa・s以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項8】

前記液状ゴムの25での粘度が、1,000,000 mPa・s以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項9】

前記液状ゴムの0での粘度が、1,000,000 mPa・s以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項10】

前記液状ゴムが、ジエン系ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴム並びにこれらの水素添加物からなる群から選択される1種以上を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項11】

前記セルロースナノファイバーを0.5質量%～10質量%含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項12】

前記セルロースナノファイバー100質量部に対して前記界面活性剤を10質量部～200質量部含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項13】

少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前記第1のゴム成分により被覆されている、請求項1～12のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載のゴム組成物で構成されている、粉体。

【請求項15】

固め嵩密度が0.01 g/cm<sup>3</sup>～0.30 g/cm<sup>3</sup>である、請求項14に記載の粉体。

【請求項16】

請求項14又は15に記載の粉体と第2のゴム成分との混練物である、マスターバッチ。

【請求項17】

請求項14又は15に記載の粉体と第2のゴム成分とを混練してマスターバッチを得る工程を含む、マスターバッチの製造方法。

【請求項18】

請求項14若しくは15に記載の粉体又は請求項16に記載のマスターバッチと、第3のゴム成分との混練物である、ゴム複合体。

【請求項19】

少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前記第1のゴム成分により被覆されている、請求項18に記載のゴム複合体。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 0】

請求項 1 4 若しくは 1 5 に記載の粉体と第 3 のゴム成分とを混練すること、又は  
請求項 1 7 に記載の方法でマスターバッチを形成し、次いで前記マスターバッチと第 3  
のゴム成分とを混練すること、  
によってゴム複合体を得る工程を含む、ゴム複合体の製造方法。

## 【請求項 2 1】

前記ゴム複合体において、少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前  
記第 1 のゴム成分により被覆されている、請求項 2 0 に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

請求項 1 8 又は 1 9 に記載のゴム複合体の硬化物である、ゴム硬化物。 10

## 【請求項 2 3】

請求項 2 0 又は 2 1 に記載の方法でゴム複合体を得る工程、及び、  
前記ゴム複合体を硬化させてゴム硬化物を得る工程、  
を含む、ゴム硬化物の製造方法。

## 【請求項 2 4】

請求項 2 2 に記載のゴム硬化物を含む、シューズアウトソール。

## 【請求項 2 5】

請求項 2 2 に記載のゴム硬化物を含む、タイヤ。

## 【請求項 2 6】

請求項 2 2 に記載のゴム硬化物を含む、防振ゴム。 20

## 【請求項 2 7】

請求項 2 2 に記載のゴム硬化物を含む、伝動ベルト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本開示の一態様は、セルロースナノファイバーを含む組成物等に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

従来、ゴム成形体においては、機械強度、柔軟性、耐摩耗性、加工性等の種々の特性を  
高度にバランスさせることが求められており、例えば、弾性率、硬度、耐摩耗性等を向上  
させる目的で、ゴム成形体中にフィラーを含有させることが一般的に行われている。この  
ようなフィラーを含むゴム成形体が所望の特性を発揮するためには、フィラーがゴム中に  
良好に分散していることが重要である。 30

## 【0 0 0 3】

例えば特許文献 1 には、機械的特性を向上させることを目的として、変性ジエン系ゴム  
を含むジエン系ゴムに酸化セルロースナノファイバーを配合することを特徴とするタイヤ  
用ゴム組成物が記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0 0 0 4】 40

【文献】特開 2 0 1 9 - 1 4 7 8 7 7 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0 0 0 5】

近年、環境問題への意識の高まりから、ゴム成形体に含有させるフィラーとして、低比  
重且つ再生可能な材料であるセルロースの利用が種々模索されている。中でも、セルロー  
スナノファイバーは、各種ポリマーと組合せてポリマー成形体を構成した際の当該ポリマ  
ー成形体に与える使用量当たりの補強効果が良好であることから、ポリマー成形体用のフ  
ィラーとして極めて有望である。このようなセルロースナノファイバーをゴム成形体に利  
用できれば、低比重で且つ各種物性に優れることで、多様な用途に利用でき、輸送コスト 50

及び廃棄コストの点でも有利であるゴム成形体を提供できる。しかしながら、セルロースナノファイバーは、セルロース中の水酸基の寄与によって本質的に親水性であることから、一般に疎水性が高い材料であるゴムとの混和は困難である。特許文献1には、フィラーである酸化セルロースナノファイバーを、変性ジエン系ゴムを含むジエン系ゴム中に分散させたタイヤ用ゴム組成物が記載されている。しかしこの技術は、変性ジエン系ゴムが酸化セルロースナノファイバーのジエン系ゴムに対する親和性を向上させることによって、分散性を改良する技術である。イオン性基を有さないセルロースナノファイバーであってもゴム中にセルロースナノファイバーが良好に分散してなるゴム成形体は未だ提供されていない。

【0006】

本発明の一態様は、上記の課題を解決し、セルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散しており弾性率、耐摩耗性等に優れる成形体の形成を可能にする、ゴム組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、以下の態様を包含する。

[1] セルロースナノファイバーと、液状ゴムである第1のゴム成分と、界面活性剤とを含む、ゴム組成物。

[2] 前記セルロースナノファイバーがイオン性基を有さない、上記態様1に記載のゴム組成物。

[3] 前記液状ゴムの数平均分子量が、1,000~80,000である、上記態様1又は2に記載のゴム組成物。

[4] 前記液状ゴムの数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)との比(Mw/Mn)が、1.5~5である、上記態様1~3のいずれかに記載のゴム組成物。

[5] 前記液状ゴムの80での粘度が、1,000,000mPa・s以下である、上記態様1~4のいずれかに記載のゴム組成物。

[6] 前記液状ゴムの25での粘度が、1,000,000mPa・s以下である、上記態様1~5のいずれかに記載のゴム組成物。

[7] 前記液状ゴムの0での粘度が、1,000,000mPa・s以下である、上記態様1~6のいずれかに記載のゴム組成物。

[8] 前記液状ゴムが、ジエン系ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴム並びにこれらの水素添加物からなる群から選択される1種以上を含む、上記態様1~7のいずれかに記載のゴム組成物。

[9] 前記セルロースナノファイバーの置換度が0である、上記態様1~8のいずれかに記載のゴム組成物。

[10] 前記セルロースナノファイバーを0.5質量%~10質量%含む、上記態様1~9のいずれかに記載のゴム組成物。

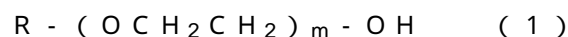
[11] 前記セルロースナノファイバー100質量部に対して前記界面活性剤を10質量部~200質量部含む、上記態様1~10のいずれかに記載のゴム組成物。

[12] 前記界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤である、上記態様1~11のいずれかに記載のゴム組成物。

[13] 界面活性剤がノニオン性界面活性剤である、上記態様12に記載のゴム組成物。

[14] 前記ノニオン性界面活性剤が、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、及びアミノ基からなる群から選択される親水基と、炭化水素基とを有する化合物である、上記態様13に記載のゴム組成物。

[15] 前記ノニオン性界面活性剤が、下記一般式(1)：



[式中、Rは炭素数6~30の1価の脂肪族基を表し、そしてmはRの炭素数よりも小さい自然数である。]で表される化合物、及び

下記一般式(2)：

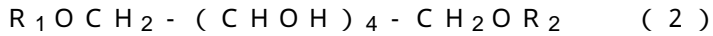
10

20

30

40

50



[式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～30の脂肪族基、 $-COR_3$ {式中、 $R_3$ は、炭素数1～30の脂肪族基を表す。}、又は $-(CH_2CH_2O)_y - R_4$ {式中、 $R_4$ は、水素原子、又は炭素数1～30の脂肪族基を表し、そして $y$ は1～30の整数である。}を表す。]で表される化合物、

からなる群から選択される1種以上である、上記態様13又は14に記載のゴム組成物。

[16] 少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前記第1のゴム成分により被覆されている、上記態様1～15のいずれかに記載のゴム組成物。

[17] 上記態様1～16のいずれかに記載のゴム組成物で構成されている、粉体。

[18] 固め嵩密度が $0.01 \text{ g/cm}^3 \sim 0.30 \text{ g/cm}^3$ である、上記態様17に記載の粉体。 10

[19] 上記態様17又は18に記載の粉体と第2のゴム成分との混練物である、マスターバッチ。

[20] 上記態様17又は18に記載の粉体と第2のゴム成分とを混練してマスターバッチを得る工程を含む、マスターバッチの製造方法。

[21] 上記態様17若しくは18に記載の粉体又は上記態様19に記載のマスターバッチと、第3のゴム成分との混練物である、ゴム複合体。

[22] 少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前記第1のゴム成分により被覆されている、上記態様21に記載のゴム複合体。

[23] 上記態様17若しくは18に記載の粉体と第3のゴム成分とを混練すること、又は 20

上記態様20に記載の方法でマスターバッチを形成し、次いで前記マスターバッチと第3のゴム成分とを混練すること、

によってゴム複合体を得る工程を含む、ゴム複合体の製造方法。

[24] 前記ゴム複合体において、少なくとも前記セルロースナノファイバーの表面の一部が前記第1のゴム成分により被覆されている、上記態様23に記載の方法。

[25] 上記態様21又は22に記載のゴム複合体の硬化物である、ゴム硬化物。

[26] 上記態様23又は24に記載の方法でゴム複合体を得る工程、及び、

前記ゴム複合体を硬化させてゴム硬化物を得る工程、を含む、ゴム硬化物の製造方法。 30

[27] 上記態様25に記載のゴム硬化物を含む、シューズアウトソール。

[28] 上記態様25に記載のゴム硬化物を含む、タイヤ。

[29] 上記態様25に記載のゴム硬化物を含む、防振ゴム。

[30] 上記態様25に記載のゴム硬化物を含む、伝動ベルト。

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

本発明の一態様によれば、セルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散しており弾性率、耐摩耗性等に優れた成形体の形成を可能にする、ゴム組成物が提供され得る。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0009】

【図1】実施例10で得た粉体の断面の走査型電子顕微鏡による観察画像を示す図である。 40

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0010】

以下、本発明の例示の実施の形態(以下、「本実施形態」と略記する。)について説明するが、本発明はこれら実施形態に何ら限定されない。なお本開示の特性値は、特記がない限り、本開示の[実施例]の項に記載される方法又はこれと同等であることが当業者に理解される方法で測定される値である。

##### 【0011】

#### ゴム組成物

本開示の一態様は、セルロースナノファイバーと、界面活性剤と、液状ゴムである第1 50

のゴム成分とを含むゴム組成物を提供する。セルロースナノファイバーは、その水酸基に起因して本質的に親水性である一方、ゴムは本質的に疎水性であり、通常、セルロースナノファイバーをゴム中に均一に分散させることは困難である。例えば分散剤の使用等によってある程度の分散性向上が可能であるが、成形体の物性低下防止の観点からは、添加剤の必要性を最小限にしつつセルロースナノファイバーをゴム中に均一分散させることが望まれる。本発明者らは、このような観点で種々検討した結果、所定温度で流動性を有する特定のゴムにセルロースナノファイバーを分散させてゴム組成物を調製し、その後当該ゴム組成物を、例えばゴム用マスターバッチの形態で、ゴムと混練してゴム複合体を製造することにより、ゴム本来の期待される物性を損なわず、且つセルロースナノファイバーによる補強効果が良好に発現されたゴム硬化物が形成され得ることを見出した。本実施形態のゴム組成物によれば、セルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散しており良好な特性（特に、弾性率、硬度等）を有するゴム硬化物を形成でき、またそのようなゴム硬化物は、セルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散しており弾性率、耐摩耗性等に優れる成形体を形成できる。

10

以下、本実施形態のゴム組成物の各成分の好適例について説明する。

#### 【0012】

##### <セルロースナノファイバー>

セルロースナノファイバーの原料としては、天然セルロース及び再生セルロースを用いることができる。天然セルロースとしては、木材種（広葉樹又は針葉樹）から得られる木材パルプ、非木材種（綿、竹、麻、バガス、ケナフ、コットンリントー、サイザル、ワラ等）から得られる非木材パルプ、動物（例えばホヤ類）や藻類、微生物（例えば酢酸菌）、が産生するセルロース集合体を使用できる。再生セルロースとしては、再生セルロース繊維（ビスコース、キュプラ、テンセル等）、セルロース誘導体繊維、エレクトロスピニング法により得られた再生セルロース又はセルロース誘導体の極細糸等を使用できる。

20

#### 【0013】

セルロースナノファイバーは、一態様において、パルプ等を100以上の熱水等で処理し、ヘミセルロースを加水分解して脆弱化したのち、高圧ホモジナイザー、マイクロフリュイダイザー、ボールミル、ディスクミル、ミキサー（例えばホモミキサー）等の粉砕法により機械的に解繊した微細なセルロース繊維である。一態様において、セルロースナノファイバーは数平均繊維径1nm以上1000nm以下である。セルロースナノファイバーは後述のように化学修飾されたものであってもよいが、フィラーとしての補強効果の点では、化学修飾されていないものが好ましい。例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド（TEMPO）リン酸エステル等の化学的な酸化処理を行って解繊されたセルロースナノファイバーは、セルロースナノファイバーに導入されたイオン性基（例えばカルボキシ基）によって耐熱性が低くなる傾向があり、また解繊後の繊維径が小さくなる傾向がある。フィラーとしての補強効果の点では、解繊が機械的な解繊のみである（すなわち、酸化等の化学的な解繊処理がされていない）セルロースナノファイバーがより有利である。したがって、好ましい一態様において、セルロースナノファイバーは、イオン性基を有さない。なお本開示で、セルロースナノファイバーがイオン性基を有さないとは、電導度滴定法で測定されるイオン性基量が0.1mmol/g以下であることを意味する。

30

40

#### 【0014】

スラリーは、セルロース繊維を液体媒体中に分散させることによって調製でき、分散は、高圧ホモジナイザー、マイクロフリュイダイザー、ボールミル、ディスクミル、ミキサー（例えばホモミキサー）等を用いて行ってよく、例えば上記解繊の生成物を本開示のスラリー調製工程の生成物として得てもよい。スラリー中の液体媒体は、水に加えて、任意に1種単独又は2種以上の組合せで他の液体媒体（例えば有機溶媒）を更に含まれる。有機溶媒としては、一般的に用いられる水混和性有機溶媒、例えば：沸点が50～170のアルコール（例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等）；エーテル（

50

例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等)；カルボン酸(例えばギ酸、酢酸、乳酸等)；エステル(例えば酢酸エチル、酢酸ビニル等)；ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等)；含窒素溶媒(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル等)、等を使用できる。典型的な態様においては、スラリー中の液体媒体は実質的に水のみである。

【0015】

セルロース原料は、アルカリ可溶分、及び硫酸不溶成分(リグニン等)を含有するため、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程を経て、アルカリ可溶分及び硫酸不溶成分を減らしても良い。他方、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程はセルロースの分子鎖を切断し、重量平均分子量、及び数平均分子量を変化させてしまうため、セルロース原料の精製工程及び漂白工程は、セルロースナノファイバーの重量平均分子量、及び重量平均分子量と数平均分子量との比が適切な範囲となるようにコントロールされていることが望ましい。

10

【0016】

また、蒸解処理による脱リグニン等の精製工程及び漂白工程はセルロース分子の分子量を低下させるため、これらの工程によって、セルロースナノファイバーが低分子量化すること、及びセルロース原料が変質してアルカリ可溶分の存在比率が増加することが懸念される。アルカリ可溶分は耐熱性に劣るため、セルロース原料の精製工程及び漂白工程は、セルロース原料に含有されるアルカリ可溶分の量が一定の値以下の範囲となるようにコントロールされていることが望ましい。

20

【0017】

一態様において、セルロースナノファイバーの数平均繊維径は、セルロースナノファイバーによる物性向上効果を良好に得る観点から、好ましくは2~1000nmである。セルロースナノファイバーの数平均繊維径は、より好ましくは4nm以上、又は5nm以上、又は10nm以上、又は15nm以上、又は20nm以上であり、より好ましくは500nm以下、又は450nm以下、又は400nm以下、又は350nm以下、又は300nm以下、又は250nm以下である。

【0018】

セルロースナノファイバーの平均繊維長(L)/繊維径(D)比は、セルロースナノファイバーを含むゴム複合体の機械的特性を少量のセルロースナノファイバーで良好に向上させる観点から、好ましくは、30以上、又は50以上、又は80以上、又は100以上、又は120以上、又は150以上である。上限は特に限定されないが、取扱い性の観点から好ましくは5000以下である。

30

【0019】

本開示で、セルロースナノファイバーの繊維長、繊維径、及びL/D比は、セルロースナノファイバーの水分散液を、高剪断ホモジナイザー(例えば日本精機(株)製、商品名「エクセルオートホモジナイザーED-7」)を用い、処理条件：回転数15,000rpm×5分間で分散させた水分散体を、0.1~0.5質量%まで純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとし、走査型電子顕微鏡(SEM)又は原子間力顕微鏡(AFM)で計測して求める。具体的には、少なくとも100本のセルロースナノファイバーが観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ100本のセルロースナノファイバーの長さ(L)及び径(D)を計測し、比(L/D)を算出する。セルロースナノファイバーについて、繊維長(L)の数平均値、繊維径(D)の数平均値、及び比(L/D)の数平均値を算出する。

40

【0020】

又は、粉体、ゴム組成物、ゴム用マスターバッチ、ゴム複合体等に含まれるセルロースナノファイバーの繊維長、繊維径、及びL/D比は、これらを測定サンプルとして、上述の測定方法により測定することで確認することができる。

50

## 【 0 0 2 1 】

又は、粉体、ゴム組成物、ゴム用マスターバッチ、ゴム複合体等に含まれるセルロースナノファイバーの繊維長、繊維径、及びL/D比は、これらに含まれるポリマー成分を溶解できる有機又は無機の溶媒に当該ポリマー成分を溶解させ、セルロースナノファイバーを分離し、前記溶媒で十分に洗浄した後、溶媒を純水に置換した水分散液を調製し、セルロースナノファイバー濃度を、0.1～0.5質量%まで純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとして上述の測定方法により測定することで確認することができる。この際、測定するセルロースナノファイバーは無作為に選んだ100本以上での測定を行う。

## 【 0 0 2 2 】

セルロースナノファイバーの結晶化度は、好ましくは55%以上である。結晶化度がこの範囲にあると、セルロース自体の力学物性（強度、寸法安定性）が高いため、セルロースナノファイバーをゴムに分散した際に、ゴム複合体の強度、寸法安定性が高い傾向にある。より好ましい結晶化度の下限は、60%であり、さらにより好ましくは70%であり、最も好ましくは80%である。セルロースナノファイバーの結晶化度について上限は特に限定されず、高い方が好ましいが、生産上の観点から好ましい上限は99%である。

## 【 0 0 2 3 】

植物由来のセルロースナノファイバーのマイクロフィブリル同士の間、及びマイクロフィブリル束同士の間には、ヘミセルロース等のアルカリ可溶多糖類、及びリグニン等の酸不溶成分が存在する。ヘミセルロースはマンナン、キシラン等の糖で構成される多糖類であり、セルロースと水素結合して、マイクロフィブリル間を結びつける役割を果たしている。またリグニンは芳香環を有する化合物であり、植物の細胞壁中ではヘミセルロースと共有結合していることが知られている。セルロースナノファイバー中のリグニン等の不純物の残存量が多いと、加工時の熱により変色をきたすことがあるため、押出加工時及び成形加工時のゴム複合体の変色を抑制する観点からも、セルロースナノファイバーの結晶化度は上述の範囲内にすることが望ましい。

## 【 0 0 2 4 】

ここでいう結晶化度は、セルロースがセルロースI型結晶（天然セルロース由来）である場合には、サンプルを広角X線回折により測定した際の回折パターン（ $2\theta$ が $10\sim 30$ ）からSegal法により、以下の式で求められる。

結晶化度（%） =  $\left( \left[ \frac{I_{2\theta = 22.5^\circ}}{I_{2\theta = 18^\circ}} \right] - \left[ \frac{I_{2\theta = 22.5^\circ}}{I_{2\theta = 20^\circ}} \right] \right) \times 100$

## 【 0 0 2 5 】

また結晶化度は、セルロースがセルロースII型結晶（再生セルロース由来）である場合には、広角X線回折において、セルロースII型結晶の（110）面ピークに帰属される $2\theta = 12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 $h_0$ とこの面間隔におけるベースラインからのピーク強度 $h_1$ とから、下記式によって求められる。

結晶化度（%） =  $\frac{h_1}{h_0} \times 100$

## 【 0 0 2 6 】

セルロースの結晶形としては、I型、II型、III型、IV型などが知られており、その中でも特にI型及びII型は汎用されており、III型、IV型は実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。本開示のセルロースナノファイバーとしては、構造上の可動性が比較的高く、当該セルロースナノファイバーをゴムに分散させることにより、線膨張係数がより低く、引っ張り、曲げ変形時の強度及び伸びがより優れた成形体得られることから、セルロースI型結晶又はセルロースII型結晶を含有するセルロースナノファイバーが好ましく、セルロースI型結晶を含有し、かつ結晶化度が55%以上のセルロースナノファイバーがより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

また、セルロースナノファイバーの重合度は、好ましくは100以上、より好ましくは

10

20

30

40

50



150以上、より好ましくは200以上、より好ましくは300以上、より好ましくは400以上、より好ましくは450以上であり、好ましくは3500以下、より好ましくは3300以下、より好ましくは3200以下、より好ましくは3100以下、より好ましくは3000以下である。

#### 【0028】

加工性と機械的特性発現との観点から、セルロースナノファイバーの重合度を上述の範囲内とすることが望ましい。加工性の観点から、重合度は高すぎない方が好ましく、機械的特性発現の観点からは低すぎないことが望まれる。

#### 【0029】

セルロースナノファイバーの重合度は、「第十五改正日本薬局方解説書（廣川書店発行）」の確認試験（3）に記載の銅エチレンジアミン溶液による還元比粘度法に従って測定される平均重合度を意味する。

10

#### 【0030】

一態様において、セルロースナノファイバーの重量平均分子量（ $M_w$ ）は100000以上であり、より好ましくは200000以上である。重量平均分子量と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）は6以下であり、好ましくは5.4以下である。重量平均分子量が大きいほどセルロース分子の末端基の数は少ないことを意味する。また、重量平均分子量と数平均分子量との比（ $M_w/M_n$ ）は分子量分布の幅を表すものであることから、 $M_w/M_n$ が小さいほどセルロース分子の末端の数は少ないことを意味する。セルロース分子の末端は熱分解の起点となるため、セルロースナノファイバーのセルロース分子の重量平均分子量が大きいだけでなく、重量平均分子量が大きいと同時に分子量分布の幅が狭い場合に、特に高耐熱性のセルロースナノファイバー、及びセルロースナノファイバーとゴムとを含むゴム組成物が得られる。セルロースナノファイバーの重量平均分子量（ $M_w$ ）は、セルロース原料の入手容易性の観点から、例えば600000以下、又は500000以下であってよい。重量平均分子量と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）はセルロースナノファイバーの製造容易性の観点から、例えば1.5以上、又は2以上であってよい。 $M_w$ は、目的に応じた $M_w$ を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。 $M_w/M_n$ もまた、目的に応じた $M_w/M_n$ を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。セルロース原料の $M_w$ 及び $M_w/M_n$ の各々は一態様において上記範囲内であってもよい。 $M_w$ の制御、及び $M_w/M_n$ の制御の両者において、上記物理的処理としては、マイクロフリユイダイザー、ボールミル、ディスクミル等の乾式粉碎若しくは湿式粉碎、播潰機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波装置等による衝撃、剪断、ずり、摩擦等の機械的な力を加える物理的処理を例示でき、上記化学的処理としては、蒸解、漂白、酸処理、再生セルロース化等を例示できる。

20

30

#### 【0031】

ここでいうセルロースナノファイバーの重量平均分子量及び数平均分子量とは、セルロースナノファイバーを塩化リチウムが添加されたN,N-ジメチルアセトアミドに溶解させたうえで、N,N-ジメチルアセトアミドを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィによって求めた値である。

40

#### 【0032】

セルロースナノファイバーの重合度（すなわち平均重合度）又は分子量を制御する方法としては、加水分解処理等が挙げられる。加水分解処理によって、セルロースナノファイバー内部の非晶質セルロースの解重合が進み、平均重合度が小さくなる。また同時に、加水分解処理により、上述の非晶質セルロースに加え、ヘミセルロースやリグニン等の不純物も取り除かれるため、繊維質内部が多孔質化する。

#### 【0033】

加水分解の方法は、特に制限されないが、酸加水分解、アルカリ加水分解、熱水分解、

50

スチームエクスプロージョン、マイクロ波分解等が挙げられる。これらの方法は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。酸加水分解の方法では、例えば、繊維性植物からパルプとして得たセルロースをセルロース原料とし、これを水系媒体に分散させた状態で、プロトン酸、カルボン酸、ルイス酸、ヘテロポリ酸等を適量加え、攪拌しながら加温することにより、容易に平均重合度を制御できる。この際の温度、圧力、時間等の反応条件は、セルロース種、セルロース濃度、酸種、酸濃度等により異なるが、目的とする平均重合度が達成されるよう適宜調製されるものである。例えば、2質量%以下の鉍酸水溶液を使用し、100以上、加圧下で、10分間以上セルロースナノファイバーを処理するという条件が挙げられる。この条件のとき、酸等の触媒成分がセルロースナノファイバー内部まで浸透し、加水分解が促進され、使用する触媒分量が少なくなり、その後の精製も容易になる。なお、加水分解時のセルロース原料の分散液は、水の他、本発明の効果を損なわない範囲において有機溶媒を少量含んでいてもよい。

10

## 【0034】

セルロースナノファイバーが含む得るアルカリ可溶多糖類は、ヘミセルロースのほか、セルロース及びセルロースも包含する。アルカリ可溶多糖類とは、植物（例えば木材）を溶媒抽出及び塩素処理して得られるホロセルロースのうちのアルカリ可溶部として得られる成分（すなわちホロセルロースからセルロースを除いた成分）として当業者に理解される。アルカリ可溶多糖類は、水酸基を含む多糖であり耐熱性が悪く、熱がかかった場合に分解すること、熱エージング時に黄変を引き起こすこと、セルロースナノファイバーの強度低下の原因になること等の不都合を招来し得ることから、セルロースナノファイバー中のアルカリ可溶多糖類含有量は少ない方が好ましい。

20

## 【0035】

一態様において、セルロースナノファイバー中のアルカリ可溶多糖類平均含有率は、セルロースナノファイバーの良好な分散性を得る観点から、セルロースナノファイバー100質量%に対して、好ましくは、20質量%以下、又は18質量%以下、又は15質量%以下、又は12質量%以下である。上記含有率は、セルロースナノファイバーの製造容易性の観点から、1質量%以上、又は2質量%以上、又は3質量%以上であってもよい。

## 【0036】

アルカリ可溶多糖類平均含有率は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載の手法より求めることができ、ホロセルロース含有率（Wis e法）からセルロース含有率を差し引くことで求められる。なおこの方法は当業界においてヘミセルロース量の測定方法として理解されている。1つのサンプルにつき3回アルカリ可溶多糖類含有率を算出し、算出したアルカリ可溶多糖類含有率の数平均をアルカリ可溶多糖類平均含有率とする。

30

## 【0037】

一態様において、セルロースナノファイバー中の酸不溶成分平均含有率は、セルロースナノファイバーの耐熱性低下及びそれに伴う変色を回避する観点から、セルロースナノファイバー100質量%に対して、好ましくは、10質量%以下、又は5質量%以下、又は3質量%以下である。上記含有率は、セルロースナノファイバーの製造容易性の観点から、0.1質量%以上、又は0.2質量%以上、又は0.3質量%以上であってもよい。

40

## 【0038】

酸不溶成分平均含有率は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載のクラソン法を用いた酸不溶成分の定量として行う。なおこの方法は当業界においてリグニン量の測定方法として理解されている。硫酸溶液中でサンプルを攪拌してセルロース及びヘミセルロース等を溶解させた後、ガラスファイバーろ紙で濾過し、得られた残渣が酸不溶成分に該当する。この酸不溶成分重量より酸不溶成分含有率を算出し、そして、3サンプルについて算出した酸不溶成分含有率の数平均を酸不溶成分平均含有率とする。

## 【0039】

セルロースナノファイバーの熱分解開始温度（ $T_D$ ）は、車載用途等で望まれる耐熱性

50

及び機械強度を発揮できるという観点から、一態様において270以上であり、好ましくは275以上、より好ましくは280以上、さらに好ましくは285以上である。熱分解開始温度は高いほど好ましいが、セルロースナノファイバーの製造容易性の観点から、例えば、320以下、又は300以下であってもよい。

【0040】

本開示で、 $T_D$ とは、熱重量(TG)分析における、横軸が温度、縦軸が重量残存率%のグラフから求めた値である。セルロースナノファイバーの150(水分がほぼ除去された状態)での重量(重量減少量0wt%)を起点としてさらに昇温を続け、1wt%重量減少時の温度( $T_{1\%}$ )と2wt%重量減少時の温度( $T_{2\%}$ )とを通る直線を得る。この直線と、重量減少量0wt%の起点を通る水平線(ベースライン)とが交わる点の温度を $T_D$ と定義する。

10

【0041】

1%重量減少温度( $T_{1\%}$ )は、上記 $T_D$ の手法で昇温を続けた際の、150の重量を起点とした1重量%重量減少時の温度である。

【0042】

セルロースナノファイバーの250重量減少率( $T_{250}$ )は、TG分析において、セルロースナノファイバーを250、窒素フロー下で2時間保持した時の重量減少率である。

【0043】

(化学修飾)

セルロースナノファイバーは、化学修飾されたセルロースナノファイバーであってよい。セルロースナノファイバーは、例えば原料パルプ又はリンターの段階、解繊処理中、又は解繊処理後に予め化学修飾されたものであっても良いし、スラリー調製工程中又はその後、或いは乾燥(造粒)工程中又はその後化学修飾されてもよい。

20

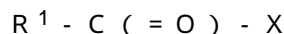
【0044】

セルロースナノファイバーの修飾化剤としては、セルロースの水酸基と反応する化合物を使用でき、エステル化剤、エーテル化剤、及びシリル化剤が挙げられる。一方、カルボン酸、リン酸エステルといった、極性基を有する修飾化剤は、セルロースナノファイバーにイオン性基(例えばカルボキシ基)が導入されることで耐熱性を低下させる傾向があり、また解繊後の繊維径を小さくする傾向があることから、フィラーとしての補強効果の観点からは、用いないことが好ましい。好ましい態様において、化学修飾は、エステル化剤を用いたアシル化であり、特に好ましくはアセチル化である。エステル化剤としては、酸ハロゲン化物、酸無水物、及びカルボン酸ビニルエステル、カルボン酸が好ましい。

30

【0045】

酸ハロゲン化物は、下記式で表される化合物からなる群より選択された少なくとも1種であってよい。



(式中、 $R^1$ は炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、炭素数3~24のシクロアルキル基、又は炭素数6~24のアリール基を表し、XはCl、Br又はIである。)

40

酸ハロゲン化物の具体例としては、塩化アセチル、臭化アセチル、ヨウ化アセチル、塩化プロピオニル、臭化プロピオニル、ヨウ化プロピオニル、塩化ブチリル、臭化ブチリル、ヨウ化ブチリル、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、ヨウ化ベンゾイル等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、酸塩化物は反応性と取り扱い性の点から好適に採用できる。尚、酸ハロゲン化物の反応においては、触媒として働くと同時に副生物である酸性物質を中和する目的で、アルカリ性化合物を1種又は2種以上添加してもよい。アルカリ性化合物としては、具体的には：トリエチルアミン、トリメチルアミン等の3級アミン化合物；及びピリジン、ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物；が挙げられるが、これに限定されない。

【0046】

50

酸無水物としては、任意の適切な酸無水物類を用いることができる。例えば、  
酢酸、プロピオン酸、(イソ)酪酸、吉草酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸の無水物；  
(メタ)アクリル酸、オレイン酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸の無水物；  
シクロヘキサンカルボン酸、テトラヒドロ安息香酸等の脂環族モノカルボン酸の無水物；  
安息香酸、4-メチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸の無水物；

二塩基カルボン酸無水物として、例えば、コハク酸、アジピン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸の無水物；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物；無水1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の脂環族ジカルボン酸無水物；及び、無水フタル酸、無水ナフタル酸等の芳香族ジカルボン酸無水物等；

10

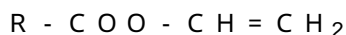
3塩基以上の多塩基カルボン酸無水物類として、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の(無水)ポリカルボン酸等が挙げられる。

尚、酸無水物の反応においては、触媒として、硫酸、塩酸、燐酸等の酸性化合物、又はルイス酸、(例えば、 $M Y_n$ で表されるルイス酸化合物であって、 $M$ は $B$ 、 $As$ 、 $Ge$ 等の半金属元素、又は $Al$ 、 $Bi$ 、 $In$ 等の卑金属元素、又は $Ti$ 、 $Zn$ 、 $Cu$ 等の遷移金属元素、又はランタノイド元素を表し、 $n$ は $M$ の原子価に相当する整数であり、2又は3を表し、 $Y$ はハロゲン原子、 $OAc$ 、 $OCOCF_3$ 、 $ClO_4$ 、 $SbF_6$ 、 $PF_6$ 又は $OSO_2CF_3$ ( $OTf$ )を表す。)、又はトリエチルアミン、ピリジン等のアルカリ性化合物を1種又は2種以上添加してもよい。

#### 【0047】

20

カルボン酸ビニルエステルとしては、下記式：



{式中、 $R$ は、炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、炭素数3~16のシクロアルキル基、又は炭素数6~24のアリール基のいずれかである。}で表されるカルボン酸ビニルエステルが好ましい。カルボン酸ビニルエステルは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニルアジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、オクチル酸ビニル、安息香酸ビニル、及び桂皮酸ビニルからなる群より選択された少なくとも1種であることがより好ましい。カルボン酸ビニルエステルによるエステル化反応のとき、触媒として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、1~3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドからなる群より選ばれる1種又は2種以上を添加しても良い。

30

#### 【0048】

アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

40

#### 【0049】

1~3級アミンとは、1級アミン、2級アミン、及び3級アミンのことであり、具体例としては、エチレンジアミン、ジエチルアミン、プロリン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、 $N, N$ -ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

#### 【0050】

50

イミダゾール及びその誘導体としては、1 - メチルイミダゾール、3 - アミノプロピルイミダゾール、カルボニルジイミダゾール等が挙げられる。

【0051】

ピリジン及びその誘導体としては、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、ピコリン等が挙げられる。

【0052】

アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム - t - ブトキシド等が挙げられる。

【0053】

カルボン酸としては、下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。



(式中、Rは、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数3～16のシクロアルキル基、又は炭素数6～16のアリール基を表す。)

【0054】

カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、シクロヘキサンカルボン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、メタクリル酸、クロトン酸、オクチル酸、安息香酸、及び桂皮酸からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0055】

これらカルボン酸の中でも、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸からなる群から選択される少なくとも一種、特に酢酸が、反応効率の観点から好ましい。

尚、カルボン酸の反応においては、触媒として、硫酸、塩酸、燐酸等の酸性化合物、又はルイス酸、(例えば、MY<sub>n</sub>で表されるルイス酸化合物であって、MはB、As、Ge等の半金属元素、又はAl、Bi、In等の卑金属元素、又はTi、Zn、Cu等の遷移金属元素、又はランタノイド元素を表し、nはMの原子価に相当する整数であり、2又は3を表し、Yはハロゲン原子、OAc、OCOCF<sub>3</sub>、ClO<sub>4</sub>、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>又はOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(OTf)を表す。)、又はトリエチルアミン、ピリジン等のアルカリ性化合物を1種又は2種以上添加してもよい。

【0056】

これらエステル化反応剤の中でも、特に、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、及び酢酸からなる群から選択された少なくとも一種、中でも無水酢酸及び酢酸ビニルが、反応効率の観点から好ましい。

【0057】

セルロースナノファイバーが化学修飾(例えばアシル化等の疎水化によって)されている場合、セルロースナノファイバーのゴム中での分散性は良好である傾向があるが、本開示のセルロースナノファイバーは、非置換又は低置換度であってもゴム中で良好な分散性を示すことができる。

【0058】

一態様において、セルロースナノファイバーの置換度は0(すなわち非置換)である。

又は、一態様において、熱分解開始温度が高い化学修飾セルロースナノファイバーを得る観点から、セルロースナノファイバーのアシル置換度(DS)は、0超、又は0.1以上、又は0.2以上、又は0.25以上、又は0.3以上、又は0.5以上であってよい。また、エステル化セルロースナノファイバー中に未修飾のセルロース骨格が残存していることにより、セルロース由来の高い引張強度及び寸法安定性と化学修飾由来の高い熱分解開始温度を兼ね備えたエステル化セルロースナノファイバーを得ることができる点で、セルロースナノファイバーのアシル置換度(DS)は、1.2以下、又は1.0以下、又は0.8以下、又は0.7以下、又は0.6以下、又は0.5以下であってよい。

【0059】

化学修飾セルロースナノファイバーの修飾基がアシル基の場合、アシル置換度(DS)

10

20

30

40

50

は、エステル化セルロースナノファイバーの減衰全反射型（ATR）赤外吸収スペクトルから、アシル基由来のピークとセルロース骨格由来のピークとのピーク強度比に基づいて算出することができる。アシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピークは $1730\text{ cm}^{-1}$ に出現し、セルロース骨格鎖に基づくC-Oの吸収バンドのピークは $1030\text{ cm}^{-1}$ に出現する。エステル化セルロースナノファイバーのDSは、後述するエステル化セルロースナノファイバーの固体NMR測定から得られるDSと、セルロース骨格鎖C-Oの吸収バンドのピーク強度に対するアシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピーク強度の比率で定義される修飾化率（IRインデックス1030）との相関グラフを作製し、相関グラフから算出された検量線

置換度DS =  $4.13 \times \text{IRインデックス}(1030)$

を使用することで求めることができる。

#### 【0060】

ゴム組成物中のセルロースナノファイバーの含有率は、セルロースナノファイバーによる良好な補強効果を得る観点から、好ましくは0.5質量%以上、又は1質量%以上、又は3質量%以上であり、良好なゴム弾性を有するゴム成形体を得る観点から、好ましくは、80質量%以下、又は60質量%以下、又は33質量%以下、又は30質量%以下、又は20質量%以下、又は10質量%以下である。

#### 【0061】

<第1のゴム成分（液状ゴム）>

本開示で、液状ゴムとは、23において流動性を有しており、且つ架橋（より具体的には加硫）及び/又は鎖延長によってゴム弾性体を形成する物質を意味する。すなわち液状ゴムは一態様において未硬化物である。また流動性を有しているとは、一態様において、シクロヘキサンの溶解させた液状ゴムの23にて胴径21mm×全長50mmのバイアル瓶に入れた後乾燥させることによって、液状ゴスを当該バイアル瓶内に高さ1mmまで充填して密閉し、当該バイアル瓶を上下逆にした状態で24時間静置したときに高さ方向に0.1mm以上の物質の移動が確認できることを意味する。液状ゴムは、一般的なゴムの単量体組成を有してよく、取り扱いの容易性、及び良好なセルロースナノファイバーの分散性が得られる観点から、比較的分子量であることが好ましい。液状ゴムは、一態様において、数平均分子量（Mn）が80,000以下であることによって液体形状を呈する。なお、本開示で、ゴム成分の分子量及び分子量分布は、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラム3本を連結して用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィを使用してクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して検量線により計算して得られる値である。なお溶媒としてはテトラヒドロフランを使用する。

#### 【0062】

ゴム組成物を硬化させてゴム硬化物とする場合、ゴム硬化物の力学物性を向上させる観点から、液状ゴムは硬化時に加硫されることが望ましい。

#### 【0063】

液状ゴムの数平均分子量（Mn）は、貯蔵弾性率、及びゴム複合体中のマトリクス成分への分散性等に優れるゴム組成物を得る観点から、好ましくは、1,000以上、又は1,500以上、又は2,000以上であり、セルロースナノファイバーを液状ゴム中に良好に分散させるのに適した高い流動性を有する点、及び、液状ゴムが硬化後に硬くなり過ぎず良好なゴム弾性を有する点で、好ましくは、80,000以下、又は50,000以下、又は40,000以下、又は30,000以下、又は10,000以下である。

#### 【0064】

液状ゴムの重量平均分子量（Mw）は、貯蔵弾性率、及びゴム複合体中のマトリクス成分への分散性等に優れるゴム組成物を得る観点から、好ましくは、1,000以上、又は2,000以上、又は4,000以上であり、セルロースナノファイバーを液状ゴム中に良好に分散させるのに適した高い流動性を有する点、及び、液状ゴムが硬化後に硬くなり過ぎず良好なゴム弾性を有する点で、好ましくは、240,000以下、又は150,000以下、又は30,000以下である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

液状ゴムの数平均分子量 ( $M_n$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_w / M_n$ ) は、分子量がある程度ばらついていることによってゴム成形体の複数の特性の高度な両立 (一態様において、ゴム成形体の貯蔵弾性率とゴム弾性との高度の両立) が可能である点で、好ましくは、1.5 以上、又は 1.8 以上、又は 2.0 以上であり、分子量のばらつきが過度に大きくなくゴム成形体の所望の物性が安定して得られる点で、好ましくは、1.0 以下、又は 8 以下、又は 5 以下である。

## 【 0 0 6 6 】

液状ゴムは、共役ジエン系重合体若しくは非共役ジエン系重合体又はこれらの水素添加物であってよい。上記の重合体又はその水素添加物はオリゴマーであってよい。一態様において、液状ゴムは、両末端に反応性基 (例えば、水酸基、カルボキシ基、イソシアナト基、チオ基、アミノ基及びハロ基からなる群から選択される 1 種以上) を有してよく、したがって 2 官能性であってよい。これら反応性基は液状ゴムの架橋及び / 又は鎖延長に寄与する。

10

## 【 0 0 6 7 】

## [ 共役ジエン系重合体 ]

共役ジエン系重合体は、単独重合体であってよく、又は、2 種以上の共役ジエン単量体の共重合体若しくは共役ジエン単量体と他の単量体との共重合体であってよい。共重合体はランダム、ブロックいずれでもよい。

## 【 0 0 6 8 】

共役ジエン単量体としては、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘプタジエン、及び 1, 3 - ヘキサジエンが挙げられ、これらを 1 種単独又は 2 種以上の組合せで用いてよい。

20

## 【 0 0 6 9 】

一態様において、共役ジエン系重合体は、上記の共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体である。

芳香族ビニル単量体としては、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、スチレン、*m* 又は *p* - メチルスチレン、*o* - メチルスチレン、エチルスチレン、*p* - *tert* - ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、及びジビニルベンゼンが挙げられ、これらを 1 種単独又は 2 種以上の組合せで用いてよい。ゴム複合体の成形加工性、及び成形体の耐衝撃性の観点からは、スチレンが好ましい。

30

## 【 0 0 7 0 】

ランダム共重合体としては、ブタジエン - イソプレンランダム共重合体、ブタジエン - スチレンランダム共重合体、イソプレン - スチレンランダム共重合体、及びブタジエン - イソプレン - スチレンランダム共重合体が挙げられる。共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、及び組成分布に勾配があるテーパー (勾配) ランダム共重合体が挙げられる。共役ジエン系重合体の結合様式、すなわち 1, 4 - 結合、1, 2 - 結合等の組成は、分子間で均一又は異なっていてよい。

40

## 【 0 0 7 1 】

ブロック共重合体は、2 つ以上のブロックからなる共重合体であってよい。例えば、芳香族ビニル単量体のブロック A と、共役ジエン単量体のブロック及び / 又は芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体のブロックであるブロック B とが、A - B、A - B - A、A - B - A - B 等の構造を構成しているブロック共重合体であってよい。なお各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はなく、例えば、ブロック B が芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体である場合、ブロック B 中の芳香族ビニル単量体は均一又はテーパー状に分布してよい。また、ブロック B に、芳香族ビニル単量体が均一に分布している部分及び / 又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数存在してもよい。さらに、ブロック B に、芳香族ビニル単量体含有量が異なるセグメントが複数

50

存在してもよい。共重合体中にブロック A、ブロック B がそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量及び組成は同一でも異なってもよい。

【0072】

ブロック共重合体は、結合形式、分子量、芳香族ビニル化合物種、共役ジエン化合物種、1,2-ビニル含量又は1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量との合計量、芳香族ビニル化合物成分含有量、水素添加率等のうち1つ以上が互いに異なる2種以上の混合物でもよい。

【0073】

共役ジエン系重合体における共役ジエン結合単位中のビニル結合量（例えばブタジエンの1,2-又は3,4-結合）は、好ましくは、10モル%以上75モル%以下、又は13モル%以上65モル%以下である。

共役ジエン結合単位中のビニル結合量（例えばブタジエンの1,2-結合量）は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法（定量モード）によって求めることができる。すなわち、 $^{13}\text{C}$ -NMRにおいて下記に現れるピーク面積を積分すれば、各構造単位のカーボン量に比例する値を得ることができ、結果として各構造単位の質量%に換算することができる。

スチレン 145 ~ 147 ppm

ビニル 110 ~ 116 ppm

ジエン（シス） 24 ~ 28 ppm

ジエン（トランス） 29 ~ 33 ppm

【0074】

共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体において、共役ジエン単量体と結合した芳香族ビニル単量体の量（本開示で、芳香族ビニル結合量ともいう。）は、共役ジエン系重合体の総質量に対して、好ましくは、5.0質量%以上70質量%以下、又は10質量%以上50質量%以下であってよい。芳香族ビニル結合量は、フェニル基の紫外線吸光度によって求めることができ、またこれに基づき共役ジエン結合量も求めることができる。

【0075】

共役ジエン系重合体の水素添加物としては、上記で例示した共役ジエン系重合体の水素添加物が挙げられ、例えば、ブタジエン単独重合体、イソプレン単独重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素添加物であってよい。

【0076】

[非共役ジエン系重合体]

非共役ジエン系重合体は、単独重合体であってよく、又は、2種以上の非共役ジエン単量体の共重合体若しくは非共役ジエン単量体と他の単量体との共重合体であってよい。共重合体はランダム、ブロックいずれでもよい。非共役ジエン系重合体としては、

エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-オレフィン共重合体等のオレフィン系重合体、

ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

【0077】

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体において、エチレン単位と共重合できるモノマーとしては：プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、エイコセン-1、イソブチレンなどの脂肪族置換ビニルモノマー；スチレン、置換スチレンなどの芳香族系ビニルモノマー；酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、グリシジルアクリル酸エステル、グリシジルメタアクリル酸エステル、ヒドロキシエチルメタアクリル酸エステルなどのエステル系ビニルモノマー；アクリルアミド、アリルアミン、ビニル-p-アミノベ

10

20

30

40

50



ンゼン、アクリロニトリルなどの窒素含有ビニルモノマー；ブタジエン、シクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、イソプレンなどのジエン、などを挙げることができる。

【0078】

好ましくはエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、更に好ましくはエチレンと炭素数3~16の $\alpha$ -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、最も好ましくはエチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン1種以上とのコポリマーである。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量は、耐衝撃性発現の観点から、10,000以上であることが好ましく、より好ましくは10,000~100,000であり、より好ましくは10,000~80,000であり、更に好ましくは20,000~60,000である。また、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量:  $M_w/M_n$ )は、流動性と耐衝撃性との両立の観点から、3以下が好ましく、さらには1.8~2.7がより好ましい。

10

【0079】

また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の好ましいエチレン単位の含有率は、加工時の取り扱い性の観点から、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体全量に対し30~95質量%である。

【0080】

これら好ましいエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、例えば、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開平5-155930号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明細書等に記載されている製造方法で製造可能である。

20

【0081】

一態様において、液状ゴムは、ジエン系ゴム(一態様において上記の共役ジエン系重合体)、シリコンゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴム並びにこれらの水素添加物からなる群から選択される1種以上を含む。

【0082】

液状ゴムの80での粘度が所定以下であることは、ゴム組成物をゴム複合体中のマトリクスゴム成分に均一に分散させる際に有利である。液状ゴムの80での粘度は、ゴム組成物をゴム複合体中のマトリクスゴム成分へ良好に分散させる点、及びセルロースナノファイバーを液状ゴムに良好に分散させる観点から、好ましくは、1,000,000 mPa·s以下、又は500,000 mPa·s以下、又は250,000 mPa·s以下、又は100,000 mPa·s以下であり、物性(特に貯蔵弾性率)に優れるゴム複合体を得る観点から、好ましくは、50 mPa·s以上、又は100 mPa·s以上、又は300 mPa·s以上である。

30

【0083】

液状ゴムの25での粘度は、セルロースナノファイバーを液状ゴムに良好に分散させる観点から、好ましくは、1,000,000 mPa·s以下、又は500,000 mPa·s以下、又は200,000 mPa·s以下であり、物性(特に貯蔵弾性率)に優れるゴム複合体を得る観点から、好ましくは、100 mPa·s以上、又は300 mPa·s以上、又は500 mPa·s以上である。

40

【0084】

液状ゴムの0での粘度が所定以下であることは、セルロースナノファイバーを液状ゴムに分散させる際に有利である。液状ゴムの0での粘度は、セルロースナノファイバーを液状ゴムに良好に分散させる点から、好ましくは、2,000,000 mPa·s以下、又は1,000,000 mPa·s以下、又は400,000 mPa·s以下であり、物性(特に貯蔵弾性率)に優れるゴム複合体を得る観点から、好ましくは、200 mPa·s以上、又は600 mPa·s以上、又は1,000 mPa·s以上である。

【0085】

液状ゴムの粘度の温度依存性が小さいことは、広範な混合温度範囲で、セルロースナノファイバーを液状ゴム中に良好に分散させることができる点で好ましい。この観点から、

50

液状ゴムの 80、25 及び 0 の全ての粘度が上記範囲内であることが特に好ましい。

【0086】

液状ゴムの粘度は、B型粘度計を用いて、回転数 10rpm で測定される値である。

【0087】

ゴム組成物中、液状ゴムの含有率は、液状ゴムによる上記利点を良好に得る観点から、好ましくは、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上、又は1質量%以上、又は5質量%以上、又は10質量%以上であり、他の成分（セルロースナノファイバー等）を好適量含有させてこれら成分による利点を良好に得る観点から、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下、又は80質量%以下、又は70質量%以下、又は60質量%以下、又は50質量%以下である。

10

【0088】

ゴム組成物において、セルロースナノファイバーと液状ゴムとの合計100質量部に対するセルロースナノファイバーの質量比率は、一態様において、1質量部以上、又は5質量部以上、又は10質量部以上、又は20質量部以上、又は30質量部以上、又は33質量部以上、又は40質量部以上、又は50質量部以上であり、一態様において、99質量部以下、又は95質量部以下、又は90質量部以下、又は80質量部以下、又は70質量部以下、又は60質量部以下、又は50質量部以下である。

【0089】

<界面活性剤>

一態様において、ゴム組成物は界面活性剤を含む。一態様において、界面活性剤はノニオン性界面活性剤、又はカチオン性界面活性剤、又はこれらの組合せである。界面活性剤としては、耐熱性の観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤は、セルロースナノファイバーの集合体の空隙に入り込んで当該集合体を多孔質とすることができる。例えば、湿潤状態の当該集合体にノニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を浸入させた後乾燥して乾燥体を形成すると、当該ノニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤を使用せずに集合体を乾燥させて得た乾燥体と比べて乾燥時収縮が低減され得るため、乾燥体を液状ゴムと混合したときにセルロースナノファイバーが良好に分散する。

20

【0090】

ノニオン性界面活性剤は、好ましくは、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、及びアミノ基からなる群から選択される親水基と、炭化水素基とを有する化合物である。

30

【0091】

一態様において、ノニオン性界面活性剤は、疎水性部分として炭素数6~30の脂肪族基を有する。本実施形態のセルロースナノファイバーは、典型的には緩やかな集合体を形成しているところ、ノニオン性界面活性剤は、疎水性部分の炭素鎖の寄与によってゴム成分との親和性が良好であるとともに、当該疎水性部分の炭素鎖が長すぎないことによってセルロースナノファイバー集合体の空隙に容易に入り込んで当該集合体を多孔質とすることができる。例えば、湿潤状態の当該集合体にノニオン性界面活性剤を浸入させた後乾燥して乾燥体を形成すると、当該ノニオン性界面活性剤を使用せずに集合体を乾燥させて得た乾燥体と比べて乾燥時収縮が低減され得るため、乾燥体をゴム成分と混合したときにセルロースナノファイバーが良好に分散する。

40

【0092】

上記脂肪族基は、鎖状若しくは脂環式又はこれらの組合せであってよい。脂肪族基の炭素数は、セルロースナノファイバーのゴム成分中での良好な分散性を得る観点から、一態様において、6以上、又は8以上、又は10以上であり、セルロースナノファイバー集合体の空隙への浸入性の観点から、一態様において、30以下、又は25以下、又は20以下である。

【0093】

ノニオン性界面活性剤は、好ましくは、親水性部分として、オキシエチレン、グリセロール及びソルビタンからなる群から選択される1つ以上の構造（具体的にはこれらの1つ

50

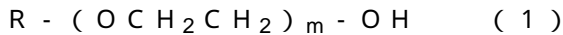
以上を繰り返し単位とする繰り返し構造)を有する。これら構造は、高い親水性を示すとともに、種々の疎水性部分との組合せで種々のノニオン性界面活性剤を容易に得ることができる点で好ましい。上記親水性部分を有するノニオン性界面活性剤において、疎水性部分の炭素数  $n$  と、上記親水性部分の繰り返し単位数  $m$  とは、セルロースナノファイバーのゴム成分中への良好な分散性を得る観点から、好ましくは、下記式： $n > m$  の関係を満たす。上記親水性部分の繰り返し数  $m$  は、セルロースナノファイバー集合体の空隙へのノニオン性界面活性剤の良好な浸入性の観点から、好ましくは、1以上、又は2以上、又は3以上、又は5以上であり、セルロースナノファイバーのゴム成分中への良好な分散性を得る観点から、好ましくは、30以下、又は25以下、又は20以下、又は18以下である。

10

【0094】

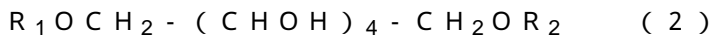
ノニオン性界面活性剤は、好ましくは、

下記一般式(1)：



[式中、Rは炭素数6～30の1価の脂肪族基を表し、そしてmはRの炭素数よりも小さい自然数である。]で表される化合物、及び

下記一般式(2)：



[式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～30の脂肪族基、 $-COR_3$ {式中、 $R_3$ は、炭素数1～30の脂肪族基を表す。}、又は $-(CH_2CH_2O)_y - R_4$ {式中、 $R_4$ は、水素原子、又は炭素数1～30の脂肪族基を表し、そしてyは1～30の整数である。}を表す。]で表される化合物、  
からなる群から選択される1種以上である。

20

【0095】

一般式(1)において、Rは前述の疎水性部分に相当し、 $(OCH_2CH_2)$ (すなわちオキシエチレン単位)は前述の親水性部分に相当する。Rの炭素数及び $(OCH_2CH_2)$ の繰り返し数mはそれぞれ、疎水性部分の炭素数n及び親水性部分の繰り返し数mについて前述したのと同様の範囲であることが好ましい。

【0096】

一般式(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の各々について、炭素数1～30の脂肪族基の炭素数は、好ましくは、6以上、又は8以上、又は10以上であり、好ましくは、24以下、又は20以下、又は18以下である。

30

またyは、1以上であり、好ましくは、2以上、又は4以上であり、好ましくは、30以下、又は25以下、又は20以下である。

【0097】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ステアリルアミンアセテート、ココナットアミンアセテート等が挙げられる。

40

【0098】

ゴム組成物中の界面活性剤の量、又はノニオン性界面活性剤の量、又はカチオン性界面活性剤の量、又は、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との合計量は、セルロースナノファイバー100質量部に対して、好ましくは、10質量部以上、又は15質量部以上、又は20質量部以上であり、好ましくは、200質量部以下、又は150質量部以下、又は100質量部以下、又は90質量部以下、又は80質量部以下、又は70質量部以下、又は60質量部以下、又は50質量部以下、又は45質量部以下、又は40質量部以下である。

【0099】

<追加の成分>

50

ゴム組成物は、前述のセルロースナノファイバー、液状ゴム及び界面活性剤に加えて、追加の成分を更に含んでもよい。追加の成分としては、追加のポリマー、分散剤、有機又は無機のフィラー、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。追加のポリマーとしては、ゴム複合体のマトリクス成分として後述で例示するゴム成分、熱可塑性エラストマー等を例示できる。任意の追加の成分のゴム組成物中の含有割合は、本発明の所望の効果が損なわれない範囲で適宜選択されるが、例えば0.01～50質量%、又は0.1～30質量%であってよい。

#### 【0100】

##### <ゴム組成物の製造>

ゴム組成物の製造方法は特に限定されない。ゴム組成物を構成する成分を、自転・公転式ミキサー、プラネタリミキサー、ホモジナイザー、ホモジナイザー、プロペラ式攪拌装置、ロータリー攪拌装置、電磁攪拌装置、オープンロール、パンバリーミキサー、単軸押出機、二軸押出機等の攪拌手段で混合して、ゴム組成物を得てよい。また、剪断を効率的に行うために加熱下で攪拌してもよい。高い剪断力と圧力とををかけて分散を促進できる点で、ホモジナイザーによる混合方法が好ましい。混合時の成分の添加順は限定されないが、例えば、

(1) セルロースナノファイバーと、界面活性剤と、液状ゴムと、任意にその他の成分とを同時に添加して混合してゴム組成物を得る方法、

(2) 液状ゴム以外の成分を予め混合して予備混合物を得た後、当該予備混合物と液状ゴムとを混合してゴム組成物を得る方法、

等が挙げられる。

また上記(2)の方法としては、例えば、

セルロースナノファイバーと界面活性剤とを混合することでセルロースナノファイバー集合体の空隙に界面活性剤を浸入させ、

次いで、液状ゴムを添加して混合することで当該空隙に液状ゴムを浸入させる、方法が挙げられる。

上記(2)の方法においては、予備混合物を得た後、液状ゴムとの混合前に予備混合物を乾燥させてもよい。また、ゴム組成物を得た後これを乾燥させてもよく、乾燥条件を制御することで後述の粉体を形成してもよい。

#### 【0101】

##### 粉体

本開示の一態様は、本開示のゴム組成物で構成されている粉体を提供する。当該粉体は、以下の特性のうち1つ以上を有してよい。これにより、粉体は優れた加工特性を有し、セルロースナノファイバーがゴム成分中で優れた分散状態を示し得る。

#### 【0102】

##### <セルロースナノファイバー表面の状態>

一態様に係る粉体においては、第2のゴム成分、又は第3のゴム成分と混練した際に、セルロースナノファイバーがこれらゴム成分中で凝集することなく分散することを容易にするという目的から、少なくともセルロースナノファイバーの表面の一部が第1のゴム成分により被覆されていることが好ましい。少なくともセルロースナノファイバーの表面の一部が第1のゴム成分により被覆されている状態は、一態様において、第1のゴム成分とセルロースナノファイバーとが直接接触しており、その接触部の平均長さがセルロースナノファイバーの平均繊維径の2倍以上の長さになる状態である。粉体中のセルロースナノファイバーの表面が第1のゴム成分による被覆されている状態は、電子顕微鏡(一態様において走査型電子顕微鏡)又は原子間力顕微鏡で観察されるが、電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡のいずれでも確認可能である場合には電子顕微鏡で確認される。上記平均繊維径は、粉体を測定サンプルとし、本開示の方法により測定される値である。上記接触部の平均長さは、粉体を測定サンプルとし、電子顕微鏡(一態様において走査型電子顕微鏡)又は原子間力顕微鏡で計測する。具体的には、少なくとも30本のセルロースナノファイバーが観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ30本のセルロー

10

20

30

40

50

スナノファイバーの各々について第1のゴム成分との接触部の長さを各々計測して数平均を算出し、更に30本で数平均して接触部の平均長さとする。

【0103】

<ゆるめ嵩密度>

一態様において、粉体のゆるめ嵩密度は、粉体の流動性が良好で混練機へのフィード性に優れる点、界面活性剤のゴムへの移行抑制の観点から、好ましくは、 $0.01 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.05 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.10 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.15 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.20 \text{ g/cm}^3$ 以上であり、粉体がゴム中で容易に崩壊してセルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散できる点、及び、粉体が重質過ぎず粉体とゴムとの混合不良を回避できる点で、好ましくは、 $0.50 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.40 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.30 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.25 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.20 \text{ g/cm}^3$ 以下、である。

10

【0104】

<固め嵩密度>

粉体の固め嵩密度は、ゆるめ嵩密度及び圧縮度を好適範囲に制御するのに有用である範囲に制御され、一態様において、好ましくは、 $0.01 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.05 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.10 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.15 \text{ g/cm}^3$ 以上、又は $0.20 \text{ g/cm}^3$ 以上であり、好ましくは、 $1.00 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.80 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.70 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.60 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.50 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.40 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.30 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

20

【0105】

上記のゆるめ嵩密度及び固め嵩密度は、ホソカワミクロン株式会社製パウダーテスター（型番：PT-X）を用い、本開示の[実施例]の項で説明する手順で測定される値である。

【0106】

粉体の製造方法としては、セルロースナノファイバーと液体媒体とを含むスラリーを調製するスラリー調製工程と、該スラリーを乾燥させて粉体を形成する乾燥工程とを含む方法を例示できる。

【0107】

（スラリー調製工程）

本工程ではスラリーを調製する。液体媒体としては、水混和性有機溶媒、例えば：沸点が $50 \sim 170$  のアルコール（例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等）；エーテル（例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン等）；カルボン酸（例えばギ酸、酢酸、乳酸等）；エステル（例えば酢酸エチル、酢酸ビニル等）；ケトン（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等）；含窒素溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル等）、等を使用できる。典型的な態様においては、スラリー中の液体媒体は実質的に水のみである。スラリーは、セルロースナノファイバーと液体媒体で構成してもよいし、界面活性剤及び/又は第1のゴム成分、更に任意の追加成分を含んでもよい。

30

40

【0108】

スラリー中のセルロースナノファイバーの濃度は、後続の乾燥工程におけるプロセス効率の観点から、好ましくは、5質量%以上、又は10質量%以上、又は15質量%以上、又は20質量%以上、又は25質量%以上であり、スラリーの粘度の過度な増大、及び凝集による固化を回避して良好な取扱い性を保持する観点から、好ましくは、60質量%以下、又は55質量%以下、又は50質量%以下、又は45質量%以下である。例えば、セルロースナノファイバーの製造は希薄な分散液で行われることが多いが、このような希薄分散液を濃縮することで、スラリー中のセルロースナノファイバー濃度を前記好ましい

50

範囲に調整してもよい。濃縮には、吸引ろ過、加圧ろ過、遠心脱液、加熱等の方法を用いることができる。

【0109】

(乾燥工程)

本工程では、上記スラリーを、制御された乾燥条件で乾燥させることにより、粉体を形成する。セルロースナノファイバー以外の成分の添加タイミングは、スラリーの乾燥前、乾燥中、及び/又は乾燥後であってよい。乾燥には、スプレードライヤー、押出機等の乾燥装置を使用できる。乾燥装置は市販品であってもよく、例えば、マイクロミストスプレードライヤー(藤崎電機製)、スプレードライヤー(大川原化工機製)、二軸押出機(日本製鋼所製)等を例示できる。乾燥条件の中でも、乾燥速度、乾燥温度、及び/又は圧力(減圧度)、特に乾燥速度を適切に制御することは、粉体の所望の形状を実現するのに有利であり得る。

10

【0110】

スラリー100質量部当たりの液体媒体の1分当たりの脱離量(質量部)である乾燥速度は、スラリーを急速乾燥させることで望ましい粒子サイズの粉体を形成する観点から、例えば、10%/分以上、又は50%/分以上、又は100%/分以上であってよく、セルロースナノファイバーの過度な微粉化を回避することで当該セルロースナノファイバーの凝集を抑制するとともに良好な取扱い性を得る観点から、例えば、10000%/分以下、又は1000%/分以下、又は500%/分以下であってよい。乾燥速度は、下記式:  

$$\text{乾燥速度}(\%/分) = (\text{乾燥開始時のスラリー水分率}(\text{質量}\%)) - \text{乾燥終点の粉体の水分率}(\text{質量}\%) / \text{乾燥開始から乾燥終点までに要した時間}(\text{分})$$
 に従って求められる値(すなわち、乾燥工程を通じての平均値)である。

20

ここで、乾燥開始とは、乾燥対象となるスラリー又はケーキを装置に供給して目的の乾燥温度、減圧度、ずり速度で乾燥する工程を始めた時点であり、乾燥温度、減圧度、ずり速度が乾燥工程とは異なる状態で予備混合をする時間は乾燥時間に含めない。

また、乾燥終点とは、乾燥開始から長くとも10分の間隔でサンプリングを行い、水分率が初めて7質量%以下になった時点をいう。

連続式の乾燥装置の場合、乾燥開始から乾燥終点までに要した時間は、滞留時間と解釈することができる。スプレードライヤーの場合、滞留時間は加熱風量と乾燥室の容積によって計算することができる。また、押出機を乾燥装置として用いる場合、滞留時間はスクリー回転数とスクリーの総ピッチ数から計算することができる。

30

【0111】

乾燥温度は、乾燥効率、及びセルロースナノファイバーを適度に凝集させて望ましい粒子サイズの粉体を形成する観点から、例えば20以上、又は30以上、又は40以上、又は50以上であってよく、セルロースナノファイバー及び追加の成分の熱劣化を生じ難くする観点、及びセルロースナノファイバーの過度な微粉化を回避する観点から、例えば200以下、又は150以下、又は140以下、又は130以下、又は100以下であってよい。

乾燥温度は、スラリーに接触する熱源の温度であり、例えば、乾燥装置の温調ジャケットの表面温度や、加熱シリンダーの表面温度、熱風の温度で定義される。

40

【0112】

減圧度は、乾燥効率、及びセルロースナノファイバーを適度に凝集させて望ましい粒子サイズの粉体を形成する観点から、-1kPa以下、又は-10kPa以下、又は-20kPa以下、又は-30kPa以下、又は-40kPa以下、又は-50kPa以下であってよく、セルロースナノファイバーの過度な微粉化を回避する観点から、-100kPa以上、又は-95kPa以上、又は-90kPa以上であってよい。

【0113】

乾燥工程において、スラリーの温度20~200での滞留時間は、好ましくは、0.01分間~10分間、又は0.05分間~5分間、又は0.1分間~2分間に設定してよい。このような条件での乾燥により、セルロースナノファイバーが急速乾燥されて、望

50

ましい粒子サイズの粉体が良好に生成する。

【0114】

例えばスプレードライヤを用いる場合には、熱ガスを流通させた乾燥室内に噴霧機構（回転ディスク、加圧ノズル等）でスラリーを噴霧導入して乾燥させる。噴霧導入時のスラリー液滴サイズは、例えば、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、又は $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、又は $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であってよい。熱ガスは、窒素、アルゴン等の不活性ガス、空気等であってよい。熱ガス温度は、例えば、 $50 \sim 300$ 、又は $80 \sim 250$ 、又は $100 \sim 200$ であってよい。乾燥室内でのスラリーの液滴と熱ガスとの接触は、並流、向流、又は並向流であってよい。液滴の乾燥により生じた粒子状の粉体を、サイクロン、ドラム等で補集する。

10

【0115】

また、例えば押出機を用いる場合には、スクリューを備える混練部内にホッパーよりスラリーを投入し、減圧及び/又は加熱下の混練部内でスラリーをスクリューで連続的に輸送することで当該スラリーを乾燥させる。スクリューの態様としては、搬送スクリュー、反時計回りスクリュー、及びニーディングディスクを任意の順番に組み合わせてよい。乾燥温度は、例えば、 $50 \sim 300$ 、又は $80 \sim 250$ 、又は $100 \sim 200$ であってよい。

【0116】

マスターバッチ

本開示の一態様は、本開示のゴム組成物を含むマスターバッチを提供する。一態様において、マスターバッチは、本開示の粉体と第2のゴム成分との混練物である。

20

【0117】

<第2のゴム成分>

第2のゴム成分は、天然ゴム、共役ジエン系重合体若しくは非共役ジエン系重合体又はこれらの水素添加物であってよい。上記の重合体又はその水素添加物はオリゴマーであってもよい。第2のゴム成分の単量体組成としては、液状ゴムについて前述したのと同様のものを例示できる。第2のゴム成分は、前述の液状ゴムであってよく、又は液状ゴムではないゴムであってよい。

【0118】

マトリクス成分を構成する第2のゴム成分としての共役ジエン系重合体は、部分水添又は完全水添されていてもよい。水素添加物の水素添加率は、加工時の熱劣化抑制の観点から、好ましくは、 $50\%$ 以上、又は $80\%$ 以上、又は $98\%$ 以上であり、低温靱性の観点からは、好ましくは、 $50\%$ 以下、又は $20\%$ 以下、又は $0\%$ （すなわち非水添物）である。

30

【0119】

マトリクス成分を構成する第2のゴム成分としての共役ジエン系重合体における、共役ジエン結合単位中のビニル結合量（例えばブタジエンの1,2-又は3,4-結合）は、ソフトセグメントの結晶化抑制の観点から、好ましくは、 $5\%$ 以上、又は $10\%$ 以上、又は $13\%$ 以上、又は $15\%$ 以上であり、好ましくは、 $80\%$ 以下、又は $75\%$ 以下、又は $65\%$ 以下、又は $50\%$ 以下、又は $40\%$ 以下である。

40

【0120】

好ましい態様において、第2のゴム成分は、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びイソプレンゴムからなる群から選択される1種以上を含む。

【0121】

第2のゴム成分の数平均分子量（ $M_n$ ）は、貯蔵弾性率等に優れるゴム複合体を得る観点から、好ましくは、 $100,000$ 以上、又は $150,000$ 以上、又は $200,000$ 以上であり、セルロースナノファイバーの第2のゴム成分中への分散容易性の観点、及び、第2のゴム成分が硬化後に硬くなり過ぎず良好なゴム弾性を有する点で、好ましくは、 $800,000$ 以下、又は $750,000$ 以下、又は $700,000$ 以下、又は $600$

50

, 000 以下である。

【0122】

[変性ゴム]

第2のゴム成分は、変性ゴムであってもよく、例えば、前述で例示した共役ジエン系重合体又は非共役ジエン系重合体において、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシ基、アルデヒド基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、イソシアネート基、メルカプト基等の変性基が導入されていてもよい。変性ゴムとしては、エポキシ変性天然ゴム、エポキシ変性ブタジエンゴム、エポキシ変性スチレンブタジエンゴム、カルボキシ変性天然ゴム、カルボキシ変性ブタジエンゴム、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴム、酸無水物変性天然ゴム、酸無水物変性ブタジエンゴム、酸無水物変性スチレンブタジエンゴム等が例示される。

10

【0123】

全単量体単位100モル%に対する変性基の量は、セルロースナノファイバーと第2のゴム成分との親和性の観点から、好ましくは、0.1モル%以上、又は0.2モル%以上、又は0.3モル%以上であり、また好ましくは、5モル%以下、又は3モル%以下である。変性基量は、FT-IR（フーリエ変換赤外分光）、固体NMR（核磁気共鳴）、溶液NMR、又は、予め特定された単量体組成と未変性ゴムに含まれない元素の元素分析による定量とを組み合わせ変性基のモル比を算出する方法によって確認できる。

【0124】

マスターバッチ中、第2のゴム成分の含有率は、好ましくは、20質量%以上、又は30質量%以上、又は40質量%以上であり、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下である。

20

【0125】

[熱可塑性エラストマー]

一態様において、第2のゴム成分は、熱可塑性エラストマーを含み又は熱可塑性エラストマーであることができる。本開示で、エラストマーとは、一態様において、室温（23）において弾性体である物質（具体的には天然又は合成の重合体物質）である。また、弾性体であるとは、一態様において、動的粘弾性測定で測定される23、10Hzでの貯蔵弾性率が1MPa以上100MPa以下であることを意味する。熱可塑性エラストマーは、共役ジエン系重合体又は非共役ジエン系重合体であってもよく、一態様において架橋物である。熱可塑性エラストマーの好適な単量体組成は、上記の（共役ジエン系重合体）及び（非共役ジエン系重合体）の項で前述したのと同様であってもよい。

30

【0126】

熱可塑性エラストマーの数平均分子量（ $M_n$ ）は、衝撃強度と流動性との両立の観点から、好ましくは、10,000～500,000、又は40,000～250,000である。

【0127】

熱可塑性エラストマーは、コアシェル構造を有してもよい。コアシェル構造を有するエラストマーとしては、粒子状のゴムであるコアと、当該コアの外部に形成された、ガラス質のグラフト層であるシェルとを持つコア-シェル型のエラストマーが挙げられる。コアとしては、ブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン・アクリル複合系ゴム等が好適である。また、シェルとしては、スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリル樹脂等のガラス状高分子が、好適である。

40

【0128】

熱可塑性エラストマーは、ゴム組成物との相溶性に一層優れる観点から、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-ブチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体、スチレン-イソブチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加

50



物、スチレン - ブタジエン - ブチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン - イソブレンブロック共重合体の水素添加物、及びスチレンの単独重合体（ポリスチレン）から成る群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、スチレン - ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、及びポリスチレンからなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。

【0129】

一態様においては、熱可塑性エラストマーの少なくとも一部が酸性官能基を有してよい。本開示で、熱可塑性エラストマーが酸性官能基を有しているとは、当該エラストマーの分子骨格中に、酸性官能基が化学結合を介して付加していることを意味する。また本開示で、酸性官能基とは、塩基性官能基などと反応可能な官能基を意味し、具体例としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、スルホ基、酸無水物基等が挙げられる。

10

【0130】

エラストマー中の酸性官能基の付加量は、セルロースナノファイバーとエラストマー成分との親和性の観点から、エラストマー100質量%基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。なお、酸性官能基の数は、あらかじめ酸性物質を混合した検量線用サンプルを赤外吸収スペクトル測定装置により測定し、酸の特性吸収帯を用いて作成しておいた検量線を元に、当該試料を測定することで得られる値である。

20

【0131】

酸性官能基を有するエラストマーとしては、アクリル酸等を共重合成分として用いて形成した層をシェルとして有するコアシェル構造を有するエラストマー、アクリル酸等をモノマーとして含むエチレン - オレフィン共重合体、ポリオレフィン、芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 $\text{C}=\text{C}$  - 不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物であるエラストマー等が挙げられる。

【0132】

好ましい態様において、エラストマーは、酸無水物変性されたエラストマーである。

【0133】

これらの中では、ポリオレフィン、芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 $\text{C}=\text{C}$  - 不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物がより好ましく、中でも特にエチレン - オレフィンの共重合体、又は芳香族化合物 - 共役ジエンブロック共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 $\text{C}=\text{C}$  - 不飽和ジカルボン酸及びその誘導体をグラフトさせた変性物が特に好ましい。

30

【0134】

$\text{C}=\text{C}$  - 不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、及び無水フマル酸が挙げられ、これらの中で無水マレイン酸が特に好ましい。

40

【0135】

一態様において、エラストマーは、酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合物であってよい。酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合割合は、両者の合計を100質量%としたとき、酸性官能基を有するエラストマーが、ゴム複合体の高靱性及び物性安定性を良好に維持する観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらにより好ましくは30質量%以上、最も好ましくは40質量%以上である。上限は特に限定されず、実質的にすべてのエラストマーが酸性官能基を有するエラストマーであってもよいが、流動性に課題を生じさせない観点から、80質量%以下が望ましい。

【0136】

50

マスターバッチ中、熱可塑性エラストマーの含有率は、好ましくは、20質量%以上、又は30質量%以上であり、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下である。

【0137】

<加硫剤、加硫促進剤>

マスターバッチが未硬化ゴムを含む場合、当該マスターバッチは、典型的には加硫剤を含み、任意に加硫促進剤を含んでよい。加硫剤及び加硫促進剤としては、従来公知のものをマスターバッチ中の未硬化ゴムの種類に応じて適宜選択してよい。加硫剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物等を使用できる。硫黄化合物としては、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が挙げられる。加硫剤の量は、マスターバッチ中の未硬化ゴム100質量部に対して、好ましくは、0.01質量部～20質量部、又は0.1質量部～15質量部である。

10

【0138】

加硫促進剤としては、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系等の加硫促進剤が挙げられる。なお加硫助剤として亜鉛華、ステアリン酸等を使用してもよい。加硫促進剤の量は、マスターバッチ中の未硬化ゴム100質量部に対して、好ましくは、0.01質量部～20質量部、又は0.1質量部～15質量部である。

【0139】

[ゴム用添加剤]

マスターバッチは、従来公知の各種ゴム用添加剤(安定剤、軟化剤、老化防止剤等)を含んでもよい。ゴム用安定剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2-メチル-4,6-ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤を1種又は2種以上用いてよい。また、ゴム用軟化剤としては、プロセスオイル、エクステンダーオイル等を1種又は2種以上用いてよい。但し、本実施形態のマスターバッチは、一態様において柔軟な成形体を形成可能であり、したがって一態様においてゴム用軟化剤を含まないことができる。

20

【0140】

<追加の成分>

マスターバッチは、その性能を向上させるために、必要に応じて追加の成分をさらに含んでもよい。追加の成分としては、分散剤、有機又は無機のフィラー、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。任意の追加の成分のマスターバッチ中の含有割合は、本発明の所望の効果が損なわれない範囲で適宜選択されるが、例えば0.01～50質量%、又は0.1～30質量%であってよい。

30

【0141】

好ましい態様において、マスターバッチは、ゴム成分100質量部に対して、セルロースナノファイバーを10質量部～50質量部、又は15質量部～40質量部、又は20質量部～30質量部含み、界面活性剤を1質量部～50質量部、又は2質量部～40質量部、又は3質量部～30質量部含む。なお上記ゴム成分の量は、マスターバッチ中に存在するゴム成分の合計量(一態様において、第1のゴム成分と第2のゴム成分との合計量)である。一態様において、マスターバッチの成分組成はゴム組成物について前述したのと同様であってよい。マスターバッチにおいて、追加成分(一態様において、第2のゴム成分)との質量比率(マスターバッチ/追加成分)は、1/99～99/1、又は5/95～95/5、又は10/90～90/10、又は20/80～80/20、又は30/70～70/30、又は40/60～60/40であってよい。

40

【0142】

本開示の一態様は、本開示の粉体と第2のゴム成分とを混練してマスターバッチを得る工程を含む、マスターバッチの製造方法を提供する。混練条件は特に限定されないが、例

50

例えば、バンバリーミキサー、オープンロールなどの一般的なゴム混練で使用される混練機を使用することができる。

【0143】

ゴム複合体

本開示の一態様は、本実施形態のゴム組成物と、マトリクス成分（すなわち、当該ゴム組成物以外の成分）とを含む（一態様において、これらを混合して得られる）ゴム複合体も提供する。典型的な態様において、ゴム複合体は、本開示の粉体又はマスターバッチ由来である。ゴム複合体は、一態様において、前述のセルロースナノファイバー、前述の液状ゴム及び前述の界面活性剤を含み、更に、マトリクス成分として、第3のゴム成分、及び任意に追加成分を含む。第3のゴム成分は、未硬化ゴム及び熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる1種以上であってよい。

10

【0144】

一態様において、ゴム複合体は、本開示の粉体又は本開示のマスターバッチと、第3のゴム成分との混練物である。第3のゴム成分の具体的な好適態様は、第2のゴム成分について前述したのと同様であってよい。第1、第2及び第3のゴム成分は、構成モノマー成分種、構成モノマー成分比率及び分子量の1つ以上において互いに異なる（異種である）ことができ、又は、第1、第2及び第3のゴム成分のうち2つ以上において、構成モノマー成分種、構成モノマー成分比率及び分子量が互いに同じである（同種である）ことができる。好ましい一態様に係るゴム複合体においては、少なくともセルロースナノファイバーの表面の一部が第1のゴム成分により被覆されている。上記被覆の状態は、前述した走査型電子顕微鏡観察又は原子間力顕微鏡で確認される。但し、第1のゴム成分が、第2及び/又は第3のゴム成分と走査型電子顕微鏡観察及び原子間力顕微鏡のいずれによっても区別されない場合においては、少なくともセルロースナノファイバーの表面の一部が当該区別されないゴム成分により被覆されていれば、少なくとも当該表面の一部が第1のゴム成分により被覆されているものと見做してよい。このような場合、第1のゴム成分と第2及び/又は第3のゴム成分とが、同種であり、又は異種であっても特性が極めて近接している。したがって、当該区別されないゴム成分がセルロースナノファイバーを被覆していることで、第1のゴム成分がセルロースナノファイバーを被覆している場合に得られる利点が発現され得ると考えられる。

20

【0145】

粉体と第3のゴム成分との質量比率（粉体/第3のゴム成分）は、一態様において、1/99～99/1、又は5/95～95/5、又は10/90～90/10、又は20/80～80/20、又は30/70～70/30、又は40/60～60/40であってよい。

30

【0146】

マスターバッチと第3のゴム成分との質量比率（マスターバッチ/第3のゴム成分）は、一態様において、1/99～99/1、又は5/95～95/5、又は10/90～90/10、又は20/80～80/20、又は30/70～70/30、又は40/60～60/40であってよい。

【0147】

ゴム複合体は、本開示の粉体と第3のゴム成分とを混練すること、又は、本開示のマスターバッチの製造方法でマスターバッチを形成し、次いで当該マスターバッチと第3のゴム成分とを混練すること、によってゴム複合体を得る工程を含む方法により製造できる。上記の混練条件は特に限定されないが、例えば、バンバリーミキサー、オープンロールなどの一般的なゴム混練で使用される混練機を使用することができる。

40

【0148】

ゴム複合体中のセルロースナノファイバーの含有率は、好ましくは、0.5質量%以上、又は1質量%以上、又は2質量%以上であり、好ましくは、30質量%以下、又は20質量%以下、又は15質量%以下、又は10質量%以下である。

【0149】

50

ゴム複合体中のポリマー成分の合計含有率（一態様では、第1、第2及び第3のゴム成分の合計含有率）は、好ましくは、1質量%以上、又は2質量%以上、又は5質量%以上であり、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下である。

【0150】

ゴム複合体中のセルロースナノファイバー/ポリマー成分合計の質量比率は、好ましくは、1/99～50/50、又は2/98～40/60、又は3/97～30/70である。

【0151】

ゴム複合体中の界面活性剤の含有率は、一態様において、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上、又は1質量%以上であってよく、一態様において、10質量%以下、又は5質量%以下、又は1質量%以下であってよい。

10

【0152】

一態様に係るゴム複合体において、ゴム複合体中の未硬化ゴムに対する加硫剤及び/又は加硫促進剤の量は、マスターバッチ中の未硬化ゴムに対する加硫剤及び/又は加硫促進剤の量として例示したのと同様の範囲であってよい。

【0153】

一態様に係るゴム複合体において、ゴム複合体中のゴム用添加剤、及び追加の成分の量は、マスターバッチ中の量として例示したのと同様の範囲であってよい。

【0154】

ゴム硬化物及び成形体

20

本開示の一態様は、本開示のゴム組成物を含む硬化性成分の硬化物であるゴム硬化物を提供する。一態様においては、本開示のゴム組成物を所望の他の成分とともに所望の形状に成形することで、所望の成形体を製造できる。一態様において、本開示のゴム組成物を第3のゴム成分及び任意に追加成分と混合してゴム複合体を形成し、更に当該ゴム複合体を単独で又は他の成分とともに所望の形状に成形することで、所望の成形体を製造してよい。配合成分の組合せ方法及び成形方法は特に限定されず、所望の成形体に応じて選択してよい。成形方法としては、これらに限定されないが、

(1) ゴム組成物又はマスターバッチが未硬化ゴムを含み、当該ゴム組成物又は当該マスターバッチを単独で、又は追加成分とともに成形する際の成形前、成形中及び/又は成形後に当該未硬化ゴムを硬化させることによって、ゴム硬化物を含む成形体を得る方法、

30

(2) ゴム組成物が未硬化ゴムを含み、ゴム組成物中の未硬化ゴムを硬化させてなるゴム硬化物をマスターバッチとして形成した後、これを追加成分とともに成形して成形体を得る方法、

(3) ゴム組成物中のゴム成分が熱可塑性エラストマーであり、当該ゴム組成物を単独で又は追加成分とともに熔融成形して成形体を得る方法、

等が挙げられる。成形は、射出成形、押出成形、押出異形成形、中空成形、圧縮成形等により行ってよい。

【0155】

上記(2)の方法において、ゴム硬化物中のマスターバッチ/追加成分の質量比率は、例えば、1/99～99/1、又は5/95～95/5、又は10/90～90/10、又は20/80～80/20、又は30/70～70/30、又は40/60～60/40であってよい。

40

【0156】

一態様において、ゴム硬化物は、本開示のゴム複合体の硬化物である。ゴム硬化物は、一態様において、本開示のゴム複合体の製造方法によってゴム複合体を得る工程、及び当該ゴム複合体を硬化させてゴム硬化物を得る工程を含む方法により製造できる。一態様においては、JIS K6299に準拠した加硫プレスによりゴム硬化物を得ることができる。

【0157】

ゴム硬化物は各種形状の成形体を形成してよい。成形体は、産業用機械部品、一般機械

50

部品、自動車・鉄道・車両・船舶・航空宇宙関連部品、電子・電気部品、建築・土木材料、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材、容器・包装部材等の広範な用途で使用可能である。用途例としては、自動車部品（例えば、タイヤ、バンパー、フェンダー、ドアパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装部品、及び、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品）、電池部品（車載用二次電池部品、リチウムイオン二次電池部品、固体メタノール電池用燃料ケース、燃料電池用配管等）、電子・電気機器部品（例えば、各種コンピューター及びその周辺機器、ジャンクションボックス、各種コネクタ、各種OA機器、テレビ、ビデオ、ディスクプレーヤー、シャーシ、冷蔵庫、エアコン、液晶プロジェクター等の部品）、生活用品（シューズアウトソール等）等の成形品として形成されてよい。

10

## 【0158】

本開示の一態様は、本開示のゴム硬化物を含む、シューズアウトソール、タイヤ、防振ゴム、又は伝動ベルトを提供する。

## 【実施例】

## 【0159】

以下、実施例を挙げて本発明の例示の態様を更に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されない。

## 【0160】

評価方法

20

<液状ゴム>

[ビニル量、芳香族スチレン量]

試料を重水素化クロロホルムに溶解させ、 $^{13}\text{C}$ -NMR (JEOL社ECZ500)で、下記条件にて測定した。

共鳴周波数：125 MHz

パルス幅：90°

繰り返し時間：8 sec

積算：5120回

温度：室温

化学シフト基準： $\text{CDCl}_3$  77.0 ppm

30

## 【0161】

[25における粘度]

液状ゴムの粘度は、B型粘度計を用いて、回転数10 rpmで測定した。

## 【0162】

[数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)]

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラム3本を連結して用いたGPCを使用してクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して検量線により分子量(Mn, Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を計算した。溶媒はテトラヒドロフランを使用した。

## 【0163】

<ゴム組成物>

40

[外観(セルロースナノファイバーの分散性)]

実施例1~5、及び比較例2、3で得たゴム組成物について、以下の条件で光学顕微鏡観察を行った。試料1 mgを2枚のカバーガラスで挟み、均一な厚みになるように押しつぶして広げた。オリンパス社製偏光顕微鏡BX51Pのステージ上に上記の試料を乗せた。オリンパス社製微分干渉プリズムU-DICRを挿入し、微分干渉観察を行った。ファイバーの分散性を以下の基準で評価した。

A：概ね均一に分散している。

B：分散しているが、凝集が見られる。

C：凝集が多数確認される。

## 【0164】

50

## [貯蔵弾性率]

実施例 1 ~ 5、及び比較例 2、3 のゴム組成物、並びに比較例 1 の液状ゴムについて、サーモフィッシャー・サイエンティフィック社製レオメータ H A A K E M A R S 4 0 を用いて、25℃、ひずみ 0.002% にて、ギャップ 1 mm にて平行板を用いた周波数分散測定を行い、貯蔵弾性率を測定した。貯蔵弾性率が高いことは、セルロースナノファイバーがゴム中によく分散していることを表し、ゴム用のマスターバッチとしてゴムに混練した場合にセルロースナノファイバーが当該ゴムに良分散し、弾性率、貯蔵弾性率、硬度といった機械物性に優れるゴム組成物が得られることを意味する。

## 【0165】

## &lt;乾燥粉体&gt;

乾燥粉体について、ホソカワミクロン株式会社製パウダーテスター（型番：PT-X）を用い、下記評価を行った。

## 【0166】

## [ゆるめ嵩密度]

ステンレス製 100 mL（内径 50.46 mm × 深さ 50 mm）有底円筒容器に乾燥体を、葉さじを用いて 10 g / 分にて溢れる量まで入れ、当該乾燥体をすり切り後、0.01 g の位で重量を測定した。当該重量の 3 回の測定の数平均値を上記有底円筒容器の内容積で除して、ゆるめ嵩密度として算出した。

## 【0167】

## [固め嵩密度]

ゆるめ嵩密度で用いたのと同様の有底円筒容器の上部に、十分な容量の樹脂製アダプター（内径 50.46 mm × 長さ 40 mm）を密着するように接続し、ゆるめ嵩密度の測定と同様の手順で乾燥体を溢れる量まで入れた後、アダプターを接続したまま有底円筒容器に回転軸に偏心錘を取り付けたモーターで振幅 1.5 mm、50 Hz の振動を 30 秒間与えた。続いて、アダプターを除き、乾燥体をすり切り後、0.01 g の位で重量を測定する。当該重量の 3 回の測定の数平均値を上記有底円筒容器の内容積で除して、固め嵩密度として算出した。

## 【0168】

## &lt;ゴム硬化物&gt;

ゴム硬化物について、下記評価を行った。

## (1) 引張強度

J I S K - 6 2 5 1 の引張試験法により評価した。

## (2) 貯蔵弾性率

T A インスツルメント社製 粘弾性試験装置 A R E S - G 2 にて、ねじり方式により、25℃、周波数 10 Hz、歪み 3% における貯蔵弾性率を評価した。

## (3) セルロースナノファイバーの分散性

ゴム硬化物の加硫プレス面上の 5 cm 四方の領域について目視にて、セルロースナノファイバーの分散状態を下記の基準で評価した。

A : 凝集物が目視確認できない

B : 凝集物が少数（1 ~ 10 個）確認される。

C : 凝集が多数（11 個以上）確認される。

## 【0169】

## 使用材料

## &lt;液状ゴム&gt;

液状ゴム - 1 : ブタジエン - スチレンランダム共重合体（R I C O N 1 8 4、クレイバレー社から入手可能）、25℃における粘度 40000 cP、数平均分子量（Mn）3,200、重量平均分子量（Mw）14,000、Mw / Mn 4.3、ビニル量 19 mol %、芳香族スチレン量 8 mol %

液状ゴム - 2 : ブタジエン - スチレンランダム共重合体（R I C O N 1 0 0、クレイバレー社から入手可能）、25℃における粘度 75000 cP、数平均分子量（Mn）2

10

20

30

40

50

, 100、重量平均分子量 (Mw) 4,500、 $M_w/M_n$  2.1、ビニル量 42 mol %、芳香族スチレン量 9 mol %

【0170】

<溶液重合ゴム>

ゴム - 1 : アサブレン Y031 (旭化成 (株) より入手可能)

【0171】

<セルロースナノファイバー>

CNF - 1 : 微小繊維状セルロース (セリッシュ KY - 100G、ダイセルミライズ (株) から入手可能)

【0172】

CNF - 2 : 微小繊維状セルロース

コットンリントーパルプ3質量部を水27質量部に浸漬させて、パルパーで分散を行った。パルパー処理したコットンリントーパルプスラリー30質量部 (内、コットンリントーパルプ3質量部) に水を170質量部入れて水中に分散させて (固形分率1.5質量%)、ディスクリファイナー装置として相川鉄工 (株) 製 SDR14型ラボリファイナー (加圧型DISK式) を用い、ディスク間のクリアランスを1mmとして該水分散体を30分間叩解処理した。それに引き続き、クリアランスをほとんどゼロに近いレベルにまで低減させた条件下で徹底的に叩解を行い、叩解水分散体 (固形分濃度: 1.5質量%) を得た。得られた叩解水分散体を、そのまま高圧ホモジナイザー (ニロ・ソアビ社 (伊) 製 NSO15H) を用いて操作圧力100MPa下で10回微細化処理し、微細セルロース繊維スラリー (固形分濃度: 1.5質量%) を得た。そして、脱水機により固形分率10質量%まで濃縮し、CNF - 2の濃縮ケーキを得た。

【0173】

<ノニオン性界面活性剤>

界面活性剤 - 1 : ポリオキシエチレン (2) モノラウリルエーテル (エマルゲン102KG、花王 (株) から入手可能) ( ) 内はオキシエチレン鎖の繰り返し数

界面活性剤 - 2 : ソルビタンモノオレエート (レオドールSP-O10V、花王 (株) から入手可能)

界面活性剤 - 3 : ポリオキシエチレン (6) ソルビタンモノラウレート (レオドールTW-L106、花王 (株) から入手可能) ( ) 内はオキシエチレン鎖の繰り返し数

界面活性剤 - 4 : エチレングリコール - プロピレングリコール共重合体 (PEG-PPG) (サンニックスGL-3000、(株) 三洋化成から入手可能)

【0174】

<熱可塑性エラストマー>

SEBS H1052 : 製品名「タフテック H1052」、旭化成株式会社製

【0175】

<シリカ>

シリカ - 1 : 沈降シリカ (ULTRASIL 7000GR、デグサ社から入手可能)

【0176】

<シランカップリング剤>

Si75 : ビス (3 - (トリエトキシシリル) プロピル) ジスルフィド (エボニックジャパン (株) より入手可能)

【0177】

<オイル>

PF30 : 鉱油 (JXTGエネルギー (株) より入手可能)

【0178】

<加硫助剤>

酸化亜鉛 : 富士フィルム和光純薬 (株) より入手可能

ステアリン酸 : 富士フィルム和光純薬 (株) より入手可能

【0179】

10

20

30

40

50

## &lt;ワックス&gt;

サンノック：精選特殊ワックス（大内新興化学（株）より入手可能）

【0180】

## &lt;老化防止剤&gt;

ノクラック6C：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン（大内新興化学（株）より入手可能）

【0181】

## &lt;加硫促進剤&gt;

ノクセラ-CZ：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（大内新興化学（株）より入手可能）

10

ノクセラ-D：1,3-ジフェニルグアニジン（大内新興化学（株）より入手可能）

【0182】

ゴム組成物の調製

## &lt;実施例1&gt;

セリッシュKY100G（ダイセルファインケム社製）（セルロース繊維の水分散液）に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が5質量%となる水分散液とした。これに液状ゴム-1（RICON184）、及び界面活性剤-1を加え、最終的な組成として、水90質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム2.86質量%、界面活性剤2.14質量%となるように水分散体を調製した。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサーARE-310を用いて5分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスペック株式会社製SPH-201を用いて80 で乾燥させ、乾燥体を得た。得られた乾燥体をラボネクト株式会社製ミニスピードミルMS-05で粉碎したうえで、液状ゴム-1（RICON184）80質量部に乾燥体20質量部を加え、株式会社シンキー製自転公転ミキサーARE-310を用いて15分混合し、ゴム組成物を得た。

20

【0183】

## &lt;実施例2&gt;

セリッシュKY100G（ダイセルファインケム社製）（セルロース繊維の水分散液）に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が5質量%となる水分散液とした。これに界面活性剤-1を加え、最終的な組成として、水92.86質量%、セルロース繊維5質量%、界面活性剤2.14質量%となるような水分散体を調製した。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサーARE-310を用いて5分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスペック株式会社製SPH-201を用いて80 で乾燥させ、乾燥体を得た。得られた乾燥体をラボネクト株式会社製ミニスピードミルMS-05で粉碎したうえで、液状ゴム-1（RICON184）85.71質量部に乾燥体14.29質量部を加え、株式会社シンキー製自転公転ミキサーARE-310を用いて15分間混合し、ゴム組成物を得た。

30

【0184】

## &lt;実施例3&gt;

界面活性剤-1を界面活性剤-2に代えた以外は実施例2と同じ条件にて、ゴム組成物を作製した。

40

【0185】

## &lt;実施例4&gt;

界面活性剤-1を界面活性剤-3に代えた以外は実施例2と同じ条件にて、ゴム組成物を作製した。

【0186】

## &lt;実施例5&gt;

界面活性剤-1を界面活性剤-4に代えた以外は実施例2と同じ条件にて、ゴム組成物を作製した。

【0187】

50



## &lt; 比較例 1 &gt;

液状ゴム - 1 ( R I C O N 1 8 4 ) をそのまま用いた。

【 0 1 8 8 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

液状ゴム - 1 ( R I C O N 1 8 4 ) 9 0 質量部にシリカ - 1 を 1 0 質量部加え、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて 1 5 分間混合し、ゴム組成物を得た。

【 0 1 8 9 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

セリッシュ K Y 1 0 0 G ( ダイセルファインケム社製 ) ( セルロース繊維の水分散液 ) に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が 5 質量%となるような水分散液とした。これに液状ゴム - 1 ( R I C O N 1 8 4 ) を加え、最終的な組成として、水 9 2 . 8 6 質量%、セルロース繊維が 5 質量%、液状ゴム - 1 が 2 . 1 4 質量%の水分散体を得た。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて 5 分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスペック株式会社製 S P H - 2 0 1 を用いて 8 0 で乾燥させ、乾燥体を得た。得られた乾燥体をラボネクト株式会社製ミニスピードミル M S - 0 5 で粉碎したうえで、液状ゴム - 1 ( R I C O N 1 8 4 ) 8 5 . 7 1 質量部に、粉碎した乾燥体 1 4 . 2 9 質量部を加え、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて 1 5 分間混合し、ゴム組成物を得た。

【 0 1 9 0 】

結果を表 1 に示す。実施例 1 ~ 5 では、ゴム中にセルロースナノファイバーが良好に分散し、周波数 1 H z における貯蔵弾性率が高かった。比較例 3 では、凝集塊がゴム中に多数含まれており、貯蔵弾性率測定に供したものの、安定した測定値が得られなかった。

【 0 1 9 1 】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ゴム組成物 配合 (質量%)	液状ゴム-1	85.71	85.71	85.71	85.71	85.71	100	90	90
	CNF-1	10	10	10	10	10			10
	界面活性剤-1	4.29	4.29						
	界面活性剤-2			4.29					
	界面活性剤-3				4.29				
	界面活性剤-4					4.29			
	シリカ-1							10	
評価	周波数 1 Hz における 貯蔵弾性率 (Pa)	34393	18025	22767	18575	10706	12	360	測定 不可
	フィラー分散性 (A~C)	A	A	A	A	A	--	A	C

【 0 1 9 2 】

< ゴム組成物の熱可塑性エラストマーへの分散 >

< 実施例 6 >

セリッシュ K Y 1 0 0 G ( ダイセルファインケム社製 ) ( セルロース繊維の水分散液 ) に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が 5 質量%となる水分散液とした。これに液状ゴム - 2 ( R I C O N 1 0 0 )、及び界面活性剤 - 1 を加え、最終的な組成として、水 9 0 質量%、セルロース繊維 5 質量%、液状ゴム 7 . 8 6 質量%、界面活性剤 2 . 1 4 質量%となるように水分散体を調製した。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて 1 5 分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスペック株式会社製 S P H - 2 0 1 を

用いて80 で乾燥させ、ゴム組成物を得た。

【0193】

続いて、レオ・ラボ社製小型混練機 (X p l o r e) にて、熱可塑性エラストマー - 1 (S E B S H 1 0 5 2) 85 g にゴム組成物 15 g を加え、200 で5分間熔融混練し、セルロースナノファイバーが分散したゴムストランドを得た。得られたゴムストランドを200、10 k N で10分間熱プレスし、シートを得た。シートを目視観察したところ、凝集物は認められなかった。

【0194】

<比較例4>

セリッシュ K Y 1 0 0 G (ダイセルファインケム社製) (セルロース繊維の水分散液) に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が5質量%となる水分散液とした。これに界面活性剤 - 1 を加え、最終的な組成として、水 92.86 質量%、セルロース繊維 5 質量%、界面活性剤 2.14 質量%となるように水分散体を調製した。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて15分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスベック株式会社製 S P H - 2 0 1 を用いて80 で乾燥させ、セルロースナノファイバー含有組成物を得た。

10

【0195】

続いて、レオ・ラボ社製小型混練機 (X p l o r e) にて、熱可塑性エラストマー - 1 (S E B S H 1 0 5 2) 92.9 g にセルロースナノファイバー含有組成物 7.1 g を加え、200 で5分間熔融混練し、セルロースナノファイバーが分散したゴムストランドを得た。得られたゴムストランドを200、10 k N で10分間熱プレスし、シートを得た。シートを目視観察したところ、凝集物が多数確認された。

20

【0196】

<ゴム硬化物の製造>

<実施例7>

C N F - 2 (セルロース繊維の水分散液) に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が5質量%となる水分散液とした。これに液状ゴム - 1、及び界面活性剤 - 1 を加え、最終的な組成として、水 90 質量%、セルロース繊維 5 質量%、液状ゴム 2.86 質量%、界面活性剤 2.14 質量%となるように水分散体を調製した。当該水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて5分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスベック株式会社製 S P H - 2 0 1 を用いて80 で乾燥させ、乾燥体を得た。得られた乾燥体をラボネクト株式会社製ミニスピードミル M S - 0 5 で30秒間粉碎し、ゴム硬化物製造用粉体を得た。得られた乾燥粉体のゆるめ嵩密度及び固め嵩密度を前述の方法で測定した。

30

【0197】

続いて、東洋精機社製ラボプラストミルを70 に加熱して、ゴム - 1 (アサブレン Y 0 3 1) 100 質量部を加えて0.5分間混練りし、これにゴム硬化物製造用粉体 10 質量部、加硫助剤 (亜鉛華 2.5 質量部、及びステアリン酸 2 質量部)、ワックス 1.5 質量部、酸化防止剤 2 質量部を加えて5.5分間混練りして、1段目練りを実施した。次に70 に加熱したラボプラストミルに、得られた1段目練り組成物を加えて0.5分間混練りし、これに表2に示す組成に従って硫黄 1.7 質量部、加硫促進剤 (ノクセラ C Z 1.7 質量部、及びノクセラ D 2 質量部) を加えて2分間混練りした。得られた2段目練り組成物を160 で20分間、加硫プレスにて加硫し、ゴム硬化物を得た。

40

【0198】

<実施例8>

乾燥体の粉碎を、ラボネクト株式会社製ミニスピードミル M S - 0 5 に代えて、フレビット社フレドライブのハンマーミルを用いて行った以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0199】

50

## &lt; 実施例 9 &gt;

乾燥体の粉碎を、ラボネクト株式会社製ミニスピードミルMS-05に代えて、フレビット社フレドライブのコンカルスクリーンミルを用いて行った以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0200】

## &lt; 実施例 10 &gt;

乾燥体の粉碎を、ラボネクト株式会社製ミニスピードミルMS-05に代えて、フレビット社フレドライブのピンミルを用いて行った以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0201】

乾燥体を粉碎した粉体について、OsO<sub>4</sub>による染色を12時間行った後、エポキシ樹脂と混合し、常温で48時間放置してエポキシ樹脂を硬化させた。硬化させた試料をウルトラミクロトームにより切削し、平滑断面を作製し、Osプラズマコーティングを1秒間実施して、加速電圧1.5kV、WD3mm、上方検出器の条件にて、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社，SU8220）にて観察を行ったところ、セルロースナノファイバーがゴム成分で被覆されていた（図1）。図1中、濃灰色部分がセルロースナノファイバーであり、セルロースナノファイバー周囲の薄灰色部分が第1のゴム成分であり、黒色部分がエポキシ樹脂である。図1から、セルロースナノファイバーが第1のゴム成分によって被覆されていることが確認された。

【0202】

## &lt; 実施例 11 &gt;

界面活性剤として、界面活性剤-1に代えて、界面活性剤-2を使用した以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0203】

## &lt; 実施例 12 &gt;

水分散体の調製時の最終的な組成として、水90質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム2.86質量%、界面活性剤2.14質量%の代わりに、水92.86質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム1.43質量%、界面活性剤0.71質量%となるように水分散体を調製したこと、1段目練りの際にゴム硬化物製造用粉体10質量部を加える代わりに、7.14質量部を加える以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0204】

## &lt; 実施例 13 &gt;

水分散体の調製時の最終的な組成として、水90質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム2.86質量%、界面活性剤2.14質量%の代わりに、水93.58質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム0.71質量%、界面活性剤0.71質量%となるように水分散体を調製したこと、1段目練りの際にゴム硬化物製造用粉体10質量部を加える代わりに、6.42質量部を加える以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0205】

## &lt; 実施例 14 &gt;

水分散体の調製時の最終的な組成として、水90質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム2.86質量%、界面活性剤2.14質量%の代わりに、水85質量%、セルロース繊維5質量%、液状ゴム7.86質量%、界面活性剤2.14質量%となるように水分散体を調製したこと、乾燥体の粉碎を、ラボネクト株式会社製ミニスピードミルMS-05に代えて、SPEX社フリーザーミル6875を用いて凍結粉碎で行ったこと、以外は実施例7と同様にしてゴム硬化物を得た。

【0206】

## &lt; 実施例 15 &gt;

東洋精機社製ラボプラストミルを70に加熱して、ゴム-1（アサプレンY031）100質量部を加えて0.5分間混練りし、これに実施例7で製造したゴム硬化物製造用粉体30質量部を添加し、5.5分間混練してマスターバッチを作製した。その後、ラボ

10

20

30

40

50

プラストミルを70 に加熱して、ゴム - 1 (アサブレン Y 0 3 1) 6 7 質量部と前記マスターバッチ 4 3 質量部を加えて 0 . 5 分間混練りし、加硫助剤 (亜鉛華 2 . 5 質量部、及びステアリン酸 2 質量部)、ワックス 1 . 5 質量部、酸化防止剤 2 質量部を加えて 5 . 5 分間混練りして、1 段目練りを実施した。続いて、硫黄 1 . 7 質量部、加硫促進剤 (ノクセラ - C Z 1 . 7 質量部、及びノクセラ - D 2 質量部) を加えて 2 分間混練りした。得られた 2 段目練り組成物を 1 6 0 で 2 0 分間、加硫プレスにて加硫し、ゴム硬化物を得た。

【 0 2 0 7 】

< 参考例 5 >

乾燥体の乾燥を、エスベック株式会社製 S P H - 2 0 1 を用いて 8 0 で乾燥させる代わりに、ヘンシェルミキサーを用いて 8 0 で減圧乾燥にて行ったこと、乾燥後の粉体を粉碎することなく用いたこと以外は実施例 7 と同様にしてゴム硬化物を得た。

10

【 0 2 0 8 】

< 参考例 6 >

乾燥体の粉碎時間を 3 0 秒間から 5 秒間にした以外は実施例 7 と同様にしてゴム硬化物を得た。

【 0 2 0 9 】

< 参考例 7 >

C N F - 2 (セルロース繊維の水分散液) に精製水を加えて最終的なセルロースナノファイバーの含有量が 5 質量% となる水分散液とした。これに液状ゴム - 1、及び界面活性剤 - 1 を加え、最終的な組成として、水 8 2 . 8 6 質量%、セルロース繊維 5 質量%、液状ゴム 1 0 質量%、界面活性剤 2 . 1 4 質量% となるように水分散体を調製した。前記水分散体を、株式会社シンキー製自転公転ミキサー A R E - 3 1 0 を用いて 5 分間混合し、セルロースナノファイバー組成物の分散液を得た。得られた分散液を、エスベック株式会社製 S P H - 2 0 1 を用いて 8 0 で乾燥させ、乾燥体を得た。得られた乾燥体をラボネクト株式会社製ミニスピードミル M S - 0 5 で 3 0 秒間処理した。処理後の乾燥体は、粉体にならず、数 mm サイズの破片状であった。

20

【 0 2 1 0 】

続いて、東洋精機社製ラボプラストミルを 7 0 に加熱して、ゴム - 1 (アサブレン Y 0 3 1) 1 0 0 質量部を加えて 0 . 5 分間混練りし、これにゴム硬化物製造用粉体 1 7 . 1 4 質量部、加硫助剤 (亜鉛華 2 . 5 質量部、及びステアリン酸 2 質量部)、ワックス 1 . 5 質量部、酸化防止剤 2 質量部を加えて 5 . 5 分間混練りして、1 段目練りを実施した。次に 7 0 に加熱したラボプラストミルに、得られた 1 段目練り組成物を加えて 0 . 5 分間混練りし、これに表 2 に示す組成に従って硫黄 1 . 7 質量部、加硫促進剤 (ノクセラ - C Z 1 . 7 質量部、及びノクセラ - D 2 質量部) を加えて 2 分間混練りした。得られた 2 段目練り組成物を 1 6 0 で 2 0 分間、加硫プレスにて加硫し、ゴム硬化物を得た。

30

【 0 2 1 1 】

< 実施例 7 ~ 1 5、参考例 5 ~ 7 の評価結果 >

表 2 に、実施例 7 ~ 1 5、参考例 5 ~ 7 の評価結果を示した。実施例ではセルロースナノファイバーがゴム中に良好に分散し、顕著な物性向上が確認できた。

40

【 0 2 1 2 】

【 冊 2 】

表 2

		単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	参考例 5	参考例 6	参考例 7	
ゴム組成物 分散液配合	水	質量%	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	92.86	93.58	85.00	90.00	90.00	90.00	82.86	
	セロース	質量%	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
	/-カチオン 界面活性剤	質量%	2.14	2.14	2.14	2.14		0.71	0.71	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	
	界面活性剤-2	質量%					2.14								
評価	液状ゴム	質量%	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	1.43	0.71	7.86	2.86	2.86	2.86	10.00	
	粉体	ゆるめ嵩密度	g/cm <sup>3</sup>	0.095	0.089	0.196	0.073	0.138	0.127	0.234	0.096	0.360	0.315	粉体に ならず	
		固め嵩密度	g/cm <sup>3</sup>	0.200	0.138	0.387	0.101	0.188	0.237	0.308	0.210	0.591	0.465		
	ゴム硬化物	貯蔵弾性率	MPa	1.51	1.68	1.45	1.71	1.47	1.44	1.31	2.10	1.66	0.84	0.92	0.79
		引張強度	MPa	2.04	2.61	1.96	2.77	2.11	2.15	1.78	3.51	2.39	1.60	1.53	1.21
		分散性 (目視)	A~C	A	A	B	A	A	A	B	A	A	C	C	C

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 1 3 】

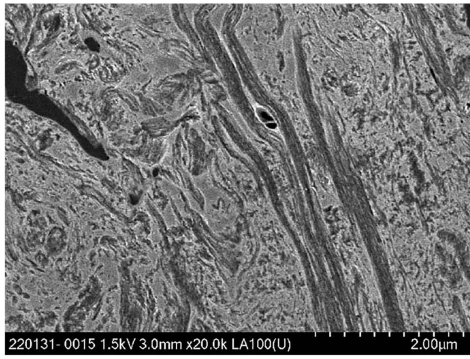
本開示に係るゴム組成物は、良好な物性を有する成形体を形成し得ることから、産業用機械部品、一般機械部品、自動車・鉄道・車両・船舶・航空宇宙関連部品、電子・電気部品、建築・土木材料、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材、容器・包装部材、等の広範な用途に好適に適用され得る。

50

【 図面 】

【 図 1 】

図1



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

旭化成株式会社内

(72)発明者 河原 一文

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 馬場 敦志

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開2015-221855(JP,A)

特開2008-195790(JP,A)

特開2018-035216(JP,A)

特表2019-526628(JP,A)

特開2021-001253(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 1/02

C08L 21/00

C08J 3/22