



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812263 B

(45)授权公告日 2017.11.10

(21)申请号 201280075876.1

(22)申请日 2012.11.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812263 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/078634 2012.11.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/068790 JA 2014.05.08

(73)专利权人 地方独立行政法人京都市产业技
术研究所

地址 日本京都

专利权人 YKK株式会社

(72)发明人 仙波健 北川和男 伊藤彰浩
水本和也

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈伟

(51)Int.Cl.
A44B 19/26(2006.01)
A44B 11/00(2006.01)
A44B 17/00(2006.01)
A44B 18/00(2006.01)
C08J 5/04(2006.01)
C08K 7/02(2006.01)
C08L 1/00(2006.01)
C08L 77/00(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 2005160667 A, 2005.06.23,
WO 2011126038 A1, 2011.10.13,
CN 101314643 A, 2008.12.03,
CN 1243135 A, 2000.02.02,

审查员 刘莎

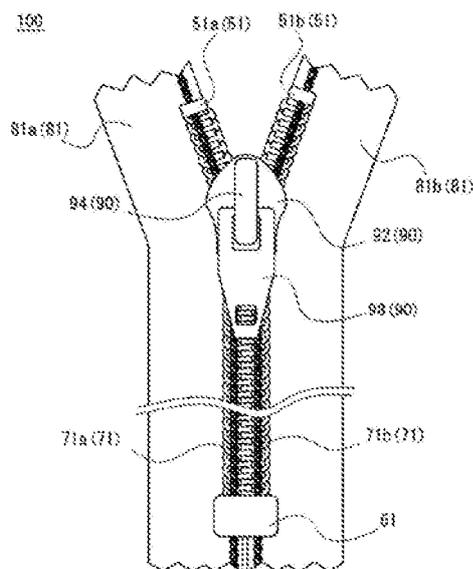
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

紧固部件及紧固部件的制造方法

(57)摘要

紧固部件是如下原料的成型品,所述原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的原料,热塑性树脂的熔点为150~200℃,在将热塑性树脂与纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,上述原料含有质量百分比超过20质量%且低于60质量%的上述纤维素纤维。在将热塑性树脂与纤维素纤维的总质量%设为100%时,在上述原料中优选含有质量百分比为30质量%以上且50质量%以下的上述纤维素纤维。



1. 一种紧固部件,所述紧固部件是如下原料的成型品,所述原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的原料,所述热塑性树脂的熔点为 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$,在将所述热塑性树脂与所述纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,所述原料含有质量百分比为40质量%以上且低于60质量%的所述纤维素纤维,

关于以熔融温度为 220°C 而熔融后的所述原料, 12160sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度为 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下, 12.16sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度为 $5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

2. 如权利要求1所述的紧固部件,其中,在将所述热塑性树脂与所述纤维素纤维的总质量%设为100%时,在所述原料中含有质量百分比为40质量%以上且50质量%以下的所述纤维素纤维。

3. 如权利要求1或2所述的紧固部件,其中,在所述原料中进一步含有无机颜料。

4. 如权利要求3所述的紧固部件,其中,除了总和为100质量%的所述热塑性树脂和所述纤维素纤维以外,在所述原料中还含有0.5~5质量%的所述无机颜料。

5. 如权利要求1或2所述的紧固部件,其中,所述热塑性树脂为聚酰胺。

6. 如权利要求1所述的紧固部件,其中,将所述紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲强度为 100MPa 以上。

7. 如权利要求1所述的紧固部件,其中,将所述紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲弹性模量为 4000GPa 以上。

8. 如权利要求1或2所述的紧固部件,其中,所述紧固部件为拉链用的拉链拉头。

9. 如权利要求6或7所述的紧固部件,其中,所述规定尺寸为长度 $80\text{mm}\times$ 宽度 $10\text{mm}\times$ 厚度 4mm 。

10. 一种紧固部件的制造方法,其中,具备如下工序:

将如下熔融原料供给至模具的第1工序,所述熔融原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的熔融原料,所述热塑性树脂的熔点为 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$,在将所述热塑性树脂与所述纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,所述熔融原料含有质量百分比超过40质量%且低于60质量%的所述纤维素纤维;和

将填充在所述模具内的所述熔融原料冷却的第2工序,

关于以熔融温度为 220°C 而熔融后的所述原料, 12160sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度为 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下, 12.16sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度为 $5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

紧固部件及紧固部件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及紧固 (fastening) 部件及紧固部件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为紧固部件,开发并上市了带扣 (buckle)、拉链、按扣及粘扣带等各种形态的紧固部件。这样的紧固部件不仅有金属制的紧固部件而且有树脂制的紧固部件。紧固部件除了服装、包等日用品以外在宇宙空间、水中等特殊用途中也得到利用。

[0003] 在专利文献1中,公开了为了确保再循环性而使拉链的链带、链牙中含有纤维素纤维。

[0004] 在专利文献2中,公开了使用砂磨机 (bead mill) 将植物纤维高效率地细化的技术,公开了将经过微纤维 (microfibril) 化的植物纤维进行疏水改性从而提高与树脂的粘附性。

[0005] 在专利文献3中,公开了含有纤维素纤维的热塑性树脂组合物的制造方法。专利文献3所公开的制造方法如该文献的摘要所说明那样包含如下工序:在具有回转叶片的混合机中加入棉花状的纤维素纤维和热塑性树脂进行搅拌,通过产生的摩擦热而使热塑性树脂熔融,得到在纤维素纤维上附着有热塑性树脂的混合物的工序;在将混合物冷却的同时进行搅拌的工序。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2012/056583号小册子

[0009] 专利文献2:日本特开2011-213754号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2009-1597号公报

发明内容

[0011] 为了提高紧固部件的强度,优选在树脂原料中混合增强纤维。通常混合于紧固部件中的增强纤维通常从玻璃纤维、碳纤维等具备较高的耐热性的纤维中进行选择。但是,在实现进一步提高紧固部件的性能或对紧固部件赋予与以往不同的特性或特征的方面存在极限。

[0012] 本发明所涉及的紧固部件是如下原料的成型品,上述原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的原料,上述热塑性树脂的熔点为150~200℃,在将上述热塑性树脂与上述纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,上述原料含有质量百分比超过20质量%且低于60质量%的上述纤维素纤维。

[0013] 可以是,在将上述热塑性树脂与上述纤维素纤维的总质量%设为100%时,在上述原料中含有质量百分比为30质量%以上且50质量%以下的上述纤维素纤维。

[0014] 可以是,在上述原料中进一步含有无机颜料。

[0015] 可以是,上述原料中,除了总和为100质量%的上述热塑性树脂和上述纤维素纤维

以外,还含有0.5~5质量%的上述无机颜料。

[0016] 可以是,关于以熔融温度为220℃而熔融后的上述原料,12160sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度为500Pa·s以下,12.16sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度为5000Pa·s以上。

[0017] 可以是,上述热塑性树脂为聚酰胺。

[0018] 可以是,将上述紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲强度为100MPa以上。

[0019] 可以是,将上述紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲弹性模量为4000GPa以上。

[0020] 可以是,上述紧固部件为拉链用的拉链拉头。

[0021] 本发明所涉及的紧固部件的制造方法具备如下工序:将如下熔融原料供给至模具的第1工序,上述熔融原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的熔融原料,上述热塑性树脂的熔点为150~200℃,在将上述热塑性树脂与上述纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,上述熔融原料含有质量百分比超过20质量%且低于60质量%的上述纤维素纤维;和将填充在上述模具内的上述熔融原料冷却的第2工序。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够实现进一步提高紧固部件的性能或对紧固部件赋予与以往不同的特性或特征。

附图说明

[0024] 图1是本发明的紧固部件的一个例子的拉链的示意图。

[0025] 图2是本发明的紧固部件的一个例子的拉链的示意图。

[0026] 图3是测定热塑性树脂的熔融粘度所使用的装置的示意图。

[0027] 图4是表示本发明的紧固部件的制造工序的示意图。

具体实施方式

[0028] 本实施方式所涉及的紧固部件是如下原料的成型品,所述原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的原料(以下有时简称为原料),热塑性树脂的熔点为150~200℃,在将热塑性树脂与纤维素纤维的总质量%设为100质量%时含有质量百分比超过20质量%且低于60质量%的纤维素纤维。

[0029] 在本实施方式中,采用纤维素纤维作为热塑性树脂所含有的增强纤维。通常混合于紧固部件中的增强纤维通常从玻璃纤维、碳纤维等具备足够的耐热性的纤维中进行选择。在本实施方式中,违反这样的惯例而采用纤维素纤维作为增强纤维,由此,实现紧固部件的高强度化。由于热塑性树脂的熔点为150~200℃,所以能够在某种程度上抑制分散于熔融树脂中的经过微纤维化的纤维素纤维的变质。由于纤维素纤维的质量百分比超过20质量%且低于60质量%,所以能够适当地同时实现紧固部件的强度与紧固部件成型时的成型性。这一点也通过下述的实施例与比较例的对比得到证明。通过轻质且高强度的纤维素纤维而能够确保所希望的紧固部件的性能。若根据纤维素纤维为可以再生的生物资源的观点,则也可以说紧固部件的环境性能得到提高。

[0030] 在本实施方式中,特别是通过将经过微纤维化的纤维素纤维利用作为增强纤维,

从而能够适宜且充分地确保紧固部件的强度。经过微纤维化的纤维素纤维呈三维网状存在,可以不损害紧固部件的轻质性而适宜地确保其强度。需说明的是,如本领域技术人员所周知那样,经过微纤维化的纤维素纤维是直链状纤维素形成氢键而成束的纤维。

[0031] 需说明的是,热塑性树脂的熔点可以采用通过差示扫描量热仪、通称为DSC (Differential scanning calorimetry) 测定的熔点。差示扫描量热测定是在测定样品与标准样品之间检测吸热量的差,由此测定测定样品的熔点的技术,在分子领域被广泛采用。例如,可以利用Seiko Instruments Inc.制造的商品名为EXSTAR6000的DSC。在热塑性树脂中含有不同种类的热塑性树脂的情况下,可以将最高温侧的吸热峰顶点的温度作为熔点。DSC的测定方式可以是热通量、输入补偿中的任一种。可以使用 α -氧化铝作为基准物质,但也可以无基准物质。优选以10°C/min进行DSC测定。

[0032] 热塑性树脂与纤维素纤维的各自质量%的测定方法是任意的。例如,可以在将紧固部件熔融后通过过滤等使纤维素纤维与热塑性树脂分离,算出热塑性树脂相对于紧固部件的质量的质量比和纤维素纤维相对于紧固部件的质量的质量比从而算出热塑性树脂和纤维素纤维的各自质量%。在过滤时,在热塑性树脂为聚酰胺PA11、聚缩醛POM的情况下,可以使用六氟异丙醇(HFIP)作为溶剂。在热塑性树脂为聚丙烯PP的情况下,可以使用二氯苯作为溶剂。

[0033] (紧固部件的形态)

[0034] 紧固部件是带扣的构成部件、拉链的构成部件、按扣的构成部件或粘扣带的构成部件。例如,紧固部件是图1和图2所示的拉链100的构成部件。

[0035] 参照图1对拉链100的构成进行说明。如图1所示,拉链100由左右一组的拉链带81 (81a、81b)、设置于拉链带81的内侧边缘上的左右一组的螺旋链牙71 (71a、71b)、左右一组的止51 (51a、51b)、左右通用的下止61和供左右一组的螺旋链牙71穿插的树脂制的拉链拉头90构成。拉链拉头90是在拉头主体92的柱部94上安装有拉攀98的部件。众所周知,拉头主体92将上翼板与下翼板经由连结柱相对配置,在它们之间设置有Y字形的链牙通路。

[0036] 参照图2对拉链100的其它构成进行说明。图2所示的拉链100代替图1所示的螺旋链牙71而采用以规定间隔设置有独立链牙的左右的链牙列75 (75a、75b)。另外,代替图1所示的下止61而采用开尾件65。开尾件65由插座65a、座管65b和插管65c构成。图1和图2所示的拉链100的构成只是示例性地表示的构成,并不应该由此限定解释本申请所公开的紧固部件。

[0037] 本申请所公开的紧固部件例如是图1和图2所公开的拉链拉头90,代表性地为拉头主体92。希望拉头主体92具有高的强度。

[0038] 本申请所公开的紧固部件例如是图1所公开的上止51或图1所公开的下止61或图2所公开的开尾件65。本申请所公开的紧固部件例如是构成图2所公开的链牙列75的链牙。构成拉链拉头90的移动线路或位于该线路上的这些要素在确保拉链100的功能方面是重要的,希望具有高的强度。

[0039] 如上所述,本申请所公开的紧固部件可以是带扣的构成部件、按扣的构成部件或粘扣带的构成部件。省略了对它们中的每一个单独进行图示并说明。关于带扣,本申请所公开的紧固部件为成套的公型和母型带扣的至少一方。关于按扣,为成套的公型和母型按扣的至少一方。关于粘扣带,为成套的公型和母型粘扣带的至少一方。关于紧固部件的公型和

母型两者均希望应用本申请所公开的紧固部件。

[0040] (纤维素纤维)

[0041] 对于原料所含有的纤维素纤维进行详细叙述。经过微纤维化的纤维素纤维直径代表性地为4~1000nm,优选为4~200nm,更优选为4~100nm。需说明的是,在植物中纤维素作为单纤维素纳米纤维(single cellulose nanofiber)而存在,其纤维直径为4nm。可以化学性地处置纤维素纤维所含有的纤维素从而使其具备疏水性。由此,能够提高纤维素纤维与树脂的亲水性。

[0042] 如上所述,原料中含有的经过微纤维化的纤维素纤维的质量百分比超过20质量%且低于60质量%。根据实施方式,在将热塑性树脂与纤维素纤维的总质量%设为100质量%时,在原料中含有质量百分比为30质量%以上且50质量%以下的纤维素纤维,这一点可以通过下述实施例得到证明。在为30质量%以上且50质量%以下的情况下,可以更适当地同时实现紧固部件的强度与紧固部件成型时的成型性。

[0043] (原料中的纤维素纤维的分散性)

[0044] 在原料中、即在热塑性树脂中,适当数量的直链状纤维素成束的细的纤维素纤维均匀地分散,即使疏密的分布有若干偏差,作为整体也可以说是均匀地分散。关于这一点,通常难以从固体状态的紧固部件评价纤维素纤维的分散性,但可以通过将紧固部件熔融并测定其熔融粘度从而如下进行评价。

[0045] 关于以熔融温度为220℃而熔融后的原料,12160sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度为500Pa·s以下,12.16sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度为5000Pa·s以上。在测定为这样的熔融粘度的情况下,可以说原料中的纤维素纤维的分散性合适、适宜地确保紧固部件的强度的情况较多。

[0046] 若对照下述实施例的结果,则关于以熔融温度为220℃而熔融后的原料,12160sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度可以为400Pa·s以下,12.16sec⁻¹的剪切速率下的熔融粘度可以为8000Pa·s以上。

[0047] 熔融粘度的测定方法设定为依据JIS-K7199进行。例如,使用图3所示的毛细管流变仪(熔融粘度测定装置)10。毛细管流变仪10从圆筒21的下端侧依次具有固定件22、毛细管喷嘴23和入口24。在圆筒21的上端侧,将在杆部25的下端设置有连杆(rod)26的活塞29上下可动地配置在圆筒21内。在活塞29的外周与圆筒21的内周之间配置O型环27,由此将活塞29下方的空间保持液密。在连杆26的下端以任意的形态设置压力传感器28。在圆筒21的下方配置熔融样品20,通过毛细管现象并经由毛细管喷嘴23、入口24而将熔融样品20导入至连杆26下的空间。

[0048] 样品(在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的原料)的熔融粘度 η 通过以下公式算出。需说明的是,剪切应力由压力传感器的输出值确定。剪切速率对应于活塞29的下降速度。

[0049]
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \dots \dots \text{公式 1}$$

[0050] 此处, τ =剪切应力(Pa), $\dot{\gamma}$ =剪切速率(1/s)。

[0051] 示例性的试验温度为220℃,这是超过热塑性树脂的熔点(150~200℃)的温度。关

于毛细管喷嘴23,长度为10mm,内径为1mm。将上述样品于80℃下真空干燥6小时而得到的样品作为测定样品。在将测定样品填充于圆筒中后,加热5分钟,进行粘度确定试验。示例性的试验速度为0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 (mm/min)。示例性的剪切速率为6.08、12.16、24.32、60.80、121.6、243.2、608.0、1216、2432、6080、12160 (1/s)。

[0052] 关于熔融粘度,通常,若增大剪切速率则熔融粘度降低。在本实施方式中也发现该趋势,但由于将纤维素纤维进行微纤维化,所以推测为,在低剪切速率的区域,纤维素纤维充分地抑制热塑性树脂的运动从而测定出较高的熔融粘度、即上述的5000Pa·s以上或8000Pa·s以上,在高剪切速率的范围内,定向的纤维素纤维不作为抑制热塑性树脂的运动的成分起作用从而测定出较低的熔融粘度、即上述的500Pa·s以下或400Pa·s以下。

[0053] 若对照下述实施例的结果,则关于以熔融温度为220℃而熔融后的原料,在将 12.16sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度设为M、将 12160sec^{-1} 的剪切速率下的熔融粘度设为N时,优选满足 $40 \leq M/N \leq 120$,更优选满足 $45 \leq M/N \leq 116$ 。

[0054] (无机颜料的添加)

[0055] 根据实施方式,也可以在原料中添加无机颜料。由此,能够缓和纤维素纤维因成型时的热的影响而燃烧从而导致紧固部件变色的程度。另外,根据情况,能够补偿因成型时的热的影响等导致的热塑性树脂变色所引起的颜色重现性的恶化。关于即使添加适量的无机颜料也不会引起强度降低的原因,推测是因为纤维素纤维的分散尺寸比玻璃纤维等小。玻璃纤维的分散尺寸为直径 $10\mu\text{m} \times$ 长度 $300\mu\text{m}$ 。另一方面,纤维素纤维的分散尺寸为直径 $0.004 \sim 0.02\mu\text{m} \times$ 长度 $1\mu\text{m}$ 。在单独的颜料或颜料的凝集体的直径为 $0.2 \sim 5\mu\text{m}$ 时,从颜料粒子来看纤维素纤维作为与玻璃纤维相比特别细的纤维存在。

[0056] 无机颜料为选自白色颜料、红色颜料、蓝色颜料、黄色颜料和黑色颜料的1种以上颜料。白色颜料例如为二氧化钛(金红石、锐钛矿) TiO_2 、硫化锌 ZnS 、铅白 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、锌华 ZnO 、锌钡白 $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ 、三氧化锑 Sb_2O_3 等,但并不应该限于此。红色颜料例如为钴紫 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、镉红 $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ 、朱砂(vermillion) HgS 、钼橙 MoPbO_4 、铁丹 Fe_2O_3 ,但并不应该限于此。蓝色颜料例如为氧化铬 Cr_2O_3 、群青2($\text{Al}_2\text{Na}_2\text{SiO}$)、紺青 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、钴蓝 $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$,但并不应该限于此。黄色颜料例如为铬黄 PbCrO_4 、镉黄 CdS 、铬酸锌 ZnCrO_4 、赭石 $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (Yellow Ocher),但并不应该限于此。黑色颜料代表性地为碳黑,但并不应该限于此。作为廉价的色调调整剂,也可以使用硫酸钡 BaSO_4 、碳酸钡 BaCO_3 、碳酸钙 CaCO_3 、石膏 CaCO_4 和二氧化硅 SiO_2 等。

[0057] 希望使用粉状的无机颜料。为了得到足够的分散性、显色性,无机颜料的质量%、粒径可以适当地调整。若无机颜料的粒径过大则基于无机颜料的颜色调整程度降低,若过小则有引起由范德华力导致的凝集之虞。从这样的观点出发,无机颜料的中值粒径代表性地为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以下,并且,代表性地为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。颜料粉体的中值粒径可以依据JIS8825-1:2001,通过激光衍射法进行测定。

[0058] 原料中的颜料的含量是任意的,但希望至少低于原料中的纤维素纤维的质量%。若使颜料的质量%比纤维素纤维的质量%大,则原料的成型性恶化,另外,有可能会使得难以充分地确保紧固部件的强度。原料中的颜料的质量%希望与原料中的纤维素纤维的质量%相比足够低。在原料中,除了总和为100质量%的热塑性树脂和纤维素纤维以外,还可以含有 $0.5 \sim 5$ 质量%的无机颜料。不限于该范围,可以为10.0质量%以下,适宜地可以为

5.0质量%以下。从颜色重现性的观点出发,原料中的颜料的质量%优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上。

[0059] (关于热塑性树脂)

[0060] 关于热塑性树脂的材料,若熔点为150~200℃,则是任意的。在优选的实施方式中,热塑性树脂为聚酰胺。虽然聚酰胺因分子结构不同而熔点不同,但从抑制纤维素纤维的燃烧的观点出发利用熔点为150~200℃的聚酰胺。若聚酰胺为高熔点则有变黄的趋势,若为低熔点则有强度、刚性降低的趋势。从这样的观点出发也希望利用熔点为150~200℃的聚酰胺。聚酰胺的变黄可以通过添加白色等的无机颜料而补偿。如上所述,聚酰胺的熔点可以利用差示扫描量热仪进行确定。

[0061] 聚酰胺可以通过二胺与二羧酸的共缩聚、 ω -氨基酸的缩聚和内酰胺类的开环聚合等而得到。作为二胺,例如,可以列举出乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、2-甲基丙二胺、3-甲基丙二胺、辛二胺、癸二胺和十二烷二胺等直链状或支链状的脂肪族二胺,间苯撑二甲胺、对苯撑二甲胺、间苯二胺和对苯二胺等芳香族二胺,异佛尔酮二胺、2-氨基甲基哌啶、4-氨基甲基哌啶、4,4'-二氨基二环己撑甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己撑甲烷、1,3-二(4-哌啶基)-丙烷、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、N-氨基丙基哌啶、4,4'-二氨基二环己撑丙烷、1,2-二(氨基甲基)环己烷、1,3-二(氨基甲基)环己烷和1,4-二(氨基丙基)哌啶等脂环族二胺。作为二羧酸,例如,可以列举出丁二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十一烷二酸、二聚酸、氯化二聚酸等直链状或支链状的脂肪族二羧酸,邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸及间苯二甲酸5-磺酸钠和1,5-萘二甲酸等芳香族二羧酸,1,4-环己二甲酸、1,2-环己二甲酸、1,3-环己二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、3-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、4-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、3-甲基-六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸等具有非芳香族环式基的二羧酸。作为 ω -氨基酸,例如,可以列举出6-氨基己酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、4-哌啶甲酸、3-哌啶甲酸和2-哌啶甲酸等。作为内酰胺,可以列举出 ϵ -己内酰胺、十一内酰胺和十二内酰胺等。

[0062] 作为聚酰胺的具体例子,可以列举出聚己内酰胺(尼龙6)、聚十二内酰胺(尼龙12)、聚己二酰丁二胺(尼龙46)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)、聚己二酰间苯撑二甲胺(尼龙MXD6)、聚己二酰对苯撑二甲胺(尼龙PXD6)、聚癸二酰丁二胺(尼龙410)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)、聚己二酰癸二胺(尼龙106)、聚癸二酰癸二胺(尼龙1010)、聚十二烷二酰己二胺(尼龙612)、聚十二烷二酰癸二胺(尼龙1012)、聚间苯二甲酰己二胺(尼龙6I)、聚对苯二甲酰己二胺(尼龙6T)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷对苯二甲酰胺(尼龙PACMT)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷间苯二甲酰胺(尼龙PACMI)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十二烷二酰胺(尼龙PACM12)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十四烷二酰胺(尼龙PACM14)、聚对苯二甲酰丁二胺(尼龙4T)、聚对苯二甲酰戊二胺(尼龙5T)、聚对苯二甲酰-2-甲基戊二胺(尼龙M-5T)、聚六氢对苯二甲酰己二胺(尼龙6T(H))、聚对苯二甲酰-2-甲基辛二胺、聚对苯二甲酰壬二胺(尼龙9T)、聚对苯二甲酰癸二胺(尼龙10T)、聚

对苯二甲酰十一烷二胺(尼龙11T)、聚对苯二甲酰十二烷二胺(尼龙12T)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷对苯二甲酰胺(尼龙PACMT)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷间苯二甲酰胺(尼龙PACMI)、聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十二烷二酰胺(尼龙PACM12)和聚二(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十四烷二酰胺(尼龙PACM14)等。它们可以单独使用,也可以将2种以上混合进行使用。

[0063] 此外,还可以使用通过聚酰胺的重复单元的任意组合而得到的共聚物。虽然无限制,但作为这样的聚酰胺共聚物,可以列举出己内酰胺/己二酰·己二胺共聚物(尼龙6/6,6)、己二酰·己二胺/己内酰胺共聚物(尼龙6,6/6)、己二酰·己二胺/壬二酰-己二胺共聚物(尼龙6,6/6,9)等。

[0064] (紧固部件的强度特性)

[0065] 由下述实施例可知,在优选的实施方式中,将紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲强度为100MPa以上。在优选的实施方式中,将紧固部件熔融而得到的规定尺寸的试验片的弯曲弹性模量为4000GPa以上。

[0066] 弯曲试验设定为依据JIS-K7171、IS0178进行。按照长度×宽度×厚度的顺序,代表性的试验片的尺寸为80×10×4mm。试验速度为10mm/min。支承试验片的支点间的距离L为L=64mm。压头的半径R1为R1=5mm。

[0067] 弯曲应力可以通过公式2算出, σ 的最大值为弯曲强度。

[0068]
$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^3} \dots \dots \text{公式 2}$$

[0069] 此处, σ 为弯曲应力。F为弯曲载荷。L为支点间距离。b为试验片宽度。h为试验片厚度。

[0070] 弯曲弹性模量依据割线法而算出,割线法是通过规定应变区间为区间0.05~0.25%的弯曲应力梯度而算出弹性模量的方法。根据通过公式3算出的弯曲(mm)时的载荷,通过公式2算出弯曲应力 σ_1 和弯曲应力 σ_2 从而通过公式4算出弯曲弹性模量E。

[0071]
$$s = \frac{qL^3}{6h} \dots \dots \text{公式 3}$$

[0072] 此处,S为弯曲,单位为mm。 ε_i 为应变,具体而言, $i=1$ 时的应变为 $\varepsilon_1=0.0005$, $i=2$ 时的应变为 $\varepsilon_2=0.0025$ 。L为支点间距离。h为试验片厚度。

[0073]
$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \dots \dots \text{公式 4}$$

[0074] 此处, $\varepsilon_1=0.0005$, $\varepsilon_2=0.0025$ 。 σ_1 是 $\varepsilon_1=0.0005$ 所对应的弯曲应力。 σ_2 是 $\varepsilon_2=0.0025$ 所对应的弯曲应力。

[0075] 需说明的是,也可以用其它的方法测定试验片的强度特性。

[0076] (紧固部件的制造方法)

[0077] 本实施方式所涉及的制造方法包含如下工序:将如下熔融原料供给至模具的第1工序,所述熔融原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的熔融原料,热塑性树脂的熔点为150~200℃,该熔融原料含有质量百分比超过20质量%且低于60质量%的纤维素纤维;和将填充于模具内的熔融原料冷却的第2工序。

[0078] 可以利用图4所示例性地表示的成型装置200来制造紧固部件。成型装置200具有搅拌熔融原料的搅拌部210和将从搅拌部210供给的熔融原料成型的成型部220。在搅拌部210中,在中空的圆筒201内可以转动地配置输送螺杆202,通过输送螺杆202的转动从而输送熔融原料,另外,在该过程中在热塑性树脂内纤维素纤维被充分地分散。将搅拌部210的导入部203的导入口构成为广口,由此,使熔融原料向圆筒201的内部空间的导入容易。经由搅拌部210的喷嘴204而从圆筒201内向成型部220侧供给熔融原料。

[0079] 成型部220是由1个以上模具构成的普通的成型装置,并不一定必须限定为该形态,但在图4中由第1模具221a和第2模具221b构成。在第1模具221a和第2模具221b中,分别设置有用于将成型品成型的成型模腔(未图示)。另外,至少在第2模具221b中设置将第2模具221b的成型模腔与喷嘴204之间连通的流道(未图示)。在将熔融原料供给至成型模腔时,将第1模具221a和第2模具221b保持为热塑性树脂的熔点附近的温度。在使填充于成型模腔中的熔融原料凝固时通过任意的将第1模具221a和第2模具221b冷却。

[0080] 搅拌部210所搅拌的原料是在热塑性树脂中分散有经过微纤维化的纤维素纤维的熔融原料。优选在经由导入部203的导入口而向圆筒201内导入时原料为熔融状态,但并不一定必须限定于此,也可以通过在圆筒201中的加热而使原料成为熔融状态。若与热塑性树脂的熔点150~200℃相同地设定搅拌时的保温温度,则与采用更高熔点的热塑性树脂的情况相比能够实现方法的低温化。

[0081] (经过微纤维化的纤维素纤维的制造方法)

[0082] 虽然经过微纤维化的纤维素纤维本身的制造方法是任意的,但对于代表性且适宜的制造方法示例性地进行说明。例如,可以将在水中混悬有浆料的混悬液放入至砂磨机中从而将浆料解纤。浆料代表性地为通过木材等的浆料化处理或纸资源的再利用化处理而得到的浆料。例如,可以采用选自化学浆料(牛皮纸浆料(KP)、亚硫酸浆料(SP))、半化学浆料(SCP)、半细磨浆料(CGP)、化学机械浆料(CMP)、碎木浆料(GP)、精制机械浆料(RMP)、预热机械浆料(TMP)和化学预热机械浆料(CTMP)的1种以上浆料。对于浆料,可以进行脱木质素或漂白,调整植物纤维中的木质素量。

[0083] 在浆料中,也特别优选纤维强度强的来源于针叶树的各种牛皮纸浆料(针叶树未漂白牛皮纸浆料(以下有时称为NUKP)、针叶树暴露于氧下未漂白牛皮纸浆料(以下有时称为NOKP)、针叶树漂白牛皮纸浆料(以下有时称为NBKP))。

[0084] 经过微纤维化的纤维素纤维可以是将葡萄糖单元的羧基部分改性而得到的物质。例如,可以使用(i)通过疏水化添加剂改性的疏水化改性纤维素纤维、(ii)通过阴离子化添加剂改性的阴离子改性纤维素纤维或(iii)通过阳离子化添加剂改性的阳离子改性纤维素纤维。通过使用疏水化改性纤维素纤维能够提高与树脂的亲合性。

[0085] 作为将纤维素纤维疏水化改性的疏水化改性反应,可以通过公知的方法进行,但也可以使用酰卤化物进行酯化。作为酰卤化物,可以示例出碳原子数为4~18的酰氯,具体而言,可以示例出丁酰氯、己酰氯、辛酰氯、癸酰氯、十二酰氯、硬脂酰氯、油酰氯等具有烷基或链烯基的酰氯,苯甲酰氯等具有芳香环的酰氯,它们可以使用1种或将2种以上合用进行使用。

[0086] 代替使用酰卤化物的酯化,可以在使用烷基或链烯基丁二酸酐的纤维素纤维的半酯化后,将生成的羧酸的一部分或全部用金属氢氧化物等碱中和。作为烷基或链烯基丁二

酸酐,可以示例出具有来源于碳原子数为4~20的烯烃的骨架和马来酸酐骨架的化合物。具体而言,可示例出辛基丁二酸酐、十二烷基丁二酸酐、十六烷基丁二酸酐、十八烷基丁二酸酐等烷基丁二酸酐,戊烯基丁二酸酐、己烯基丁二酸酐、辛烯基丁二酸酐、癸烯基丁二酸酐、十一烯基丁二酸酐、十二烯基丁二酸酐、十三烯基丁二酸酐、十六烯基丁二酸酐、十八烯基丁二酸酐等链烯基丁二酸酐,它们可以使用1种或将2种以上合用进行使用。例如有时将具有碳原子数为16的烯烃骨架的链烯基丁二酸酐标记为“ASA-C16”。

[0087] 1) 使用酰卤化物的反应

[0088] 相对于100重量份的含有纤维素纤维的材料,酰卤化物的使用量优选0.1~200重量份左右,更优选0.5~150重量份左右,进一步优选1~100重量份。

[0089] 使含有纤维素纤维的材料与酰卤化物作用(反应)的温度优选-20~150℃左右,更优选-10~130℃左右,进一步优选0~100℃左右。另外,使含有纤维素纤维的材料与疏水化添加剂作用(反应)的时间虽然也取决于酰卤化物的种类,但反应是否完成可以通过如下方法确认,即通过红外光谱跟踪酯的C=O伸缩振动的峰的方法。需说明的是,关于进行疏水化反应的的压力,无特殊限制,只要在大气压下进行即可。

[0090] 作为反应溶剂的使用量,相对于100重量份的含有纤维素纤维的材料,优选0.1~1000重量份左右,更优选1~500重量份左右,进一步优选10~100重量份左右。

[0091] 由于使用酰卤化物的反应的结果生成卤素,所以需要将卤素中和的碱。所使用的碱通常是碱金属氢氧化物、特别是氢氧化钠。相对于酰卤化物,以摩尔比计,所使用的碱的量为碱/酰卤化物=1.0~1.5。

[0092] 在使用酰卤化物的反应中,也可以根据需要使用催化剂,可以使用吡啶、4-二甲基氨基吡啶、4-吡咯烷基吡啶等,但优选4-二甲基氨基吡啶。

[0093] 相对于1摩尔的纤维素的葡萄糖单元,所使用的催化剂的量优选0.01~10000摩尔,优选0.02~5000摩尔,特别优选0.02~3000摩尔。在催化剂的量为1摩尔以上的情况下虽然催化剂也发挥溶剂的作用,但在该量相对于葡萄糖超过10000摩尔的情况下,从作为催化剂的观点出发未有效地发挥作用。另外,在低于0.01摩尔的情况下反应需要极多的时间。

[0094] 虽然疏水化反应可以在水中进行,但也可以在非水溶剂中进行。作为非水溶剂,为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等醇类,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤化溶剂,丙酮、甲乙酮等酮类溶剂,THF、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇等醚类,以及它们的甲基、二甲基、乙基、二乙基化物,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺化溶剂,己烷、庚烷、苯、甲苯等非极性溶剂,或它们的混合溶剂。另外,也可以使用选自它们的2种以上的混合溶剂。

[0095] 2) 使用“烷基或链烯基丁二酸酐”的半酯化和中和反应

[0096] 相对于100重量份的含有纤维素纤维的材料,“烷基或链烯基丁二酸酐”的使用量优选0.1~1000重量份左右,更优选0.5~500重量份左右,进一步优选1~500重量份。

[0097] 使含有纤维素纤维的材料与烷基或链烯基丁二酸酐作用(反应)的温度优选100~200℃左右,更优选100~180℃左右,进一步优选100~150℃左右。另外,使含有纤维素纤维的材料与烷基或链烯基丁二酸酐作用(反应)的时间虽然也取决于其种类,但反应是否完成可以通过如下方法确认,即通过红外光谱跟踪酯的C=O伸缩振动的峰的方法。需说明的是,关于进行疏水化反应的的压力,无特殊限制,只要在大气压下进行即可。

[0098] 若含有纤维素纤维的材料与“烷基或链烯基丁二酸酐”的反应在无水条件下进行

则无特殊限制,但例如可以示例出如下方法:1)在将含有纤维素纤维的材料干燥后使其分散于有机溶剂中,加入烷基或链烯基丁二酸酐,通过加热搅拌使它们进行反应的方法;2)在用通过重复如下操作而除去水的所谓的溶剂置换法使含水的纤维素纤维分散后加入“烷基或链烯基丁二酸酐”,通过加热搅拌使它们进行反应的方法,所述操作为,使含水的纤维素纤维分散于有机溶剂中进行过滤,在一定程度地除去溶剂后,使过滤残渣再次分散于有机溶剂中;3)向含水的纤维素纤维中加入液态的含有疏水基的环状酸酐,在搅拌的同时进行加热而脱水从而在液态的“烷基或链烯基丁二酸酐”中分散含有纤维素纤维的材料,与此同时,进行纤维素纤维与含有疏水基的环状酸酐的反应的方法等。其中,3)的方法的反应浓度高,不仅反应效率高,而且无需在反应后除去溶剂,故而优选。

[0099] 作为有机溶剂,为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等醇类,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤化溶剂,丙酮、甲乙酮等酮类溶剂,THF、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇等醚类,以及它们的甲基、二甲基、乙基、二乙基化物,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺化溶剂,己烷、庚烷、苯、甲苯等非极性溶剂,或它们的混合溶剂。另外,也可以使用选自它们的2种以上的混合溶剂。

[0100] 在反应中也可以根据需要使用催化剂,可以使用吡啶、4-二甲基氨基吡啶、4-吡咯烷基吡啶等,但优选4-二甲基氨基吡啶。相对于1摩尔的纤维素的葡萄糖单元,所使用的催化剂的量优选0.01~10000摩尔,优选0.02~5000摩尔,特别优选0.02~3000摩尔。在催化剂的量为1摩尔以上的情况下虽然触媒也发挥溶剂的作用,但在该量相对于葡萄糖超过10000摩尔的情况下,从作为催化剂的观点出发未有效地发挥作用。

[0101] 作为1)~3)的的反应的反应装置,若可以进行加热和搅拌则无特殊限制,例如,可以列举出装备有搅拌叶片的烧瓶、具有搅拌件的烧杯、捏合机、双轴挤出机、Labo Plastomill(混合机)、砂磨机、球磨机等。由于反应基本上为固液反应,所以为了提高反应效率优选搅拌效率高的搅拌装置,具体而言可示例出捏合机、双轴挤出机、Labo Plastomill(混合机)、砂磨机、球磨机等。

[0102] 在反应后可以不进行清洗,或者可以为了除去未反应的含有疏水基的环状酸酐而用有机溶剂进行清洗操作。另外,优选将通过反应而生成的羧基的一部分或全部中和。作为中和所使用的碱,若能够进行中和则无特殊限制,例如可以示例出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物。

[0103] 需说明的是,若不中和羧酸就通过砂磨机等施加强力的机械剪切力,则诱发纤维素纤维所含有的纤维素等的水解,会引起所得到的微纤维化的纤维素纤维的切断,故而不优选。

[0104] 实施例

[0105] 以下对实施例进行说明。在实施例1至5中,使用熔点为190℃的聚酰胺PA11作为热塑性树脂。在实施例1、2、4、5中,使用Arkema K.K.制造的Rilsan(注册商标)BESN0的高粘度的聚酰胺PA11。在实施例3中,使用Arkema K.K.制造的Rilsan(注册商标)BMN0的低粘度的聚酰胺PA11。分散于聚酰胺中的纤维素纤维是通过上述所公开的方法进行微纤维化而得到的纤维素纤维,微纤维化的处理对象的原料使用NBKP浆料。使用TiO₂作为白色的无机颜料。原料中的各种材料的质量%如表1所公开。需说明的是,在实施例中,进行计算使热塑性树脂与纤维素纤维的总质量百分比为100%。关于颜料按照额外份数进行处理。紧固部件的制

造依据参照图4说明的条件进行。需说明的是,在实施例1至5中,代替制造紧固部件,而制造按照长度×宽度×厚度的顺序为80×10×4mm的试验片。试验片的特性结果也直接反映为紧固部件的特性。

[0106] 弯曲弹性模量和弯曲强度用上述公开的方法进行测定。关于熔融粘度也是相同的。需说明的是,关于熔融粘度,条件1是剪切速率为 12.16sec^{-1} ,条件2是剪切速率为 12160sec^{-1} 。M/N将小数点后第3位以后四舍五入。

[0107] [表1]

[0108]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
热塑性树脂的质量%	60%	50%	60%	70%	60%
纤维素纤维的质量%	40%	50%	40%	30%	40%
颜料的质量%	1.0%	1.0%	1.0%	0.0%	5.0%
弯曲弹性模量(Gpa)	5500	6800	5300	4400	5410
弯曲强度(Mpa)	116	125	100	101	117
熔融粘度M(条件1)	18680	23310	9160	8200	11760
熔融粘度N(条件2)	238	398	193	71.1	200
M/N	78.49	58.57	47.46	115.33	58.8

[0109] 在表2中示出比较例。在比较例1中,使用Arkema K.K.制造的Rilsan(注册商标)BESNO作为热塑性树脂。在比较例2、4中,使用Primepolypro J106G作为热塑性树脂。在比较例3中,使用Teynac 7511C作为热塑性树脂。在比较例1中,纤维素纤维的质量%过高,结果为成为向模具内供给熔融原料本身不容易进行的状态。在比较例2中,纤维素纤维的质量%低,结果无法确保足够的弯曲强度。关于比较例3,也与比较例2相同,无法确保足够的弯曲强度。关于比较例4,也无法确保足够的弯曲强度。在比较例1中由于本身无法成型,所以未能得到弯曲弹性模量等结果。

[0110] [表2]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
热塑性树脂 (熔点)	PA11 (190℃)	PP (170℃)	POM (175℃)	PP (170℃)
热塑性树脂的质量%	40%	80%	80%	60%
纤维素纤维的质量%	60%	20%	20%	40%
[0111] 颜料的质量%	1.0%	0.0%	0.0%	1.0%
弯曲弹性模量 (Gpa)	N/A	3200	4000	4400
弯曲强度 (Mpa)	N/A	80	90	44
熔融粘度 M (条件 1)	N/A	13300	1980	1727
熔融粘度 N (条件 2)	N/A	88.8	85	25.9
M/N	N/A	149.77	23.29	66.6

[0112] 需说明的是,将紧固部件作为拉链拉头的情况下的特性与各表所记载的弯曲弹性模量、弯曲强度、原料的熔融粘度等相对应。弯曲弹性模量、弯曲强度、熔融粘度等应该不依赖于紧固部件的形状而进行测定。因此,关于成型为拉链拉头等的紧固部件,应该在成型为规定尺寸的试验片后进行测定。

[0113] 根据上述说明,若是本领域技术人员,则能够对各种实施方式施加各种变更。权利要求所包括的符号用于参考,而不应该出于限定解释权利要求的目的进行参照。

[0114] 符号说明

[0115] 100: 拉链

[0116] 75: 链牙列

[0117] 81: 拉链带

[0118] 90: 拉链拉头

[0119] 92: 拉头主体

[0120] 94: 柱部

[0121] 98: 拉攀

[0122] 200: 成型装置

[0123] 201: 圆筒

[0124] 202: 输送螺杆

[0125] 203: 导入部

[0126] 204: 喷嘴

[0127] 210: 搅拌部

[0128] 221a: 第1模具

[0129] 221b: 第2模具

[0130] 220: 成型部

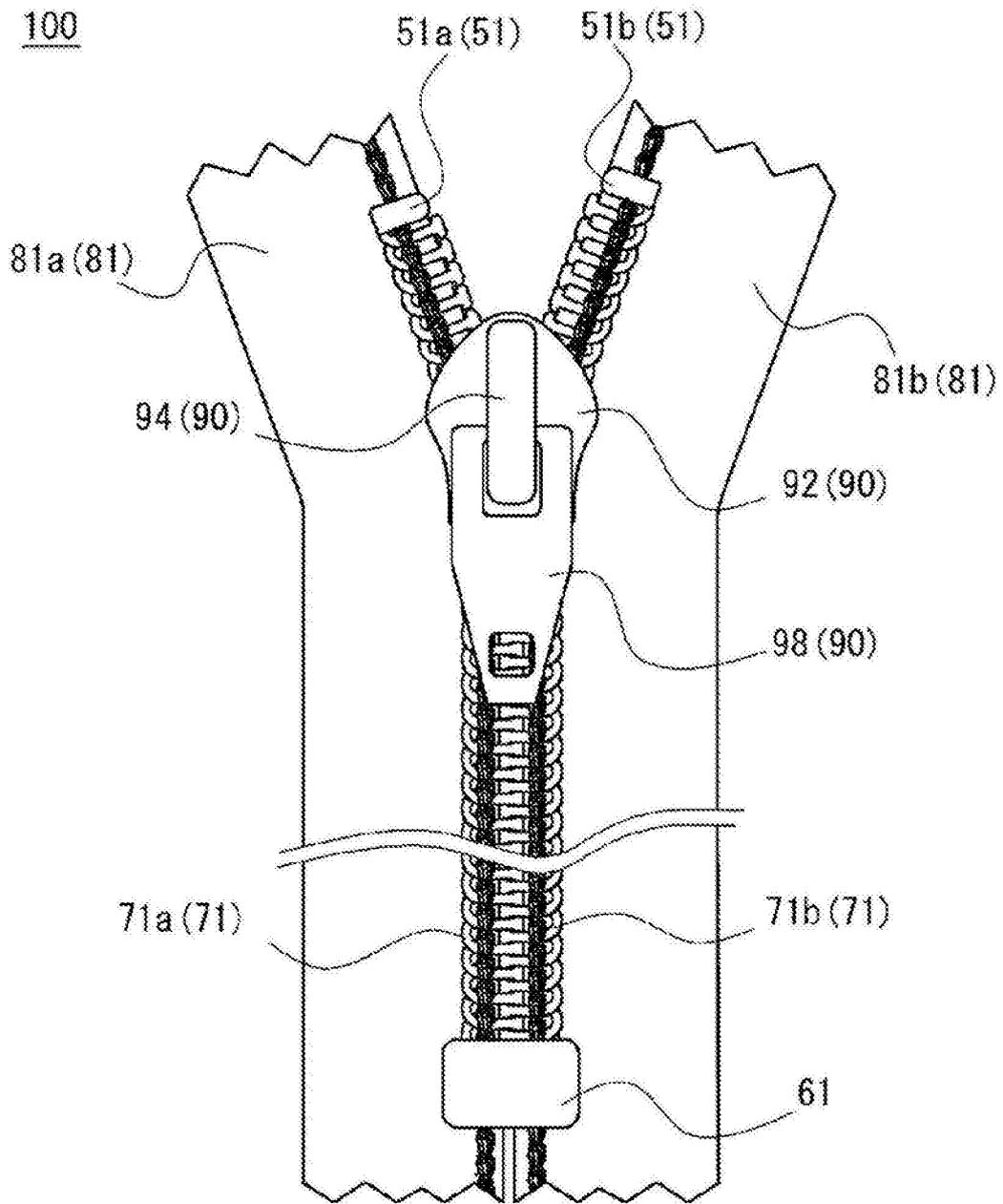


图1

100

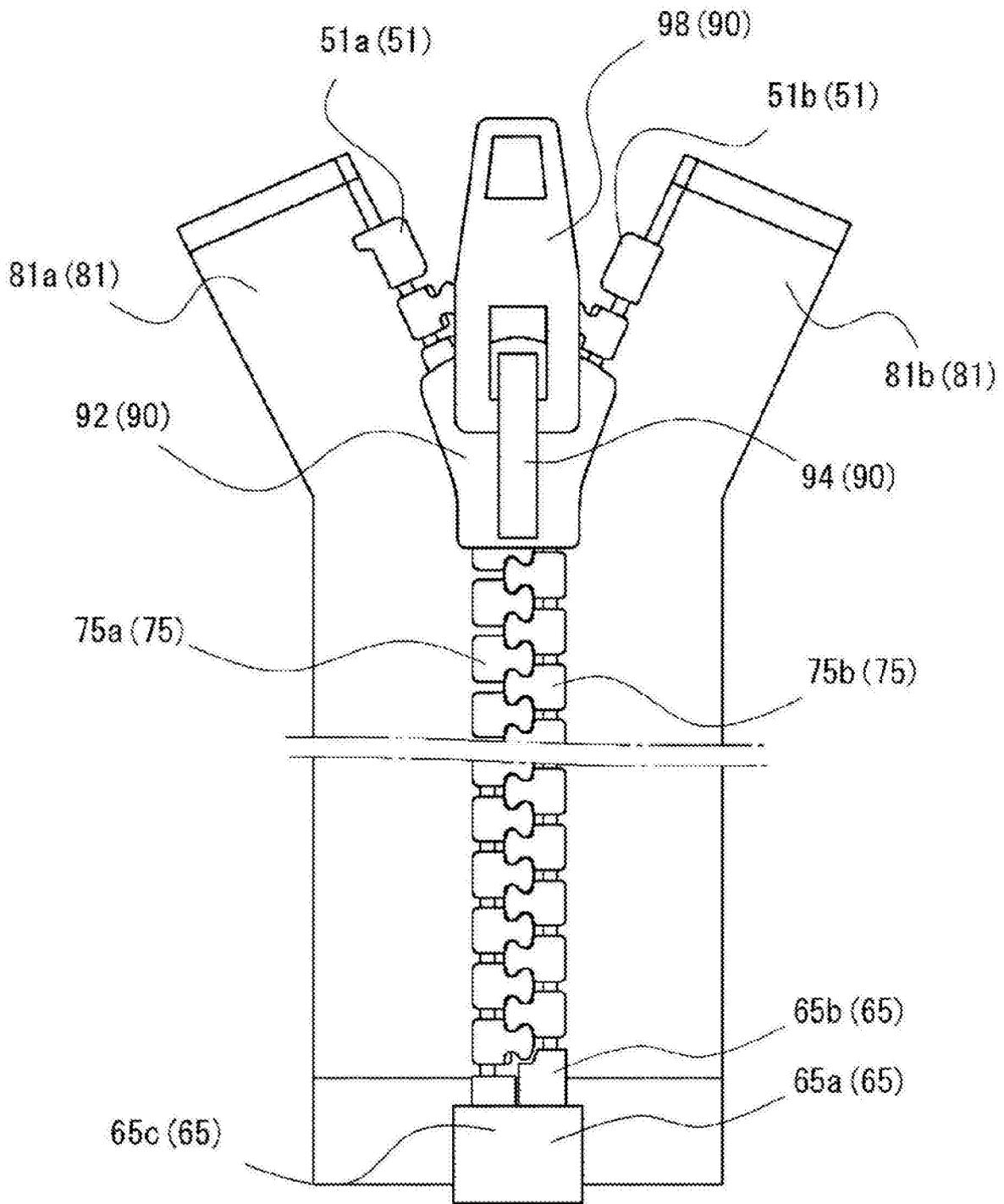


图2

10

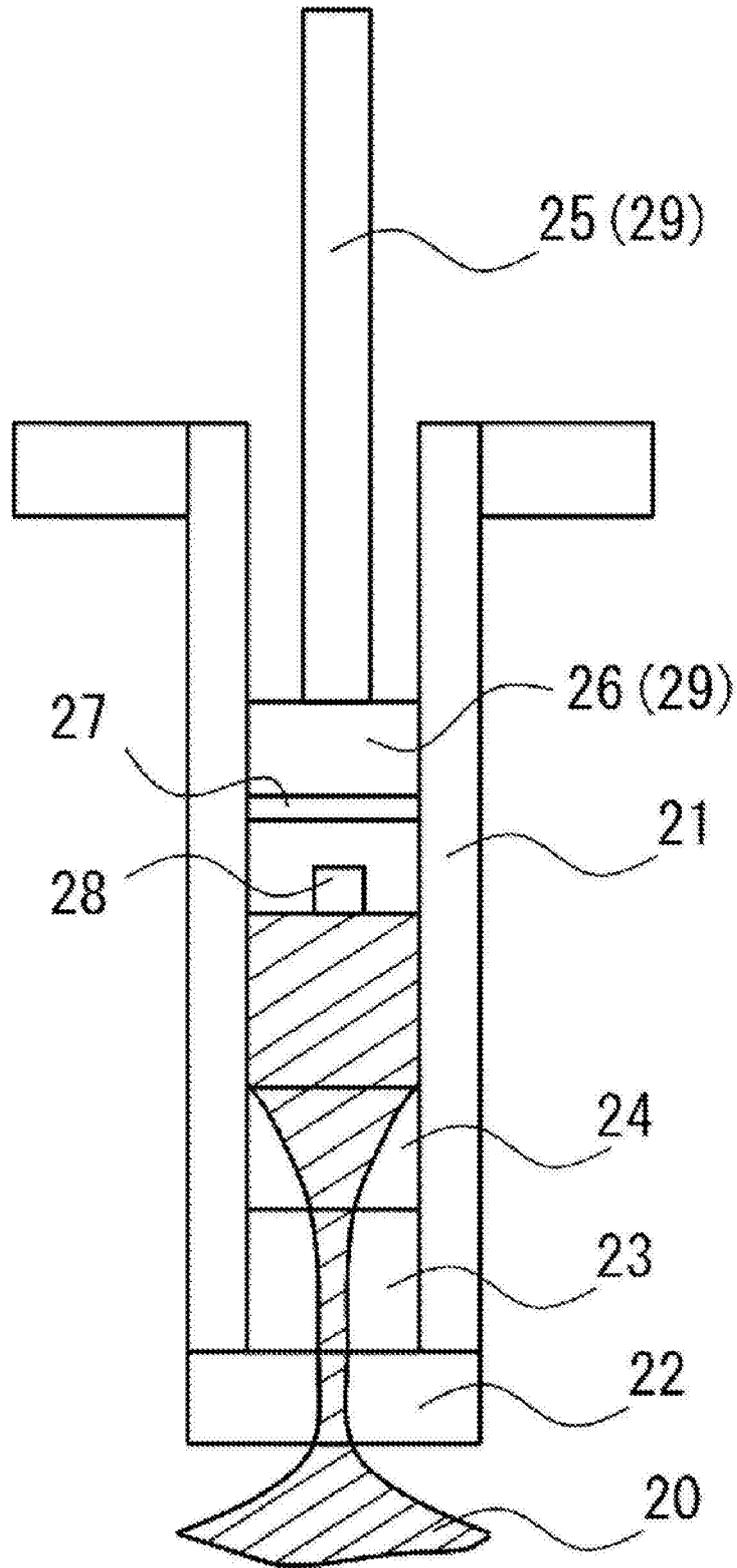


图3

200

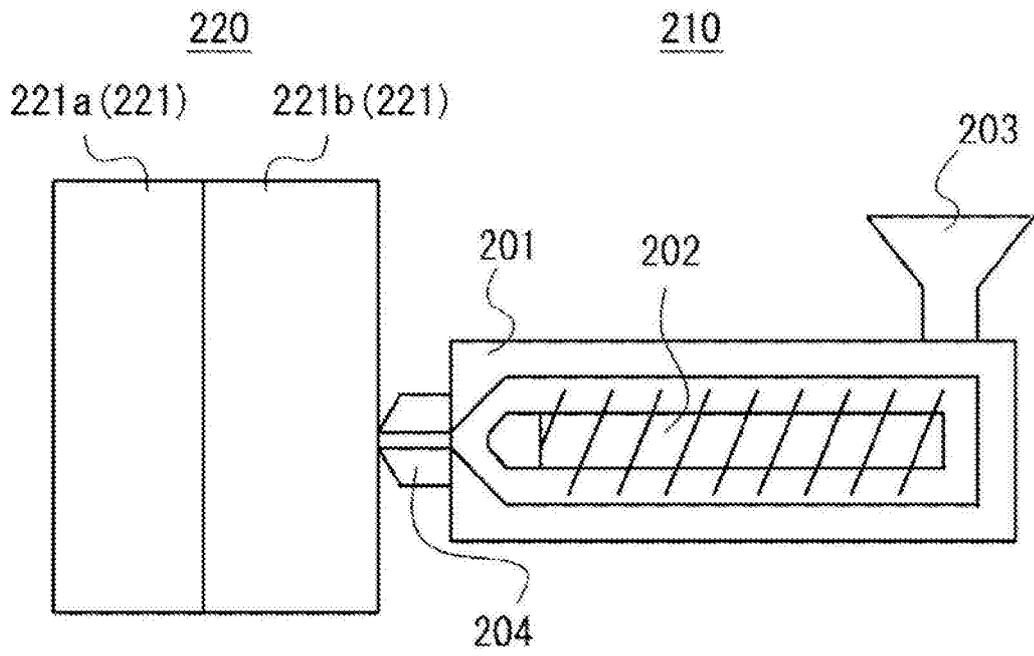


图4