

公告本

申請日期	2002, 01, 30
案號	91101538
類別	D0(F 6/32

TP15716
564267

(以上各欄由本局填註)

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型名稱	中文	樹脂組成物、單絲、其製法及釣線
	英文	RESIN COMPOSITION, MONOFILAMENT, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND FISH-LINE
二、發明 創作人	姓名	1. 橋本智 (Satoshi HASHIMOTO) 2. 今村慎吾 (Shingo IMAMURA) 3. 多田靖浩 (Yasuhiro TADA) 4. 日野雅之 (Masayuki HINO) 5. 佐藤勝 (Masaru SATOU) 6. 高橋健夫 (Takeo TAKAHASHI)
	國籍	1. ~ 6. 日本 (Japan)
三、申請人	住、居所	1. 日本國茨城縣新治郡玉里村大字上玉里 18-13 吳羽化學工業株式会社 樹脂加工技術センター - 內 (c/o Polymer Processing Technical Center, KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIM1 18-13, Oaza Kamitamari, Tamari-mura, Niihari-gun, Ibaraki Japan) 2. ~ 6. 同上
	姓名 (名稱)	吳羽化學工業股份有限公司 (吳羽化學工業株式会社) (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED)
	國籍	日本 (Japan)
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋堀留町 1 丁目 9 番 11 號 (9-11, Nihonbashi Horidome-cho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo Japan)
	代表 姓名	天野宏 (Hiroshi AMANO)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.01.31 特願 2001-024200

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

【發明領域】

本發明係相關樹脂組成物、單絲、其製法及釣線；特別係含聚偏二氟乙烯系樹脂的樹脂組成物，含該樹脂組成物所形成的單絲及其製造方法，以及使用此單絲的釣線。

【技術背景】

聚偏二氟乙烯（以下稱「PVDF」）系單絲係具有各種優越的特性，尤其是從以下觀點，最好使用於釣線，特別係以釣鉤子線為代表的羊腸線用途上。

換句話說，PVDF系單絲乃具有優越的強韌性、耐衝擊性、耐摩擦性、感度（浮標偵測性）、及耐光性等，且因為高比重（1.79），因此較容易沉入水中。此外，亦因為具有接近水之折射率（1.33）的折射率（1.42），因此在水中的表面反射較少，呈透明而不亦被看到。另，因為幾乎無吸水性，因此該等各種特性即便在水中亦可維持長時間。

再者，其用途並不僅限於羊腸線上，可活用其高耐衝擊性、高比重性、高偵測性等，而使用於誘餌用線、甩竿用線、船釣用連竿釣線等。

但是，PVDF系單絲因為原本結晶性與彈性率較高，因此在當作釣線使用時，相較於一般所使用的尼龍線之下，前者在捲繞於繞線器上時，較容易產生纏線（纏繞）的問題點。

此外，當線徑較大的較大號釣竿採用PVDF系單絲的情況時，亦較容易產生從捲繞器上鬆脫的問題。如此一來便

五、發明說明（2）

將造成操作上的困難。因此，特別對誘餌用線或鉛墜線便期望更優越繞捲適應性的 PVDF 系單絲。

為解決此類不佳狀況，便有嘗試利用各種方法進行 PVDF 系單絲柔軟化。具體而言，有如：

①大量添加丙烯酸系樹脂與聚酯系可塑劑的方法（譬如請參照本案申請人所申請的日本專利特開昭 54-106622 號公報、特公昭 60-17845 號公報（專利第 1297193 號）、專利第 2566871 號公報）；

②使用共聚物的方法（譬如請參照本案申請人所申請的日本專利特開平 5-33059 號公報、本案請人所申請的專利第 2571538 號公報等）；

③降低拉伸倍數的方法（譬如請參照本案申請人所申請的日本專利特開平 10-298825 公報）；④擴大緩和熱處理的方法。

【發明揭示】

惟，本發明者針對依上述習知方法所獲得的 PVDF 系單絲進行詳細探討時，發現以下所示問題點。即，將確認到下述問題點：

（1）當大量添加丙烯酸系樹脂與聚酯系可塑劑的情況時，單絲強度將有明顯降低的傾向。再者，依情況的不同，所添加的可塑劑將流失掉，而使單絲表面呈現擦拭過白粉末的狀態；

（2）當僅使用共聚物的情況時，很難獲得兼顧高線結強

五、發明說明（3）

度與柔軟性的單絲；

(3)當依拉伸倍數條件的情況時，將產生無法充分提昇單絲線結強度的傾向；

(4)當過度施行緩和熱處理的情況時，強度將明顯的降低。

如此截至目前為止的方法中，係無法獲得充分符合維持原本優越特性，且具柔軟而不具纏線的 PVDF 系單絲。

所以，本發明有鑒於此類情事，其目的在於提供一種可維持 PVDF 系單絲優越的諸項特性，且較習知具優越柔軟性並不具纏線，同時可提升纏線適應性的單絲用樹脂組成物，採用此樹脂組成物的單絲，與其製造方法，以及釣線。

緣是，為解決上述課題，本發明經深入鑽研，將構成單絲的成分組成、原料物性等進行各種變化，而製造單絲，並就其機械特性、柔軟性及纏線指標等進行試驗評估，結果發現極有效的組成與性狀，終於完成本發明。

換句話說，本發明的樹脂組成物係含有聚偏二氟乙烯系樹脂，乃含共聚用單體成分在 1 質量%以上，最好在 1~10 質量%，尤以在 1.5~5 質量%為更佳，固有黏度在 1.3dl/g 以上，最好在 1.3~2.0dl/g，尤以在 1.3~1.7dl/g 為佳，且熔點在 165°C 以上。

此類構造的樹脂組成物，如後述，雖特別適用於釣線等用途的單絲，但並未僅受限於此類用途。

五、發明說明（4）

再者，本發明的單絲，係含有本發明樹脂組成物所構成，具有此樹脂組成物特有的組成與性狀，並顯現出其特性。最佳者乃由此樹脂組成物所構成者，即含有聚偏二氟乙烯系樹脂所構成者，含共聚用單體成分在 1 質量%以上，最好在 1~10 質量%，尤以在 1.5~5 質量%為更佳，固有黏度在 1.3dl/g 以上，最好在 1.3~2.0dl/g，尤以在 1.3~1.7dl/g 為佳，且熔點在 165°C 以上。

依此所構成的樹脂組成物若使用於單絲的話，譬如不僅達成釣線所需的充分線結拉伸強度，且具有所需適當的彎曲彈性率。同時，減少纏線並防止捲繞於繞線器時的鬆線。

造成此類特性提昇的機制的詳細原因雖尚未明確，但其原因之一，可推測為可能導入於 PVDF 系樹脂中的共聚用單體，除達可塑劑的功效之外，尚藉由共聚用單體而產生 PVDF 系樹脂結晶單位的構造變化，此外亦將影響及非晶部與結晶部間的分布特性之結果所致。

其中，當共聚用單體成分含有比率低於 1% 的情況時，彎曲彈性率將過度變高，而頗難充分的解除單絲的硬度。如此的話，當作爲鉛墜線而捲繞於繞線器上時，因爲單絲的彈性、反彈力頗高，因此便頗容易產生從繞線器上鬆脫的問題。

此可判定爲共聚用單體成分含量(比率)不足，由 PVDF 系樹脂所構成基質的結晶性及彈性率將無法充分緩和、降

五、發明說明（5）

低的緣故所致。但是作用並不僅限於此。

再者，若共聚用單體成分的含率下降至 10% 以下的話，便具有可充分抑制過度柔軟，且可充分的抑制擴大至拉伸度不佳的程度。

再者，若固有黏度低於 1.3dl/g，且熔點低於 165°C 的話，便無法獲得充分的線結拉伸強度，頗難當作釣線用途的 PVDF 系單絲。特別係當固有黏度低於 1.3dl/g 的情況時，便將出現無法充分顯現出線結強度的傾向。此外，當熔點低於 165°C 的情況時，不僅無法充分顯現出線結強度，且將過度柔軟而具無法適用的傾向。

再者，共聚用單體成分乃源自於碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子所取代的烯類，最好為六氟丙烯。此類烯類或烯衍生物，因為與 PVDF 系樹脂具優越相溶性，因此可達當作 PVDF 系樹脂的共聚物構造強度均質化。

特別係若採用六氟丙烯的話，其分子構造因為較龐大，因此特別係可增加聚合時的分子內可塑化功效，以少量的共聚用單體便可維持強度水準，且具有降低結晶性，減小彈性率而可柔軟化的優點。

再者，當此共聚用單體成分的碳數超過 10 的話，將使 PVDF 系樹脂間的相溶性或分散性降低至不佳程度，具有引發線結強度降低的傾向。此外，在製造時將產生斷線的情況，可想像得到有時亦可能無法當作單絲使用。

再者，本發明的單絲，最好符合下式(1)與下式(2)所示

五、發明說明 (6)

關係：

$$F \geq (37/d)^{1/3.5} \quad \dots (1)$$

$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \quad \dots (2)$$

式中，F 係指單絲的線結強度 (GPa)；E 係指單絲的彎曲彈性率 (GPa)；d 係指單絲的線徑 (μm)。

此線結強度 F 若小於式 (1) 右邊所示 $(37/d)^{1/3.5}$ 的話，便產生無法擔保當作釣線而使用於誘餌用線或鉛墜線時所要求的強韌性。此外，此彎曲彈性率 E 若大於式 (2) 右邊所示 $(700/d)^{1/3.5}$ 的話，便具有使單絲硬度增加至操作不良程度的傾向。

再者，本發明的單絲，可為單層，亦可為由二層以上所構成。特別係以由長度方向延伸的芯部，與配置於此芯部周圍上至少一層所構成的外殼部所構成者為佳。

習知在提昇 PVDF 系單絲線結強度的方法上，已知有如採用共聚物的多層構造 (如三層構造) (參照如日本專利第 2941176 號公報等)；採用芯部與外殼部熔點不同者 (參照如日本專利特開平 10-292226 號公報、特開平 10-292227 號公報等)。

但是，依本發明者的見解，在僅單存三層構造者的情況時，製造裝置的噴嘴等將較複雜，且製造程序亦有趨於複雜的傾向。同時，特別在強度上並無顯著提昇的傾向。此外，若芯材熔點與外殼材料熔點間的差異過大的話，反而將產生強度下降的現象。

五、發明說明（7）

更具體而言，譬如當外殼材料聚合物熔點高於芯材料聚合物熔點，超過 5°C 以上的情況時，若使加熱拉伸時的溫度，配合外殼體充分加熱的外殼體最佳拉伸溫度的話，便將超過芯材料的最佳拉伸溫度，而降低芯材料的偏向，有時亦將產生結晶融解的現象。

反之，當使外殼體聚合物的熔點，低於芯材料聚合物熔點 5°C 以上的情況下，將加熱拉伸時的溫度設定在外殼體的最佳拉伸溫度時，將有內側芯材料加熱不足的現象產生。此外，若將加熱拉伸時的溫度提昇至芯材料的最佳拉伸溫度時，將造成外殼體融解的現象發生。

相對於此，本發明的上述單絲，隨多層化而確實達高線結強度。此情況下，藉由芯部熔點與外殼體熔點間的差異低於 5°C（最好在 3°C 以下），因為可突顯高線結強度，因此更為恰當。

再者，本發明的單絲之製造方法，乃屬供有效製造本發明單絲的方法，係包括有：(a) 依單絲中的共聚用單體成分含率在 1 質量%以上，單絲的固有黏度在 1.3 以上，且單絲熔點在 165°C 以上的方式，調配含有具共聚用單體成分的聚偏二氟乙烯系樹脂之樹脂組成物（本發明的樹脂組成物）的調配程序；以及 (b) 將其樹脂組成物在特定擠出溫度下進行抽紗之後，再依低於此樹脂組成物熔點 5~15°C 的溫度進行拉伸的拉伸程序。

再者，在拉伸程序中，可採一段拉伸，亦可採二段以上

五、發明說明（8）

的多段拉伸，當屬多段拉伸的情況時，第一段的拉伸溫度，最好低於上述樹脂組成物熔點的 5~15℃。此外，本發明的釣線係含本發明的樹脂組成物，換句話說乃由單絲所構成者。

【實施發明較佳態樣】

以下，針對本發明較佳實施態樣進行詳細說明。本發明的單絲係由以 PVDF 系樹脂為主成分的樹脂組成物所構成。此 PVDF 系樹脂係在譬如以偏二氟乙烯單獨聚合物，或以偏二氟乙烯為主成分的共聚用單體中，含有共聚用單體成分為源自碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子所取代的烯類者，更具體而言，乃含有源自四氟乙烯、六氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、氟化乙烯等之中者。

該等可單獨，或混合二種以上使用。該等之中，尤以六氟丙烯，及樹脂中的共聚用單體成分屬於六氟化丙烯（六氟丙烯）者為佳。

再者，由本發明樹脂組成物所構成的單絲，其構造上，可為單層，亦可為二層以上所構成。此類構造最好譬如由長度方向延伸的芯材料（芯部），與配置於此芯部周圍上的至少一層的外殼材料（外殼部）所構成者。

當此類多重構造的情況時，其全部（所有構造層）並未必一定要由含上述共聚用單體成分的樹脂所構成。譬如共聚用單體成分至少佔單絲整體量的 1 質量%以上（最好含 1~10 質量%）的方式構成。當由上述芯材料與外殼材料所構成的

五、發明說明（9）

情況時，雖均可採用含共聚用單體成分的樹脂，但就充分提高單絲線結強度等機械強度的觀點，最好採用於芯材料上。此時在外殼材料中，便可配置未含共聚用單體成分的PVDF樹脂。再者，具上述構造的本發明單絲，固有黏度（比濃對數黏度； η_{inh} ）設在1.3dl/g，最好在1.3~2.0dl/g範圍內，尤以在1.3~1.7dl/g範圍內者為佳。

除此之外，單絲的熔點設在165°C以上，譬如當具有芯材料與外殼材料的多層構造之情況時，將依現況進行測量時的主融解尖峰溫度設定為熔點，而此熔點便在165°C以上。此外，構成芯/外殼雙層構造的情況時，芯材料熔點與外殼材料熔點間的差異最好低於5°C，尤以在3°C以下者為佳。

再者，本發明單絲主原料的PVDF系樹脂中，在不損及其性質範圍前提下，可混合聚酯系可塑劑、苯二甲酸酯系可塑劑、以黃烷士酮為代表的核劑、或與PVDF系樹脂具優越相溶性的其他樹脂成分。可塑劑特別係最好採用由碳數2~4之二醇類與碳數4~6之二羧酸的酯類所構成之重複單位，且末端基為碳數1~3之一價酸、或由一價醇殘基所構成，分子量在1500~4000的聚酯為佳。

再者，本發明的單絲最好更含有染料等著色劑。此著色劑可使用一般單絲著色所採用的發色染料等。再者，從所顯現的色調等觀點，因為若配合用途而採用螢光染料的話，便可提升辨識性，因此屬較佳者。

五、發明說明（10）

藉此依照本發明單絲的話，可認為經導入於 PVDF 系樹脂中的共聚用單體，除可達可塑劑功效之外，藉由共聚用單體成分，使主成分的 PVDF 結晶單位產生構造變化，及 / 或藉由變化非晶部與結晶部的分布特性，而適度的緩和和高結晶性及高彈性。但是，作用並不僅限於此。

藉由此類的作用，便可達到釣線所要求的極高線結強度及適度的線結拉伸度，同時將彎曲彈性率設定在所需的較佳程度，而且可減少纏線，並防止捲繞於繞線器時的「鬆脫」。

故，可抑制由 PVDF 系樹脂所構成單絲的優越機械特性等諸特性的降低，且可解除當捲繞於繞線器上時，因纏線而所產生纏繞並纏繞於魚竿前端的習知問題點。再者，即便當作大號魚竿使用的話，亦不再需要因從繞線器鬆脫而進行繁雜的絲線處理，此外當魚上鉤時的拉竿或拉線操作等均可圓滑的進行。

再者，因為共聚用單體成分含率設定在 1% 以上，因此可抑制彎曲彈性率過高。所以，可賦予單絲適當的柔軟性。同時，可防止因纏繞而形成搓在一起（撚線）的纏線之類的麻煩產生。故，當使用於釣線時，可充分且隨欲的控制魚。

達成此作用的機制的其中原因之一，可推測因共聚用單體成分含量（比率）不足，而無法充分的緩和或降低由 PVDF 系樹脂所構成的基質結晶性與彈性之緣故所致。其中，作

五、發明說明 (11)

用並不僅限於此。

再者，當共聚用單體成分含率設定在 10%以下的情況時，便可防止單絲過度柔軟。此外，亦可充分抑制擴大至拉伸度不佳的程度為止。

再者，因為固有黏度在 1.3dl/g 以上，且熔點設定在 165°C 以上，因此可實現充分的線結拉伸強度，可獲得在釣線用途上極適當的單絲。特別係藉由將固有黏度設定在 1.3dl/g 以上，便可達成充分線結強度。此外，藉由將熔點設定在 165°C 以上，不僅可確實防止無法充分顯現出線結強度的情形發生，且可抑制柔軟化至無法適用的程度。

再者，若共聚用單體成分係採用源自於碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子所取代之烯類的話，藉由共聚用單體成分的碳數設定在 10 以下，便可充分抑制與 PVDF 系樹脂間之相溶性或分散性的降低。因此可防止線結強度降低或製造時斷線之類不良現象產生。

特別係若樹脂中的共聚用單體成分屬於六氟丙烯的話，因為其分子構造較龐大，因此可增加分子內可塑化效果，並以少量添加便可維持強度水準，且具有降低結晶性，減小彈性率而可柔軟化的優點。

再者，若將單絲設定為芯材料與外殼材料之類的多重構造(多層構造)的話，便可更進一步的達成高線結強度。此情況下，若芯部熔點與外殼部熔點間的差異若低於 5°C 的話，便可更突顯出高線結強度。

五、發明說明 (12)

以下，針對製造本發明單絲的方法之其中一例進行說明。

首先，調配含有如六氟聚丙烯爲類共聚用單體成分 1 質量%以上的 PVDF 系樹脂。此調配方法可採用普通的共聚合方法。此外，配合需要在此 PVDF 系樹脂中，依可獲得單絲固有黏度在 1.3dl/g 以上，且熔點在 165°C 以上的方式混合其他樹脂。

此混合方法可單獨混合，亦可爲粉體狀的乾式摻混物。此外，可適當使用顆粒摻混或母粒化的方法等。此時調配順序亦可採用習知的方法。此時在不妨礙上述本發明功效的範圍下，亦可添加紫外線吸收劑、光安定劑、熱安定劑、抗氧化劑、著色劑等各種添加劑(調配程序)。

其次，所獲得的樹脂組成物，譬如將粉狀體或顆粒投入擠出機中，最好將擠出溫度設定在 220~320°C 下進行擠出，然後利用 30~80°C 的水中等進行急速冷卻。接著，將經冷卻過者，在甘油等熱媒中拉伸 4~7 倍。此時拉伸溫度設定在低於樹脂組成物熔點 5~15°C 的溫度下進行拉伸(拉伸程序)。此外。此拉伸可爲一段拉伸，亦可爲多段拉伸。當利用二段以上施行拉伸的情況時，第一段拉伸最好在低於樹脂組成物熔點 5~15°C 的溫度下進行，且倍數最好設定在 4~7 倍。

藉由將此溫度範圍設定爲 5~15°C，便可達最佳的偏向結晶化，並可達充分的線結強度。然後，在如 70~98°C 溫水

五、發明說明 (13)

中，施行 2~12%的緩和處理後，便獲得本發明的單絲。此單絲的線徑，雖無特別的限制，但通常設定在 $50 \mu\text{m} \sim 2.5\text{mm}$ 左右。

依照此種製造方法的話，便可有效的製造本發明之單絲。

再者，本發明的單絲，最好符合下式(1)與下式(2)所示關係：

$$F \geq (37/d)^{1/3.5} \dots (1)$$

$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \dots (2)$$

式中，F 係指單絲的線結強度(GPa)；E 係指單絲的彎曲彈性率(GPa)；d 係指單絲的線徑(μm)。

此線結強度 F 若設定在若式(1)右邊所示 $(37/d)^{1/3.5}$ 以上的話，便足夠擔保當作釣線而使用於誘餌用線或鉛墜線時所要求的強韌性。此外，此彎曲彈性率 E 若設定小於式(2)右邊所示 $(700/d)^{1/3.5}$ 的話，便可賦予單絲適當的柔軟性，並更進一步提昇操作性。

再者，本發明在限於採用具上述特徵的樹脂組成物前提下，用途、形態並不僅限於單絲上，可適用於其他單絲狀構件、網狀構件、單絲複合體等。再者，本發明的樹脂組成物及 PVDF 系單絲之原料樹脂，亦可採用將複數種聚合物進行摻合過者(聚合物摻合物)，聚合物的型態並無特別的限制，可如均質聚合物、共聚物等。

實施例

五、發明說明（14）

以下，相關本發明的具體實施例進行說明，惟本發明並不僅限於此。另，以下所示個配方中的「份」，全部指「重量份」。

〈使用原料〉

所示使用原料樹脂及其物性，如表 1 中所示。

表 1

	樹脂		比濃對數黏度 $\eta_{inh}(dl/g)$	共聚用單體 含量(質量%)	共聚用單 體成分	熔點 ($^{\circ}C$)
①	均質共聚物 A	吳羽化學工業(股)產製	1.1	0	-	176
②	均質共聚物 B		1.3	0	-	176
③	均質共聚物 C		1.5	0	-	175
④	均質共聚物 D		1.7	0	-	173
⑤	共聚物 a		1.45	6.1	六氟丙烯	161
⑥	共聚物 b		1.48	3.8		167
⑦	共聚物 c		1.0	9.5		150
⑧	佳那-460	阿得菲那日本(股)產製	0.84	0	-	165

〈測量試驗 1：熔點〉

根據 JISK7121 中所記載的 DSC(示差掃描熱量計)法，採用帕金愛爾瑪公司(音譯)產製 DSC7，在昇溫速度 $10^{\circ}C/min$ ， N_2 氣環境下所測得樹脂的主融解峰值溫度 T_{pm} 設定為熔點。另，當融解峰值出現獨立二個以上的情況時，便將峰值面積較大者設定為主融解峰值。

五、發明說明 (15)

再者，測量因為可省略利用拉伸等所形成的纖維構造因子，而測量此樹脂固有熔點，因此可採用一次便昇溫至結晶完全融解的溫度為止(1st run)，其次依相同速度降溫至室溫，而進行結晶化，然後再度昇溫至結晶完全融解為止的「2nd run」數值。此外，當測量複合系現況熔點的情況時，融解峰值出現二個以上獨立峰值時，亦將其主融解峰值溫度設定為熔點。

〈測量試驗 2: 共聚用單體含量〉

採用 ^{19}F -NMR(核磁共振)法，測量單絲中的共聚用單體分量。具體而言，乃採用 Varian 公司產製的 UNITY INOVA500 NMR 裝置，利用頻率 500MHz 實施 ^{19}F 光譜測量。

此情況下，首先將樹脂測量試料溶解於 N,N-二甲基甲醯胺中，調配成檢體溶液。將此檢體溶液放置於上述 NMR 裝置中，將 69~75ppm 附近視為源自 CF_3 的信號，將 91~119ppm 附近視為源自 CF_2 的信號，由各領域中之信號強度積分值總計，與六氟丙烯/偏二氟乙烯分子量比，求取共聚用單體成分的六氟聚丙烯含量(含有比率；質量%)。

〈測量試驗 3: 固有黏度(比濃對數黏度； η_{inh})〉

將單絲試料依 0.4g/dl 濃度溶解於 N,N-二甲基甲醯胺中，利用烏伯婁德(Ubbelohde)型黏度計測量此溶液 30°C 下的固有黏度。

五、發明說明 (16)

〈 測量試驗 4: 線結拉伸度 〉

在一條單絲的中央部位處設置一個線結點，並將其設定為測量試料。將此測量試料放置於東洋精機製作所所產製的測試圖形 R II 型拉張試驗機上，在 23℃、65RH%室內，利用測試長度 300mm、拉張速度 300mm/分、測量數 n=5，測量線結強度與線結拉伸度。

〈 測量試驗 4: 彎曲彈性率 〉

採用東洋精機製作所所產製的測試圖形 R II 型拉張試驗機上，在 23℃、65RH%室內施行彎曲試驗。

首先，在相隔 5mm 間隔平行設置直徑 1.3mm 的二條不銹鋼棒上，於直角方上載置單絲試料，並在中央部位處懸掛 0.8mm 徑的鉤。其次，從當依拉拔速度 5mm/分垂直拉拔二條不銹鋼棒間之時的最大點荷重，與此情況下的彎曲量，測量單絲硬度指針用的彎曲彈性率。此時，測量數係 n=5。

〈 測量試驗 5: 纏線指數 〉

在捲筒直徑 4.4mm 的捲筒上捲繞約 50m 單絲，然後將其放置於將每個捲筒加溫至 40℃ 的烤箱內放置七天。之後，回復至室溫，並從此捲筒上拉出單絲 1m，測量將其自然垂直時的長度，將此測量值除以單絲拉出長度(1m)的數值，當作纏線難易度指標的纏線指數。

〈 測量試驗 6: 繞線器鬆脫試驗 〉

在島野社產製的生物達 #1000 繞線器(商品名)上

五、發明說明 (17)

捲繞單絲約 100m，隔天在施行遠擲試驗。目測觀察此時從繞線器上的鬆脫狀態，將鬆脫嚴重者設為「1」，幾乎未產生者，便設為「5」的五個階段評估。

〈實施例 1〉

PVDF 系單絲的原料樹脂係採用上述 ㉔之 PVDF 系樹脂(共聚物 b)。將此組成物採用 ϕ 35mm 的擠出機(孔徑 ϕ 1.5mm \times 12 噴孔)，在擠出溫度 230~310 $^{\circ}$ C 下進行抽紗後，在冷卻溫度 60 $^{\circ}$ C 水中淬火(急冷)，然後在 157 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 6.0 倍，而獲得線徑(直徑)0.30mm 的單絲。

〈實施例 2〉

除將 PVDF 系單絲的原料樹脂係採用上述 ㉔(共聚物 C)及 ㉕(共聚物 a)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ㉔:㉕=1:1 的方式進行摻合的樹脂組成物之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈實施例 3〉

除將 PVDF 系單絲的原料樹脂係採用上述 ㉔(共聚物 D)及 ㉕(共聚物 a)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ㉔:㉕=1:1 的方式進行摻合的樹脂組成物，並在 161 $^{\circ}$ C 獨甘油浴中拉伸 6.2 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈實施例 4〉

除將 PVDF 系單絲的原料樹脂係採用上述 ㉔(共聚物 D)及 ㉕(共聚物 a)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ㉔:㉕=2:1

五、發明說明 (18)

的方式進行摻合的樹脂組成物，並在 165°C 獨甘油浴中拉伸 6.0 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈 實施例 5 〉

除將 PVDF 系單絲的原料樹脂係採用上述 ④ (共聚物 D) 及 ⑥ (共聚物 b) 的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ④ : ⑥ = 1 : 1 的方式進行摻合的樹脂組成物，並在 161°C 獨甘油浴中拉伸 6.2 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈 實施例 6 〉

芯材料係採用將上述 ④ (均質聚合物 D) 及 ⑤ (共聚物 a) 之 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ④ : ⑤ = 2 : 1 的方式而摻合過的樹脂組成物，同時外殼材料則採用將上述 ② (均質聚合物 B) 及 ⑧ (佳那 460) 之 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ② : ⑧ = 4 : 1 的方式而摻合過的樹脂組成物。使用二台 ϕ 35mm 擠出機 (孔徑 ϕ 1.5mm \times 12 孔複合噴嘴)，將複合比率依芯材料 : 外殼材料 = 82 : 18，及擠出溫度 240~310°C 進行抽紗。

然後，在冷卻溫度 60°C 水中進行淬火 (急冷)，其次再於 163°C 甘油浴中拉伸 6.1 倍。接著，將其在 169°C 甘油浴中拉伸 1.08 倍後，再於 87°C 溫水中緩和處理為 0.93 倍，而獲得線徑 0.3mm 單絲。

〈 實施例 7 〉

除外殼材料採用將上述 ② (共聚物 B) 及 ⑧ (佳那 460) 的

五、發明說明 (19)

PVDF 系樹脂，依形成質量比 ②:⑧=3:2 的方式進行摻合的樹脂組成物之外，其餘均如同實施例 6，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈實施例 8〉

除芯材採用將上述 ④(共聚物 D)及 ⑤(共聚物 a)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ④:⑤=1:1 的方式進行摻合的樹脂組成物，而外殼材料採用將上述 ②(共聚物 B)及 ⑧(佳那 460)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ②:⑧=2:3 的方式進行摻合的樹脂組成物之外，其餘均如同實施例 6，獲得線徑 0.30mm 單絲。

〈實施例 9〉

芯材料係採用將上述 ③(均質聚合物 C)及 ⑤(共聚物 a)之 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ③:⑤=2:1 的方式而摻合過的樹脂組成物，同時外殼材料則採用將上述 ①(均質聚合物 A)及 ⑧(佳那 460)之 PVDF 系樹脂，依形成質量比 ①:⑧=3:2 的方式而摻合過的樹脂組成物。使用二台 ϕ 35mm 擠出機(孔徑 ϕ 1.5mm \times 36 孔複合噴嘴)，將複合比率依芯材料:外殼材料=75:25，及擠出溫度 230~290 $^{\circ}$ C 進行抽紗。

然後，在冷卻溫度 40 $^{\circ}$ C 水中進行淬火(急冷)，其次再於 163 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 5.9 倍。接著，將其在 169 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 1.12 倍後，再於 87 $^{\circ}$ C 溫水中緩和處理為 0.91 倍，而獲得線徑 0.12mm 小號釣竿單絲。

〈實施例 10〉

五、發明說明 (20)

芯材採用將上述④(共聚物 D)及⑤(共聚物 a)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比④:⑤=2:1 的方式進行摻合的樹脂組成物，而外殼材料採用將上述②(共聚物 B)及⑧(佳那 460)的 PVDF 系樹脂，依形成質量比②:⑧=3:2 的方式進行摻合的樹脂組成物。使用二台 ϕ 35mm 擠出機(孔徑 ϕ 2.3mm \times 36 孔複合噴嘴)，將複合比率依芯材料:外殼材料=82:18，及擠出溫度 240~310 $^{\circ}$ C 進行抽紗。

然後，在冷卻溫度 60 $^{\circ}$ C 水中進行淬火(急冷)，其次再於 164 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 5.9 倍。接著，將其在 87 $^{\circ}$ C 溫水中緩和處理為 0.97 倍，而獲得線徑 0.54mm 大號釣竿單絲。

〈比較例 1〉

除 PVDF 系單絲的原料樹脂採用上述③之 PVDF 系樹脂(均質共聚物 C)，並在 167 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 5.5 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 的單絲。

〈比較例 2〉

除 PVDF 系單絲的原料樹脂採用上述⑤之 PVDF 系樹脂(共聚物 a)，並在 151 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 6.0 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 的單絲。

〈比較例 3〉

除 PVDF 系單絲的原料樹脂採用上述⑦之 PVDF 系樹脂(共聚物 c)，並在 136 $^{\circ}$ C 甘油浴中拉伸 6.1 倍之外，其餘均如同實施例 1，獲得線徑 0.30mm 的單絲。

〈試驗評估〉

五、發明說明 (21)

採用上述測量試驗 1~6 中所記載的方法，針對各實施例及各比較例的單絲，測量熔點(由芯材料與外殼材料所構成者則為各自的熔點)、線結強度、線結拉伸、彎曲彈性率、纏線指數、以及繞線鬆脫程度。

將該等結果合併組成與線徑，分別表示於表 2 與表 3 中。

表 2

	芯材料組成	外殼材料組成	共聚用單 含 含量	比濃對 數黏度 (dl/g)	芯材料 熔點 (°C)	外殼材 料熔點 (°C)	熔點差 (°C)
實施例 1	⑥	-	3.8	1.48	167	-	-
實施例 2	③:⑤=1:1	-	3.1	1.48	170	-	-
實施例 3	④:⑤=1:1	-	3.1	1.58	170	-	-
實施例 4	④:⑤=2:1	-	2.0	1.62	172	-	-
實施例 5	④:⑥=1:1	-	1.9	1.63	170	-	-
實施例 6	④:⑤=2:1	②:⑧=4:1	1.5	1.54	172	174	2
實施例 7	④:⑤=2:1	②:⑧=3:2	1.5	1.53	172	172	0
實施例 8	④:⑤=1:1	②:⑧=2:3	2.5	1.48	170	170	0
實施例 9	③:⑤=2:1	①:⑧=3:2	1.5	1.40	172	171	1
實施例 10	④:⑤=2:1	②:⑧=3:2	1.5	1.53	172	172	0
比較例 1	③	-	0	1.50	175	-	-
比較例 2	⑤	-	6.1	1.45	161	-	-
比較例 3	⑦	-	9.5	1.00	150	-	-

五、發明說明 (22)

表 3

	線徑 (mm)	線結強度 (MPa)	線結拉伸度 (%)	彎曲彈性率 (GPa)	纏線指數	繞線鬆脫
實施例 1	0.30	598	28.5	1.14	0.88	5
實施例 2	0.30	628	27.8	1.21	0.79	5
實施例 3	0.30	633	27.4	1.20	0.87	5
實施例 4	0.30	634	28.4	1.17	0.83	4
實施例 5	0.30	659	27.4	1.18	0.77	4
實施例 6	0.30	670	22.9	1.18	0.77	4
實施例 7	0.30	676	24.5	1.17	0.76	4
實施例 8	0.30	670	24.8	1.15	0.88	4
實施例 9	0.12	753	20.5	1.86	0.82	5
實施例 10	0.54	570	24.8	0.50	0.60	3
比較例 1	0.30	602	26.5	1.41	0.67	1
比較例 2	0.30	546	32.2	0.89	0.88	5
比較例 3	0.30	390	37.6	0.50	0.92	5

如上表中所示，實施例所獲得之本發明單絲，具有作為釣線的足夠線結強度，除線結強度適當不致過大之外，且可確認到減少彎曲彈性率並提昇柔軟性。同時，得知纏線指數足夠高，即不易纏繞，甚至可將從繞線器的鬆脫壓抑至最適當。藉此得知本發明的單絲可顯現出 PVDF 系樹脂的諸特性，同時可顯現出優越的繞線適應性，屬於極佳的誘餌用線或鉛墜線。

五、發明說明（23）

再者，其中具有芯材料與外殼材料之雙重構造的實施例 6~8 之單絲，相較於僅由芯材料所構成的實施例 1~5 之單絲，得知前者可達更高的線結強度與低線結拉伸度。由此可確認到具備芯材料（芯部）與外殼材料（外殼部）之本發明單絲的優越性。

相對於此，比較例 1 的單絲，因為比較硬且較易纏線，並不具足夠的繞線適應性，因此不適用於鉛墜線等。比較例 2 與 3 之單絲，則雖如柔軟性與纏線難易度均佳，但線結拉伸度卻略差，因此得知並無法充分適用於誘餌用線或鉛墜線等用途上。

【產業可利用性】

如以上所說明，本發明之樹脂組成物，若依照使用其的單絲及釣線，除仍可維持 PVDF 系單絲的優越諸特性之外，相較於習知下，具優越柔軟性且不易纏線，同時可提升繞線適應性。再者，依照本發明的單絲之製造方法，可獲得除具有 PVDF 系單絲的優越諸特性，且柔軟性與纏線難易度方面已然充分獲改善之外，同時可提升足夠繞線適應性的單絲及釣線。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 樹脂組成物、單絲、其製法及釣線）

由本發明樹脂組成物所構成的單絲，係含有六氟丙烯等共聚用單體成分 1 質量%以上，固有黏度 1.3dl/g 以上，且熔點 165℃ 以上，並由含聚偏二氟乙烯系樹脂的樹脂組成物所構成。藉由具有此種組成與物性，便可改變聚偏二氟乙烯系樹脂的結晶性與彈性率。結果便可抑制機械特性的降低，且賦予單絲適度的柔軟性。

英文發明摘要（發明之名稱：

RESIN COMPOSITION, MONOFILAMENT, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND FISH-LINE)

A monofilament composed by this invention comprises a more than 1 mass % monomer component as hexafluoropropylene with intrinsic viscosity being more than 1.31 dl/g and melting point being more than 165°C, and PVDF resin contained resin composition. Because of these composition and physics, crystallization and resilience of PVDF resin could be changed. In the result, degradation of mechanical characters would be inhibited, and the monofilament would be given moderate flexibility.

煩請委員明示，本案修正後是否變更實質內容

六、申請專利範圍

第 91101538 號「樹脂組成物、單絲、其製法及釣線」專利案

(92年7月10日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種用於單絲之樹脂組成物，其包括含有聚偏二氟乙烯系樹脂、含有源自碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子取代的烯類之共聚用單體成分 1~10 質量%，固有黏度在 1.3~2.0dl/g，且熔點在 165~172°C 者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該共聚用單體成分係六氟丙烯。
3. 一種單絲，其係含有用於單絲之樹脂組成物所構成，其包括含有聚偏二氟乙烯系樹脂、含有源自碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子取代的烯類之共聚用單體成分 1~10 質量%，固有黏度在 1.3~2.0dl/g，且熔點在 165~172°C 者。
4. 如申請專利範圍第 3 項之單絲，其中該共聚用單體成分係六氟丙烯。
5. 如申請專利範圍第 3 項之單絲，其中該單絲係符合下式

(1)與下式(2)所示關係：

$$F \geq (37/d)^{1/3.5} \dots (1)$$

$$E \leq (700/d)^{1/3.5} \dots (2)$$

式中，F:單絲的線結強度(GPa)；

E:單絲的彎曲彈性率(GPa)；

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

六、申請專利範圍

d:單絲的線徑(μm)。

- 6.如申請專利範圍第 3 項之單絲，其係由長度方向延伸的芯部，與配置於此芯部周圍上至少一層的外殼部所構成。
- 7.如申請專利範圍第 3 項之單絲，其中該芯部之熔點與該外殼部之熔點差低於 5°C 。
- 8.一種單絲之製造方法，其係製造含聚偏二氟乙烯系樹脂所構成的單絲之製造方法，乃包括有：

依該單絲中的共聚用單體成分含率在 1~10 質量%，單絲的固有黏度在 $1.3\sim 2.0\text{dl/g}$ ，且單絲熔點在 $165\sim 172^{\circ}\text{C}$ 的方式，調配含有具該共聚用單體成分的聚偏二氟乙烯系樹脂之樹脂組成物的調配程序；以及

將上述樹脂組成物在特定擠出溫度下進行抽紗之後，再依低於該樹脂組成物熔點 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ 的溫度進行拉伸的拉伸程序。

- 9.一種由單絲所成之釣線，其含有用於單絲之樹脂組成物所構成，其包括含有聚偏二氟乙烯系樹脂、含有源自碳數 2~10 且至少一個氫原子被氟原子取代的烯類之共聚用單體成分 1~10 質量%，固有黏度在 $1.3\sim 2.0\text{dl/g}$ ，且熔點在 $165\sim 172^{\circ}\text{C}$ 者。