

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年6月7日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/074019 A1

- (51) 国際特許分類: *D01F 2/00* (2006.01) *C08B 16/00* (2006.01) *B60C 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077697
- (22) 国際出願日: 2011年11月30日(30.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-267898 2010年11月30日(30.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本 健一(SUGIMOTO Kenichi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 小出 光治(KOIDE Mitsuharu) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2012/074019 A1

(54) Title: PURIFIED CELLULOSE FIBERS, FIBER-RUBBER COMPLEX, AND TIRE

(54) 発明の名称: 精製セルロース繊維、繊維-ゴム複合体及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention relates to: purified cellulose fibers which have an initial elastic modulus of 2.30 cN/dtex or more in regions each having an elongation of 0.5-0.7% and are produced by the wet-spinning or dry-spinning of a cellulose-dissolved solution prepared by dissolving a cellulose raw material in an ionic liquid; and a fiber-rubber complex and a tire, each of which is produced using the purified cellulose fibers.

(57) 要約: 本発明は、伸びが0.5~0.7%領域における初期弾性率が2.30 cN/dtex以上であり、イオン液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を湿式紡糸又は乾湿式紡糸した精製セルロース繊維、それをを用いた繊維-ゴム複合体及びタイヤに関する。

## 明 細 書

### 発明の名称：精製セルロース繊維、繊維－ゴム複合体及びタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、精製セルロース繊維、繊維－ゴム複合体及びタイヤに関する。  
本願は、2010年11月30日に、日本に出願された特願2010-267898号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] セルロース繊維は、寸法安定性が良く、接着性が高く、また弾性率の温度依存性が低い等の利点があることから、レーヨン繊維として一般的にタイヤに用いられている。

しかし、レーヨンは、製造工程で二硫化炭素を排出し、環境負荷が非常に高いという問題を有する。このため、レーヨンは、環境負荷の少ない原材料で製品を製造したいという社会的な要求を満たしていない。

[0003] 上記の寸法安定性が良く、接着性が高く、また弾性率の温度依存性（温度変化に対する、弾性率変化）が低いといった特徴は、繊維材料がセルロースであり、その性質に大きく依存している。ポリエステル、ナイロン等の合成繊維もタイヤ用補強コードとして用いられるが、セルロース繊維と同程度の寸法安定性、接着性、及び弾性率を得ることは困難である。

従って、現状では、環境負荷が高いにもかかわらず、一部タイヤにはレーヨンが用いられている。

[0004] 近年、地球の環境保全が求められている。特に、化石燃料に依存しないセルロースを原材料として用いることが望まれている。上述した問題点である、レーヨンの製造で環境負荷の高い二硫化炭素を使用する必要性は、セルロースを繊維化（紡糸）する際に、溶融又は溶解することにある。

セルロースを溶融又は溶解するためには、セルロースの1繰り返し単位あたりに3箇所ある水酸基の分子内及び分子間の水素結合を断つ必要がある。レーヨンの製造においては、二硫化炭素によって水酸基を化学修飾し、水素

結合を断つことで、セルロースを溶解することができる。水酸基を化学修飾することにより紡糸し、その後水酸基を再生したセルロース繊維は、一般に再生セルロースと呼ばれる。現在、レーヨン以外のセルロース繊維がタイヤ補強用に一般的に用いられない理由は、工業的な方法でセルロースを溶融、溶解することが困難なこと、さらに、セルロースを繊維化する際に高い強度、切断伸度を得る方法が困難な為である。

[0005] これに対して、N-メチルモルフォリン-N-オキシド (NMMO) を溶媒として用いた精製セルロース繊維の製造方法が報告されている。この方法によれば、セルロース自体の化学修飾を伴わず、二硫化炭素を排出せずにセルロースを溶解することが可能である。また、この方法で製造されたセルロース溶解液を乾湿式紡糸して得られる精製セルロース繊維は、環境負荷が少ないという点および化学修飾された水酸基が残留しない点で優れている（特許文献1）。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開2006-188806号公報  
特許文献2：米国特許第1943176号  
特許文献3：日本国特開昭60-144322号公報  
特許文献4：日本国特許第4242768号公報  
特許文献5：米国特許出願公開第2008/0269477号  
特許文献6：中国特許第101328626号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、NMMOを溶媒として用いて製造された精製セルロース繊維は、十分な強力と十分な切断伸度の両方を備えていないため、タイヤ用途への応用が困難である。

一般的に、強力と切断伸度は、トレードオフの関係にある。すなわち、N

MMOを用いて紡糸した繊維に十分な強力を付与すると、切断伸度が低くなり、逆に、十分な切断伸度を付与すると、強力が低くなる。例えば、特許文献1に記載されているNMMOを溶媒として用いて製造された精製セルロース繊維は、十分な切断伸度を備えていない。さらに、NMMOは、爆発性を有しているため、生産時の安全性が低く、爆発のリスクがあるという問題も有している。

強力は、分子配向等のみでなく、内部欠陥等の複数の複雑な要因が合わさって決まる物性であり、初期弾性率と必ずしも連動して決まる物性ではない。

[0008] ところで、近年、乗用車タイヤに要求される性能は、車の性能と相まって益々厳しくなっている。このため、操縦安定性は、最も重要視される性能の一つである。上述したレーヨン繊維が用いられたタイヤは操縦安定性に優れた性能を発揮している。

[0009] 繊維の初期弾性率が不足する場合、操縦安定性及び耐カット性に悪影響を及ぼす。また、切断伸度が低いと、外部からの入力に対してカットされやすくなる。従って、精製セルロース繊維には、初期弾性率及び切断伸度の両方を十分備えていることが要求されており、現在タイヤに使用されているレーヨンの性質よりも、その初期弾性率及び切断伸度のいずれか一つでも著しく低下すると、タイヤ性能に支障をきたしてしまう。

[0010] 一方、数種類のイオン液体がセルロースを効率よく溶解することが報告されている（特許文献2～4）。イオン溶液によるセルロースの溶解は溶媒和によるものであり、精製セルロース繊維の製造工程で二硫化炭素の様な有害物質を排出しない。前記精製セルロース繊維の製造は、溶解されたセルロースを、水、アルコール等の極性溶媒、又は水もしくはアルコール等の極性溶媒とイオン液体の水溶液中を通すことで容易に達成される。上記イオン液体を用いたセルロース繊維の紡糸は、特許文献5及び6に報告されている。

イオン液体は爆発性を有さないため、生産時の安全性が高い。また、イオン液体を用いたセルロースの紡糸は、NMMOを用いた場合とは異なり、老

化防止剤や界面活性剤を添加することなく行うことができる。この結果、物質及びエネルギーを節約することができる。

前述した理由により、イオン液体を用いて、十分な初期弾性率及び十分な切断伸度の両方が得られる精製セルロース繊維の製造方法が望まれている。

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、二硫化炭素排出を抑制した環境負荷の少ない原材料を用いて製造された精製セルロース繊維であって、初期弾性率及び切断伸度に優れた精製セルロース繊維、それを用いた繊維-ゴム複合体、及びそれを用いたタイヤ特性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

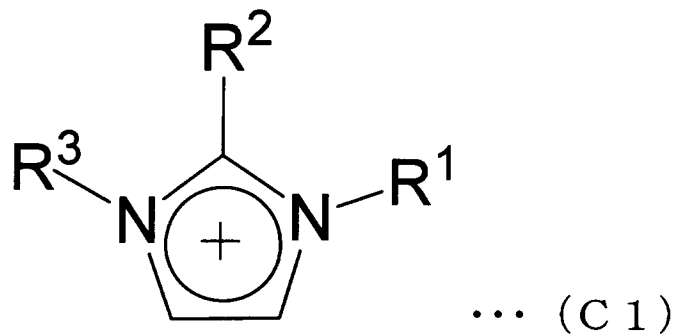
[0012] 本発明は、下記の特徴を有する精製セルロース繊維、それを用いた繊維-ゴム複合体、及びそれを用いたタイヤを提供する。

(1) 伸びが0.5~0.7%の領域における初期弾性率が2.30cN/dtex以上である精製セルロース繊維であって、前記精製セルロース繊維は、イオン液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を湿式紡糸又は乾湿式紡糸したものである精製セルロース繊維。

(2) 前記精製セルロースの切断伸度(EB)が10.0%以上である前記精製セルロース繊維。

(3) 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部から成り、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一つである前記精製セルロース繊維。

(4) 前記カチオン部が下記一般式(C1)で表されるイミダゾリウムイオンである前記精製セルロース繊維。

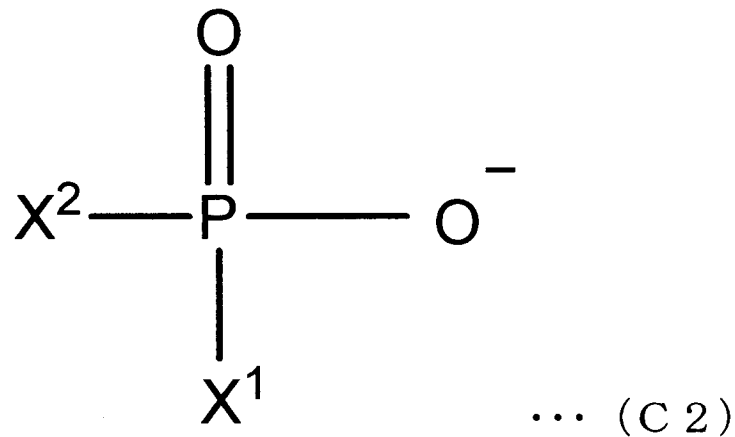


[式中、 $R^1$ は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、 $R^2$ は、水素原子又はメチル基を示し、 $R^3$ は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

(5) 前記アニオン部がリンを含む化合物で構成される前記精製セルロース繊維。

この場合、アニオン部にリンを含む化合物であるイオン液体は、繊維の分子量が低下しにくく、耐熱性が高い（すなわち、熱分解しにくい）。耐熱性が高いため、紡糸温度を高くすることができ、またリサイクル時の収率が高い。一般的に、工業的に精製セルロース繊維を製造する場合、溶解液を水もしくはアルコール等の極性溶媒とイオン液体との混合溶液中に通して繊維化の際に流出するイオン液体はリサイクルされる。蒸留等の際に、熱をかけるので、熱安定性を備えることは重要となる。イオン液体以外の液体成分を揮発させてイオン液体を再利用する場合、熱をかけるので、耐熱性はリサイクルの収率に影響を与える。

(6) 前記アニオン部のリンを含む化合物が下記一般式(C2)で表されるリン酸イオン、ホスホン酸イオン、ホスフィン酸イオンのいずれかである前記精製セルロース繊維。



[式中、 $X^1$ と $X^2$ とは互いに独立し、 $X^1$ は水素原子、水酸基、又は $OR^4$ であり、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $X^2$ は水素原子又は $OR^5$ であり、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。]

(7) 前記精製セルロースの強力 (TB) と切断伸度 (EB) が下記一般式 (1) の関係を満たす前記精製セルロース繊維。

$$\frac{\text{TB}}{\text{EB}^{-0.52}} \geq 13 \quad \dots \text{ (1)}$$

(8) 前記精製セルロースの強力 (TB) が  $5.1 \text{ cN/dtex}$  以上である前記精製セルロース繊維。

(9) 前記精製セルロースの強力 (TB) が  $5.4 \text{ cN/dtex}$  以上である前記精製セルロース繊維。

(10) 前記精製セルロースの強力 (TB) と切断伸度 (EB) が下記一般式 (2) の関係を満たす前記精製セルロース繊維。

$$\text{TB} \times \text{EB} \leq 80 \quad \dots \text{ (2)}$$

(11) 前記精製セルロースを用いて、ゴム材料と複合材料化した繊維ーゴム複合体。

(12) 前記繊維ーゴム複合体を用いたタイヤ。

(13) 前記繊維-ゴム複合体をカーカスプライとして用いた前記タイヤ。

[0013] 本発明によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、精製セルロース繊維を製造することができるため、環境負荷を低減することができる。

また、本発明の繊維-ゴム複合体は、初期弾性率及び切断伸度に優れた精製セルロース繊維を用いたものであるため、利用価値が高い。

さらに、本発明のタイヤは、本発明の繊維-ゴム複合体を用いたものであるため、良好なタイヤ性能を有する。

### 発明を実施するための形態

[0014] [精製セルロース繊維]

まず、本発明の繊維-ゴム複合体に用いられる精製セルロース繊維について説明する。

本発明に用いられる精製セルロース繊維の物性は、伸びが0.5~0.7%の領域における初期弾性率が2.30cN/dtex以上である。

以下、本発明に用いられる精製セルロース繊維の好ましい製造方法について説明する。

[0015] 本発明において、精製セルロース繊維は、イオン液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を湿式紡糸又は乾湿式紡糸したものが好ましい。

前記湿式紡糸又は乾湿式紡糸の紡糸法は、特に限定されず、公知の紡糸法により精製セルロース繊維を紡糸することができる。

イオン液体と有機溶媒とを配合することによりセルロース溶解液を作製してもよい。

[0016] 本発明において、セルロース原料は、セルロースを含むものであれば特に限定されず、植物由来のセルロース原料であってもよく、動物由来のセルロース原料であってもよく、微生物由来のセルロース原料であってもよく、又は再生セルロース原料であってもよい。

植物由来のセルロース原料としては、木材、綿、麻、又はその他の草本類等の未加工の天然植物由来のセルロース原料や、パルプ、木材粉、又は紙製



品等の予め加工処理を施された植物由来の加工セルロース原料が挙げられる。

動物由来のセルロース原料としては、ホヤ由来のセルロース原料が挙げられる。

微生物由来のセルロース原料としては、Aerobacter属、Acetobacter属、Achromobacter属、Agrobacterium属、Alcaligenes属、Azotobacter属、Pseudomonas属、Rhizobium属、又はSarcina属等に属する微生物の産生するセルロース原料が挙げられる。

再生セルロース原料としては、上記のような植物、動物、又は微生物由来のセルロース原料を、ビスコース法等の公知の方法により再生したセルロース原料が挙げられる。

特に、本発明におけるセルロース原料としては、イオン液体に良好に溶解するパルプが好ましい。

[0017] 本発明において、前記セルロース原料を、イオン液体を含む液体に溶解する前に、イオン液体への溶解性を向上させる目的でセルロース原料に前処理を施すことができる。前処理として具体的には、乾燥処理や、粉碎、摩砕等の物理的粉碎処理や、酸やアルカリを用いた化学的変性処理等を行うことができる。これらはいずれも常法により行うことができる。

[0018] 本発明において、イオン液体とは、100℃以下で液体であり、且つ、イオンのみからなり、カチオン部またはアニオン部、或いはその両方が有機イオンから構成される溶媒をいう。

[0019] 前記イオン液体のカチオン部としては、特に限定されるものではなく、一般的にイオン液体のカチオン部に用いられるものを使用することができる。

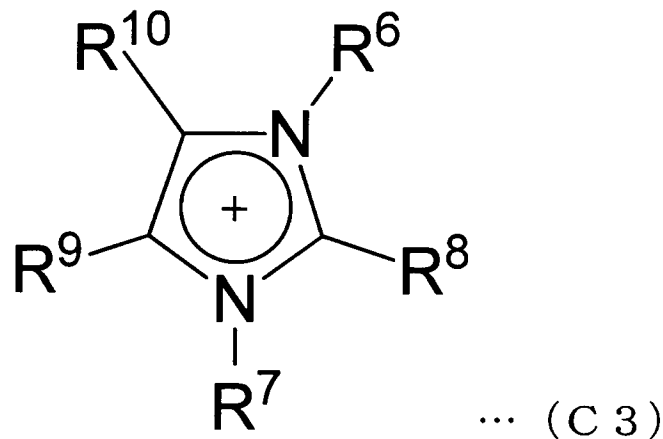
本発明のイオン液体のカチオン部の好ましいものとしては、含窒素芳香族イオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンが挙げられる。

[0020] 含窒素芳香族カチオンとして、具体的には、例えばピリジニウムイオン、ピリダジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオン、イミ

ダゾリウムイオン、ピラゾニウムイオン、オキサゾリウムイオン、1, 2, 3-トリアゾリウムイオン、1, 2, 4-トリアゾリウムイオン、チアゾリウムイオン、ピペリジニウムイオン、又はピロリジニウムイオン等が挙げられる。

特に、含窒素芳香族カチオンとしては、イミダゾリウムイオン、ピリミジニウムイオンが好ましく、下記一般式 (C 3) で表されるイミダゾリウムイオンがより好ましい。

[0021]



[式中、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数2～10のアルケニル基であり、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。]

[0022] 式 (C 3) 中、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数2～10のアルケニル基である。

炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。

直鎖状のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、又はデシル基等が挙げられる。

分岐鎖状のアルキル基としては、具体的には、1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチ

ル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、又は4-メチルペンチル基などが挙げられる。

環状のアルキル基としては、単環式基であっても、多環式基であってもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式基、ノルボルニル基、アダマンチル基、又はイソボルニル基等の多環式基が挙げられる。

$R^6 \sim R^7$ におけるアルキル基の炭素数は、1~8が好ましく、1~4がより好ましい。

炭素数2~10のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルキル基において、炭素-炭素間の一つの単結合を二重結合に置換したものが例示でき、好ましい例としては、ビニル基又はアリル基等が挙げられる。尚、二重結合の位置は特に限定されない。

$R^6 \sim R^7$ におけるアルケニル基の炭素数は、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。

また、 $R^6 \sim R^7$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0023] 式(C3)中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基である。

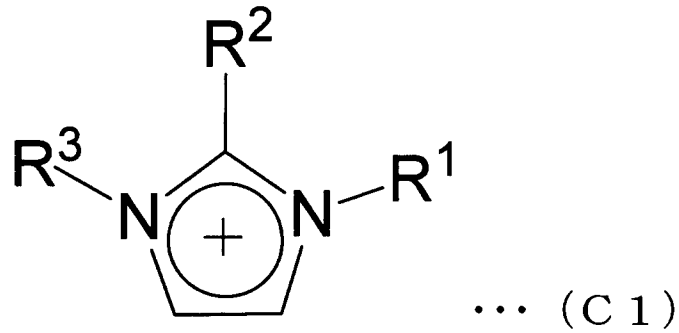
炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。直鎖状、分岐鎖状、及び環状のアルキル基としては、上記 $R^5 \sim R^6$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^7 \sim R^9$ におけるアルキル基の炭素数は、1~6が好ましく、1~3がより好ましいが、アルキル基ではなく、水素原子がさらに好ましい。

また、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0024] 式(C3)で表されるイミダゾリウムイオンの好ましい具体例を、下記式(C1)として示す。

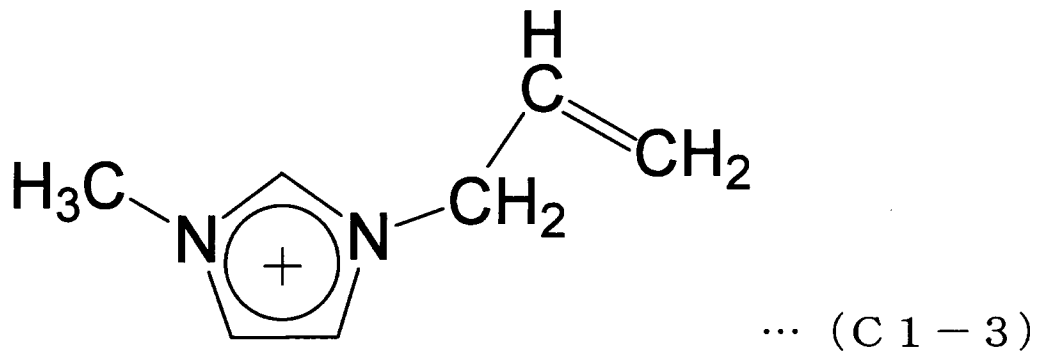
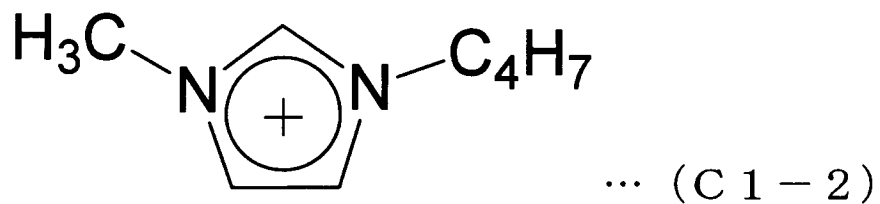
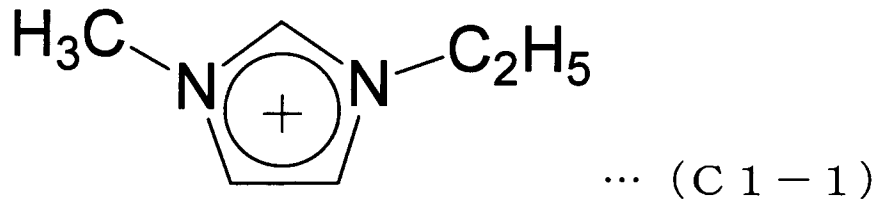
[0025]



[式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基を示し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

[0026] また、式 (C 1) で表されるイミダゾリウムイオンの好ましい具体例を、下記式 (C 1-1) ~ (C 1-3) として示す。

[0027]



[0028] フォスフォニウムイオンとしては、「P<sup>+</sup>」を有するものであれば特に限定されるものではなく、好ましいものとして、具体的には、一般式「R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>」(

複数のRは、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～30の炭化水素基である。)」で表されるものが挙げられる。

炭素数1～30の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基（アルキル基）が好ましく、前記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素数が1～20が好ましく、炭素数が1～16がより好ましい。具体的には、直鎖状のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、又はヘキサデシル基等が挙げられる。

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が3～30であり、炭素数が3～20が好ましく、炭素数が3～16がより好ましい。具体的には、分岐鎖状のアルキル基として、1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、又は4-メチルペンチル基などが挙げられる。

環状のアルキル基としては、炭素数が3～30であり、炭素数が3～20が好ましく、炭素数が3～16がより好ましく、単環式基であっても、多環式基であってもよい。具体的には、環状のアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、又はシクロオクチル基等の単環式基、又はノルボルニル基、アダマンチル基、又はイソボルニル基等の多環式基が挙げられる。

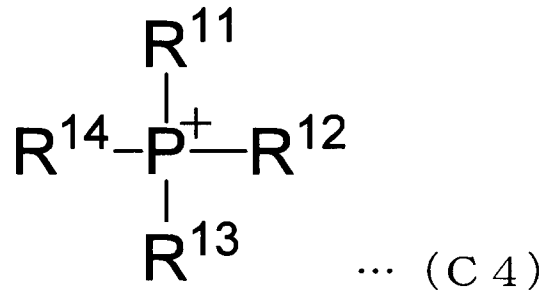
芳香族炭化水素基としては、炭素数が6～30が好ましい。具体的には、芳香族炭化水素基として、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル基、又はトリル基等のアリール基や、ベンジル基、フェネチル基

、ナフチルメチル基、又はナフチルエチル基等のアリールアルキル基が挙げられる。

一般式「 $R_4P^+$ 」中の複数のRは、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0029] 特に、フォスフォニウムカチオンイオンとしては、下記式（C4）で表されるカチオン部が好ましい。

[0030]



[式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～16のアルキル基である。]

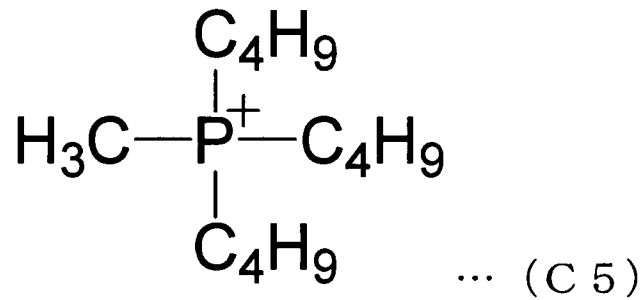
[0031] 式（C4）中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～16のアルキル基である。炭素数1～16のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。直鎖状、分岐鎖状、及び環状のアルキル基としては、上記した同様のものが挙げられる。

また、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。特に、入手の容易さから、 $R^{11} \sim R^{14}$ の3つ以上が同じであることが好ましい。

[0032] 本発明において、 $R^{11} \sim R^{14}$ のアルキル基としては、炭素数1～14の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましく、また炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が特に好ましい。

式（C4）で表されるカチオン部の好ましい具体例を、下記式（C5）として示す。

[0033]



[0034] 本発明において、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一種以上であることがより好ましい。

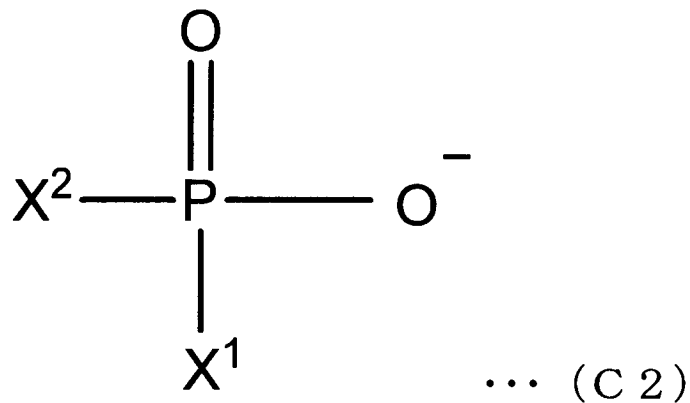
[0035] 本発明において、アニオン部として、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、又はホスフィン酸イオンが挙げられる。

ハロゲンイオンとしては、クロライドイオン、ブロマイドイオン、又はヨウダイドイオンが挙げられ、クロライドイオンが好ましい。

カルボキシレートイオンとしては、ホルメートイオン、アセテートイオン、プロピオネートイオン、ブチレートイオン、ヘキサノアートイオン、マレエートイオン、フマレートイオン、オキサレートイオン、レクテートイオン、又はピルベートイオン等が挙げられる。カルボキシレートイオンとして、ホルメートイオン、アセテートイオン、及びプロピオネートイオンが好ましい。

特に、アニオン部がリン原子を含む化合物を有することが好ましく、下記一般式 (C 2) で表されるリン酸イオン、ホスホン酸イオン、ホスフィン酸イオンのいずれかであることがより好ましい。

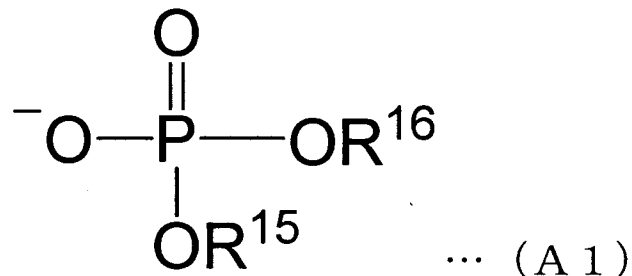
[0036]



[式中、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は独立しており、 $\text{X}^1$ は水素原子、水酸基又は $\text{OR}^4$ であり、 $\text{R}^4$ は炭素数が1～4のアルキル基を示し、 $\text{X}^2$ は水素原子又は $\text{OR}^5$ であり、 $\text{R}^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。]

ホスホン酸イオンとしては、下記一般式(A1)で表されるものが挙げられる。

[0037]



[式中、 $\text{R}^{15}$ ～ $\text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基である。]

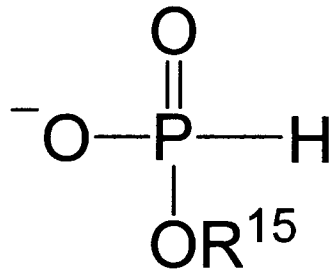
[0038] 式(A1)中、 $\text{R}^{15}$ ～ $\text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であり、アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。特に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。 $\text{R}^{15}$ ～ $\text{R}^{16}$ のアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。また、工業上の理由から、炭素数1又は2のアルキル基が特に好ましい。 $\text{R}^{15}$ と、 $\text{R}^{16}$ とは、同じであってもよく、異なってもよい。

[0039] 上記したホスホン酸イオンの中で、ジメチルホスホン酸イオン、ジエチルホスホン酸イオンが好ましい。

[0040] ホスフィン酸イオンとしては、下記一般式(A2)で表されるものが挙げ



られる。



… (A 2)

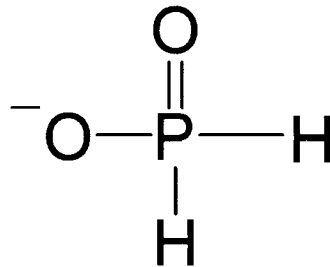
[式中、R<sup>15</sup>は上記と同様である。]

[0041] 式 (A 2) 中、R<sup>15</sup>は、式 (A 1) 中のR<sup>15</sup>と同様である。

[0042] 上述したホスフィン酸イオンの中で、メチルホスフィン酸イオンが好ましい。

[0043] リン酸イオンは、下記一般式 (A 3) で表される。

[0044]



… (A 3)

[0045] また、その他のアニオン部として、擬ハロゲンイオンも挙げられる。擬ハロゲンイオンは、ハロゲンイオンの特性に類似した特性を有する。擬ハロゲンイオンとしては、シアネートイオン、オキソシアネートイオン、チオシアネートイオン、又はセレノシアネートイオン等が挙げられる。

[0046] 本発明においては、前記アニオン部が上記したリンを含む化合物で構成されていることが好ましい。また、前記アニオン部のリンを含む化合物として、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、及びホスフィン酸イオンが特に好ましい。

[0047] アニオン部がリンを含む化合物からなるイオン液体は、アニオン部をハロゲンイオンとした場合と比較して、その粘度及び融点が低い。このため、上

記イオン液体を用いた精製セルロース繊維が紡糸しやすいという点で優れている。

また、アニオン部がリンを含む化合物からなるイオン液体は、アニオン部をカルボキシレートイオンとした場合と比較して、繊維の分子量が低下しにくく、耐熱性が高い（すなわち、高温下において熱分解しにくい）。このため、上記イオン液体を用いた精製セルロース繊維を紡糸する際に、紡糸温度を高くすることができる。その結果、より高い紡糸温度における精製セルロース繊維の生産性を確保することができる。例えば、アニオン部をカルボキシレートとした場合、紡糸温度が130℃以上という条件下において、精製セルロースを紡糸する生産性が低下してしまう。しかしながら、アニオン部がリンを含む化合物である場合、紡糸温度が150℃という高熱条件下であっても、精製セルロース紡糸の生産性を維持することができる。

さらに、上記イオン液体を再利用した場合、再利用の収率が高い。したがって、精製セルロース繊維を連続的に生産するために必要なイオン液体量、イオン液体の生産に必要な物質及びエネルギーが増加することを防ぐことができる。

[0048] 本発明におけるイオン液体は、上述したカチオン部とアニオン部とから構成される。カチオン部とアニオン部との組合せは、特に限定されるものではなく、セルロース原料を好適に溶解できるものを適宜選択することができる。

本発明におけるイオン液体としては、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（C4AmimAc）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（C2AmimAc）、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（AminCl）、及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルフォスファート（C2mimDEP）が好ましい。また、本発明におけるイオン液体としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホート（C2mimMEP）及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィナート（C2mimHPO）がより好ましい。

上記したイオン液体を用いた場合、例えば1-ブチル-3-イミダゾリウムクロライドをイオン液体として用いた場合と比較して、繊維の分子量が低下することを防ぐことができる。

[0049] 上記したイオン液体の粘度は、低いほうが好ましい。粘度が高いイオン液体を用いた場合、セルロース原料をイオン液体に溶解することが困難となる。セルロース原料の溶解が困難な場合、溶け残ったセルロース原料が大量に生じるため、紡糸時にフィルターの目詰まりが生じる。その結果、生産性が低下する。また、上記した溶け残ったセルロース原料は、繊維中に混入すると繊維の破壊核となる。その結果、繊維の品質が低下する。一方、粘度が低いイオン液体を用いた場合、セルロース原料をイオン液体に溶解する際、セルロース原料がイオン液体へよく浸透する。このため、イオン液体にセルロースを容易に溶解することができる。

[0050] 本発明において、セルロース原料を溶解する液は、上記イオン液体を含む。

上記液は、イオン液体以外の液体成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。イオン液体以外の液体成分として、具体的には、有機溶媒が挙げられる。

[0051] 有機溶媒としては、イオン液体以外であれば特に限定されなく、イオン液体との相溶性や、粘性等を考慮して、適宜選択することができる。

特に、有機溶媒としては、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒、環状エーテル系溶媒、及び芳香族アミン系溶媒からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0052] アミド系溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、又は1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド、又はヘキサメチレンスルホキシド等が挙げられる。

ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、又はベンゾニトリル等が挙げられる。

環状エーテル系溶媒としては、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、又は1, 3, 5-トリオキサソラン等が挙げられる。

芳香族アミン系溶媒としては、ピリジン等が挙げられる。

[0053] 上記した有機溶媒を用いる場合、イオン液体と有機溶媒との配合質量比は、6 : 1 ~ 0.1 : 1 が好ましく、5 : 1 ~ 0.2 : 1 がより好ましく、4 : 1 ~ 0.5 : 1 がさらに好ましい。上記範囲内の配合質量比により、セルロース原料を膨潤しやすい溶媒を得ることができる。

また、有機溶媒の使用量は、特に限定されないが、セルロース原料1質量部に対して、1 ~ 30質量部が好ましく、1 ~ 25質量部が好ましく、3 ~ 20質量部がより好ましい。上記範囲内の使用量により、適度な粘度のセルロース溶解液を得ることができる。

上記した有機溶媒を、イオン液体と併せて用いることにより、セルロース原料の溶解性がより向上する。

[0054] 本発明において、セルロース原料をイオン液体を含む液に溶解する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、イオン液体を含む液と、セルロース原料とを接触させ、必要に応じて加熱や攪拌を行うことにより、セルロース溶解液を得ることができる。

イオン液体を含む液と、セルロース原料とを接触させる方法は、特に限定されるものではなく、例えば、イオン液体を含む液にセルロース原料を添加してもよいし、セルロース原料にイオン液体を含む液を添加してもよい。

溶解の際に加熱を行う場合、加熱温度は、30 ~ 200℃が好ましく、70 ~ 180℃がより好ましく、80 ~ 150℃がさらに好ましい。加熱を行うことにより、セルロース原料の溶解性がさらに向上する。

攪拌の方法は、特に限定されるものではなく、攪拌子、攪拌羽根、又は攪拌棒等を用いてイオン液体を含む液とセルロース原料とを機械的に攪拌してもよく、イオン液体を含む液とセルロース原料とを密閉容器に封入し、容器を振とうすることにより攪拌してもよい。攪拌の時間は、特に限定されなく

、セルロース原料が好適に溶解されるまで攪拌を行うことが好ましい。またイオン液体を含む液とセルロース原料を、一軸又は複数軸を有する押出機や混練機等によって、溶解してもよい。

[0055] また、本発明のイオン液体を含む液が、イオン液体に加えて有機溶媒を含む場合、有機溶媒とイオン液体とは、予め混合しておいてもよく、イオン液体とセルロース原料とを混合した後に、有機溶媒を添加して溶解してもよく、有機溶媒とセルロース原料とを混合した後に、イオン液体を添加して溶解してもよい。

特に、有機溶媒とイオン液体とを予め混合して混合液を製造しておくことが好ましい。この際、有機溶媒とイオン液体とが均一に混合されるよう、70～180℃において5～30分程度加熱しながら攪拌し、イオン液体を含む液が均一になるまで混合しておくことが好ましい。

[0056] 上記した方法により得られたセルロース溶解液を用いて、上記した乾湿式紡糸又は湿式紡糸等の公知の紡糸法により、精製セルロース繊維を紡糸することができる。

[0057] 上記した方法により得られた精製セルロース繊維は、伸びが0.5～0.7%の領域における初期弾性率が2.30 cN/dtex以上である。

上記した方法により得られた精製セルロース繊維は、25℃における強力TB (cN/dtex) と切断伸度EB (%) の関係が下記式(1)及び下記式(2)を満たし、かつ、150℃における強力をHT (cN/dtex) としたときの強力保持率 (HT/TB) が70～100 (%) である。

[0058]

$$\frac{TB}{EB^{-0.52}} \geq 13 \quad \dots (1)$$

$$TB \times EB \leq 80 \quad \dots (2)$$

[0059] 強力 (TB) は、5.1 cN/dtex以上がより好ましく、5.4 cN/dtex以上がさらに好ましい。

切断強度（EB）は、10%～30%の範囲内が好ましく、10%～25%の範囲内がより好ましく、10%～20%がさらに好ましい。

初期弾性率は、 $2.30\text{ cN/dtex} \sim 8.0\text{ cN/dtex}$ の範囲内が好ましく、 $2.30\text{ cN/dtex} \sim 6.0\text{ cN/dtex}$ の範囲内がより好ましく、 $2.30\text{ cN/dtex} \sim 5.0\text{ cN/dtex}$ の範囲内がさらに好ましい。初期弾性率が上記範囲より下である場合、操縦安定性及び耐カット性が低下する。初期弾性率が上記範囲より上である場合、精製セルロースを用いてタイヤを成形することが困難になり、タイヤの振動特性に悪影響を与える。また、その乗用車に乗車した人間の乗り心地が悪くなるという悪影響がある。

[0060] 初期弾性率及び切断伸度に優れた精製セルロース繊維を用いた本発明の繊維-ゴム複合体を、カーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層として使用することで、高性能のタイヤを得ることができる。特に、本発明の繊維-ゴム複合体をカーカスプライに使用することが好ましい。これにより、操縦安定性に優れたタイヤを得ることができる。

また、カーカスプライ、ベルトプライ、又はベルト保護層の少なくとも1つに繊維-ゴム複合体を使用してもよいが、カーカスプライ、ベルトプライ、及びベルト保護層の全てに繊維-ゴム複合体を使用することもできる。

[0061] 前記セルロース繊維から作製されるコードとしては、撚りを加えた1本のフィラメント束からなる片撚り構造、下撚りした複数本のフィラメント束を上撚りにて合わせた双撚り構造が採用される。コード1本当たりの繊度としては、 $1400 \sim 6000\text{ dtex}$ が好ましく、 $1400 \sim 4000\text{ dtex}$ がより好ましい。 $1400\text{ dtex}$ 未満のコードを用いると、タイヤ強度を保つためにカーカスの枚数を増やす必要があり、タイヤ重量の増加を招く。 $6000\text{ dtex}$ を超えるコードを用いた場合、カーカス層の厚さが必要以上に増加してしまい、タイヤ重量の増加を招く。

[0062] コードの撚り係数は、 $0.30 \sim 0.80$ が好ましく、 $0.50 \sim 0.70$ がより好ましい。

撚り係数  $\tan \theta$  は、以下の式 (3) で求まる。

$$\tan \theta = T \sqrt{0.125 \times \frac{D}{\rho}} \times 10^{-3} \quad \dots (3)$$

D : 総デシテック数

P : コード比重

T : 撚り数 (回/cm)

[0063] 前記コードを RFL (resolcin-formalin-latex) 等の一般的な接着剤に浸漬して、ディップ処理し、乾燥工程及びベーキング工程からなる熱処理を行う。上記した方法により作製したディップコードをコーティングゴムでトッピングし、繊維-ゴム複合体を作製する。

[0064] 本発明の繊維-ゴム複合体に用いられるゴム組成物としては、例えば、天然ゴム (NR)、及び炭素-炭素二重結合を有する合成ゴムを単独又は2種以上ブレンドしたものが挙げられる。

前記合成ゴムとしては、例えば、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソプレンゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ポリクロロプレンゴム等；前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンブタジエン共重合ゴム (SBR)、ビニルピリジンブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタアクリレートブタジエン共重合ゴム等；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体〔例えばイソブチレンイソプレン共重合ゴム (IIR)〕；オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体 (EPDM)〔例えばエチレン-プロピレン-シクロペンタジエン三元共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレ

ンプロピレンー1，4-ヘキサジエン三元共重合体]；及びこれら各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム（C l - I I R）、臭素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム（B r - I I R）等、ノルボルネンの開環重合体が挙げられる。

上記の合成ゴムに、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー〔例えばポリペンテナマー〕、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム〔例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリンゴム〕、又はポリプロピレンオキシドゴム等の飽和弾性体をブレンドすることができる。

[0065] 本発明で使用するゴム組成物には、硫黄、有機硫黄化合物、その他の架橋剤を、上記ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは1～5質量部配合されてもよい。また上記ゴム組成物には、加硫促進剤が、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部配合されてもよい。この場合、加硫促進剤の種類は限定されないが、ジベンゾチアジルサルファイド（DM）、ジフェニルグアニジン（D）などを用いることで加硫時間を短くすることができる。

また、本発明で使用するゴム組成物には、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイル、エチレン- $\alpha$ -オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン等の鉱物油；ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油等の植物油などのオイルを配合してもよい。

さらに、本発明で使用するゴム組成物には、常法に従い、目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、マイカ等の充填剤；亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進助剤；老化防止剤等の、通常ゴム業界で使用される配合剤を添加してもよい。

[0066] 本発明のタイヤは、本発明の繊維-ゴム複合体を用いて、通常の成型、加硫工程を行うことによって、作製できる。

## 実施例



[0067] 次に、実施例を示すことにより、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0068] [マルチフィラメントの作製]

パルプを、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C4AmimAc)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (C2AmimAc)、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (AminCl)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルフォスファート (C2mimDEP)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホート (C2mimMEP)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスフィナート (C2mimHPO)、又はN-メチルモルフォリン-N-オキシド (NMMO) に溶解したセルロース溶解液を紡糸温度に加熱した。その後、加熱された溶液を、押出機にて凝固浴中に押し出し、洗浄、乾燥の工程を経て、表1~4に示す実施例1~23、比較例1~6のマルチフィラメントを得た。

[0069] 各実施例及び比較例におけるマルチフィラメント（繊維）の性状を、以下の試験方法で測定し、結果を表1~4に示した。また、表1~4の「生産性」という項目において、記号○はタイヤを作製するための繊維量を作製できることを示し、記号×はタイヤを作製するための繊維量を作製することが困難であることを示している。

(1) 繊維測定

繊維を100m採取し、130℃で30分乾燥させた後、乾燥したデシケータ中で室温になるまで放冷後、重量を測定した。10000mあたり1gが1d texとなるため、100mの重量から繊維度を算出した。

[0070] (2) 初期弾性率及び切断伸度の測定方法

10cmあたり、4回の仮撚りをした繊維に対して、25℃及び55%RHの条件で引張試験機を用いて、引張試験を行った。切断伸度は、破断時の伸度であり、初期弾性率は、伸びが0.5~0.7%時の応力-歪曲線の接線の傾きから求めた。また、初期弾性率の単位は [cN/d tex・%] で

あるが、本発明においては初期弾性率の単位は  $[cN/dtex]$  という表記として定義した。

[0071] [コードの作製]

得られたマルチフィラメントを下撚りした後、前記マルチフィラメントを2本合わせて上撚りすることによって、コードを作製した。

[0072] [ディップコードの作製]

前記コードを、RFL (resolcin-formalin-latex) 接着剤に浸漬して、ディップ処理し、乾燥工程及びベーキング工程からなる熱処理を行った。乾燥工程は、 $150^{\circ}\text{C} \times 150$  秒間及び、 $1 \times 10^{-3} \text{N/dtex}$  の張力という条件下で行った。ベーキング工程は、乾燥工程と同温度、同時間、及び同張力の条件下で、乾燥工程の後に行った。その結果、ディップコードを作製した。

[0073] [カーカスプライ材の作製]

前記ディップコードをコーティングゴムでカレンダーすることによって、カーカスプライ材を作製した。

[0074] [タイヤの作製]

前記コーティングゴムでトッピングしたディップコードを用いて、通常の成型及び加硫工程を経て、 $225/45R17$  のタイヤを作製した。

[0075] (1) 操縦安定性

各実施例及び比較例におけるタイヤを乗用車に装置し、 $60 \sim 200 \text{km/h}$  の速度で、実車フィーリングテストを実施し、(i) 直進安定性、(ii) 旋回安定性、(iii) 剛性感、(iv) ハンドリング等の項目について、1~10点の評点をつけ、各項目点を平均して、操縦安定性の評価とした。

尚、評価は専門のドライバー2名で行い、2名の評点の平均を求め、比較例1のコントロールタイヤを100として指数化した。指数の大きいほうが、良好な操縦安定性を示す。

[0076] (2) サイドプランジャー指数

タイヤを、空気圧  $2.0 \text{ kg f / cm}^2$  にてリム組みし、無負荷の状態です試験機に固定した。また、先端が半球面（直径：19 mm）のプランジャーピンを  $50 \pm 2.5 \text{ mm / 分}$  の条件下でタイヤサイド部最大巾位置に垂直に押し込んでいった。このとき、プランジャーがタイヤに接してから破壊するまでのプランジャー移動量  $Y \text{ (cm)}$  と、タイヤ破壊時のプランジャー押込力  $F \text{ (kg)}$  より、次式（4）に従いプランジャーエネルギー（PE）を算出し、比較例1のコントロールタイヤを100として指数化した。

$$PE = 1 / 2 \cdot Y \cdot F \text{ (kg} \cdot \text{cm)} \quad \dots (4)$$

[0077] (3) 耐サイドカット性指数 (As)

タイヤを車両に装着し、高さ120 mm、角部曲率半径20 mmの垂直に切り立った縁石に向かって、速度15 km/hの条件下で進入角度15度の方向から乗り上げた。同一テストタイヤに対して、その内圧を  $3 \text{ kg / cm}^2$  から  $0.1 \text{ kg / cm}^2$  ずつ下げて、上記した試験を実施し、サイド部のカットバーストが発生した内圧  $p \text{ (kg / cm}^2)$  を求めた。内圧  $p$  以下では、サイド部が撓み易く、すべてカットバーストが起きる。従って、内圧  $p$  が低いほど耐サイドカット性が良好であり、逆に、内圧  $p$  が高いほどカットバーストが起り易く、耐サイドカット性が悪いと判断した。比較例1のタイヤの内圧を  $p_0$  とし、この内圧  $p_0$  に対してテストタイヤの内圧を  $p_1$  とした場合に、耐サイドカット性指数 (As) は、式  $As = p_0 \div p_1 \times 100$  で表すことができる。上記した試験は、3本の同一タイヤに対してそれぞれ行い、3本の平均された内圧  $p$  を基に耐サイドカット性指数 (As) を求めた。

[0078] 表1～表4に示されるように、実施例1～23においては、用いた精製セルロース繊維の初期弾性率と切断伸度のバランスが良く、結果として良好なタイヤ性能が得られた。

一方、比較例1においては、用いた精製セルロース繊維の切断伸度が低く、コード切断までのエネルギーが低いため、良好なタイヤ性能が得られなかった。比較例2においては、用いた精製セルロース繊維の初期弾性率が低く

、良好なタイヤ性能が得られなかった。比較例3～6においては、繊維－ゴム複合体を作製可能な繊維量を生産するだけの安定性（生産性）を得ることができず、繊維－ゴム複合体及びそれを用いたタイヤを作製することができなかった。

[0079]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
溶媒	C4mimAc	C2mimAc	AmimCl	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP
セロース濃度 [wt%]	10	15	12.5	13.8	8	14.3	15.7	15.0
Air-gap [mm]	60	67	63	55	70	54	84	89
凝固浴	水	水	水	水	水	水	水	水
糸糸温度 [°C]	110	110	120	130	140	130	140	140
強度 [cN/dtex]	5.3	5.1	5.5	4.6	4.9	5.1	5.7	5.5
切断伸度 [%]	10.5	12.9	10.1	13.4	7.9	6.2	5.1	14.3
TB/EB 0.52	18.0	19.3	18.3	17.7	14.4	13.2	13.3	21.9
TB×EB	55.7	65.8	55.6	61.6	38.7	31.6	29.1	78.7
初期弾性率	2.74	2.45	2.83	2.31	3.74	4.57	4.98	2.32
織度 [dtex]	1842	1856	1847	1798	1837	1866	1812	1843
構造	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2
下燃り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47	47	47
上燃り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47	47	47
耐圧試験 [index]	107	105	110	102	116	125	124	101
アラジヤネキ [index]	190	230	190	190	140	110	100	170
耐サイドカット性 [index]	180	190	170	160	130	105	100	190
生産性	○	○	○	○	○	○	○	○

※ 生産性について、○はタイヤ作成できる繊維量を作成できることを示し、×はタイヤ作成できない繊維量を作成することが困難なことを示す。

※ 溶媒の略記を以下に示す

- C4mimAc: 1-butyl-3-methylimidazolium acetate
- C2mimAc: 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate
- AmimCl: 1-allyl-3-methylimidazolium chloride
- C2mimDEP: 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate
- C2mimMEP: 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate
- C2mimHPO: 1-ethyl-3-methylimidazolium phosphinate
- NMMP: N-methylmorpholine N-oxide



[0081] [表3]

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
溶媒							
セルロース濃度 [wt%]	15.8	13.6	16.7	13.0	14.4	15.0	13.7
Air-gap [mm]	67	68	58	55	59	61	46
凝固浴	水	水	水	水	水	水	水
紡糸温度 [°C]	140	140	140	140	130	140	140
強度 [cN/dtex]	5.4	5.2	4.2	5.1	5.4	5.5	7.4
切断伸度 [%]	11.9	15.1	17.4	10.0	11.7	10.5	10.6
TB/EB <sup>0.52</sup>	19.6	21.3	18.5	16.9	19.4	18.7	25.3
TB×EB	64.3	78.5	73.1	51.0	63.2	57.8	78.4
初期弾性率	2.53	2.31	2.30	2.94	2.47	2.83	2.78
織度 [dtex]	1865	1891	1808	1812	1890	1792	1872
構造	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2
下捻り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47	47
上捻り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47	47
耐圧試験 [index]	104	102	102	109	104	109	108
ブランクヤーンタイム [index]	170	190	190	170	180	180	190
耐サイドカット性 [index]	190	160	170	170	180	170	180
生産性	○	○	○	○	○	○	○



[0082] [表4]

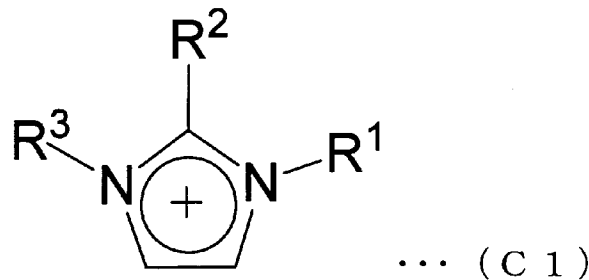
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
溶媒	NMMO	NMMO	C2mimAc	C2mimDEP	C2mimMEP	C2mimDEP
セルロース濃度 [wt%]	10	13.5	16.2	18.4	17.7	17.7
Air-gap [mm]	73	26	71	78	64	64
凝固浴	水	水	水	水	水	水
紡糸温度 [°C]	100	90	150	90	160	170
強度 [cN/dtex]	5.0	3.3	9.2	6.6	6.6	6
切断伸度 [%]	5.8	13.2	8.8	3.4	12.4	13.5
TB/EB <sup>-0.52</sup>	12.5	12.6	28.5	12.5	24.4	23.2
TB×EB	29.0	43.6	81.0	22.4	81.8	81.0
初期弾性率	2.25	1.35	2.29	2.28	2.26	2.15
繊度 [dtex]	1863	1861	1728	1842	1842	1867
構造	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2	1840dtex/2
下撚り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47
上撚り回数 [回/10cm]	47	47	47	47	47	47
耐圧試験 [index]	100	89	-	100	-	-
フランクファート指数 [index]	100	100	-	70	-	-
耐サイドカット性 [index]	100	100	-	60	-	-
生産性	○	○	×	×	×	×

## 産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、二硫化炭素等の有害物質を生じることなく、精製セルロース繊維を製造することができる。このため、環境負荷を低減することができる。また、本発明の繊維－ゴム複合体には、初期弾性率及び切断伸度に優れた精製セルロース繊維が用いられている。このため、利用価値が高い。さらに、本発明のタイヤには、本発明の繊維－ゴム複合体を用いられている。このため、良好なタイヤ性能を有する。

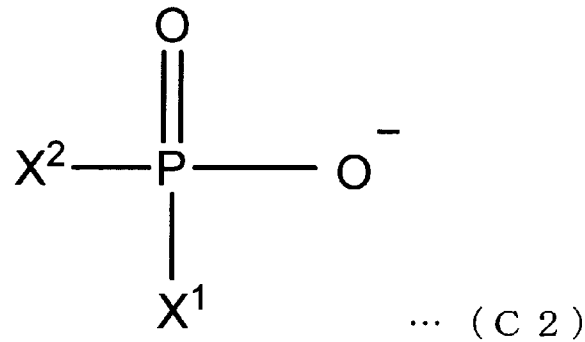
## 請求の範囲

- [請求項1] 伸びが0.5～0.7%領域における初期弾性率が2.30cN/dtex以上である精製セルロース繊維であって、  
前記精製セルロース繊維は、イオン液体にセルロース原料を溶解してなるセルロース溶解液を湿式紡糸又は乾湿式紡糸したものである精製セルロース繊維。
- [請求項2] 前記精製セルロースの切断伸度（EB）が10.0%以上である請求項1に記載の精製セルロース繊維。
- [請求項3] 前記イオン液体は、カチオン部とアニオン部から成り、前記カチオン部は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、及びフォスフォニウムイオンからなる群から選ばれる一つである請求項1又は請求項2に記載の精製セルロース繊維。
- [請求項4] 前記カチオン部が下記一般式（C1）で表されるイミダゾリウムイオンである請求項1～3の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。



[式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～4のアルケニル基を示し、R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基を示し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数2～8のアルケニル基を示す。]

- [請求項5] アニオン部がリンを含む化合物で構成される請求項1～4の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。
- [請求項6] 前記アニオン部のリンを含む化合物が下記一般式（C2）で表されるリン酸イオン、ホスホン酸イオン、ホスフィン酸イオンのいずれかである請求項1～5の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。



[式中、 $X^1$ と $X^2$ とは独立で、 $X^1$ は水素原子、水酸基、又は $OR^4$ であり、 $R^4$ は炭素数が1～4のアルキル基を示し、 $X^2$ は水素原子又は $OR^5$ であり、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。]

[請求項7] 前記精製セルロースの強力 (TB) と切断伸度 (EB) が下記一般式 (1) の関係を満たす請求項1～6の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。

$$\frac{\text{TB}}{\text{EB}^{-0.52}} \geq 13 \quad \dots \text{ (1) }$$

[請求項8] 前記精製セルロースの強力 (TB) が5.1 cN/dtex以上である請求項1～7の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。

[請求項9] 前記精製セルロースの強力 (TB) が5.4 cN/dtex以上である請求項1～8の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。

[請求項10] 前記精製セルロースの強力 (TB) と切断伸度 (EB) が下記一般式 (2) の関係を満たす請求項1～8の何れか一項に記載の精製セルロース繊維。

$$\text{TB} \times \text{EB} \leq 80 \quad \dots \text{ (2) }$$

[請求項11] 前記精製セルロースを用いて、ゴム材料と複合材料化した請求項1～10の何れか一項に記載の繊維-ゴム複合体。

[請求項12] 請求項11に記載の前記繊維-ゴム複合体を用いたタイヤ。

[請求項13] 前記繊維-ゴム複合体をカーカスプライとして用いた請求項12に記載のタイヤ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/077697

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

D01F2/00(2006.01) i, B60C9/00(2006.01) i, C08B16/00(2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F2/00-2/30, B60C9/00, C08B16/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/114584 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraphs [0008], [0031] & JP 2010-132558 A	1-13
Y	JP 2001-63308 A (Bridgestone Corp.), 13 March 2001 (13.03.2001), claims; paragraph [0003] (Family: none)	1-13
A	US 2010/0256352 A1 (BASF SE), 07 October 2010 (07.10.2010), claims & JP 2011-505435 A                      & EP 2062922 A1 & EP 2209812 A1                              & WO 2009/062723 A1 & AU 2008323239 A                          & CA 2704543 A & KR 10-2010-0096158 A                      & CN 101970501 A	1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search 06 January, 2012 (06.01.12)	Date of mailing of the international search report 17 January, 2012 (17.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/077697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-2217 A (Bridgestone Corp.), 08 January 2002 (08.01.2002), claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. D01F2/00(2006.01)i, B60C9/00(2006.01)i, C08B16/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. D01F2/00-2/30, B60C9/00, C08B16/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/114584 A1（日清紡績株式会社）2008.09.25, 請求の範囲, [0008], [0031] & JP 2010-132558 A	1-13
Y	JP 2001-63308 A（株式会社ブリヂストン）2001.03.13, 特許請求の範囲, 【0003】 （ファミリーなし）	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 06.01.2012	国際調査報告の発送日 17.01.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 齋藤 克也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2010/0256352 A1 (BASF SE) 2010. 10. 07, Claims & JP 2011-505435 A & EP 2062922 A1 & EP 2209812 A1 & WO 2009/062723 A1 & AU 2008323239 A & CA 2704543 A & KR 10-2010-0096158 A & CN 101970501 A	1 - 13
A	JP 2002-2217 A (株式会社ブリヂストン) 2002. 01. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 13