

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
D06M 15/59  
D02G 3/36

(45) 공고일자 1999년 10월 15일  
(11) 등록번호 10-0226043  
(24) 등록일자 1999년 07월 23일

(21) 출원번호	10-1994-0026348	(65) 공개번호	특 1995-0011755
(22) 출원일자	1994년 10월 12일	(43) 공개일자	1995년 05월 16일
(30) 우선권주장	93-282004 1993년 10월 15일	일본(JP)	

(73) 특허권자 구레하 가가쿠 고교 가부시킴가이샤 고다마 순이치로, 아마노 히로시  
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 호리도메초 1초메 9반 11고구레하교센 가부  
시킴가이샤 세시다 다쓰오  
일본국 도치기켄 시모쓰가군 미부마치 모토마치 1반63고

(72) 발명자 미즈노 도시야  
일본국 이바라키켄 쓰찌우라시 도사끼마찌 13-1-201  
오하라 세이찌  
일본국 이바라키켄 쓰찌우라시 피지사키 1-1-13-307  
스사 도모  
일본국 후쿠시마켄 이와키시 나코소마치 시로요네하야시노나카 30-157  
우에바 히사아키  
일본국 도찌기켄 시모쓰가군 미부마찌 후지 603-19  
조 타카오  
일본국 도찌기켄 시모쓰가군 미부마찌 모또마찌 11-44

(74) 대리인 이태희

**심사관 : 홍재영**

**(54) 초고분자량 폴리에틸렌제 야안 및 그 야안을 착색시켜 제조한 낚시줄**

**요약**

초고분자량 폴리에틸렌 필라멘트를 복수개 집속시켜 제조되는 야안에 있어, 그 야안의 표면에 폴리아미드 피복층을, 야안의 간극부에 침입된 상태로 형성시켜 제조된 초고분자량 폴리에틸렌제 야안, 및 이 초고분자량 폴리에틸렌제 야안의 폴리아미드 피복층을 일정 길이로 착색시켜 제조한 낚시줄.

**명세서**

[발명의 명칭]

초고분자량 폴리에틸렌제 야안 및 그 야안을 착색시켜 제조한 낚시줄

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 초고분자량 폴리에틸렌제 야안 및 이 야안을 착색시켜 제조한 낚시줄에 관한 것이다. 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안은, 그 표면이 피복층에 의해 개질되어 착색용이성, 친수성 등의 특성이 우수하다.

낚시줄 분야에 있어서, 각종 소재가 개발되어 사용되고 있으나, 낚시법이 고도화됨에 따라, 더 한층 고성능 낚시줄이 요구되고 있다. 이러한 상황에서, 현재 널리 사용되기 시작한 소재는 초고분자량 폴리에틸렌이다.

초고분자량 폴리에틸렌제 낚시줄은 고강도 및 저신도이기 때문에, 릴낚시대의 낚시줄로서 사용하는 경우, 줄의 길이가 긴데도, 정확히 어층(魚層: 고기가 물에서 노는 층)을 정할 수 있고, 또한 물고기의 입질을 쉽게 포착할 수 있다는 특징이 있다. 그리고, 릴낚시대의 원줄(道絲: 낚시대 선단에서 낚시 바늘까지의 낚시줄)로서 초고분자량 폴리에틸렌을 합사하여 일정 길이마다 다색으로 착색시킨 낚시줄이 시판중에 있다. 초고분자량 폴리에틸렌의 끈실제조는 강력화를 위한 것이고, 또한, 일정 길이의 착색은 정확히 어층을 낚은 자리에서 간단히 결정할 수 있도록 하기 위한 것이다.

그런데, 초고분자량 폴리에틸렌으로부터 제조되는 낚시줄은 염색성이 나쁘기 때문에 종래 공지의 염료로는 착색이 곤란하고, 또한 바이더에 안료를 분산시킨 도료로는 초고분자량 폴리에틸렌과 바이더와의 접착력이 약하기 때문에, 낚시꾼의 손과 의복이 안료로 더러워지고, 낚시줄을 릴에 반복해서 감아올릴 경우에 낚시줄끼리 서로 겹쳐서 색이 번지는 결점이 있다.

본 발명은 상기 실정을 감안한 것이고, 그 목적은 내마찰성 및 세탁견뢰성에 우수한 착색부를 부여할 수 있는 초고분자량 폴리에틸렌제 야안 및 이 야안을 착색시켜 제조되는 낚시줄을 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 여러 가지 검토를 거듭한 결과, 초고분자량 폴리에틸렌제 야안, 즉, 필라멘트를 여러개 집속시켜 제조된 야안 또는 그 야안을 다시 여러개의 끈실로 제조한 야안의 경우는 그 표면에 특정 중합체의 피복층을 소정의 상태로 형성시킴으로써 우수한 내마모성 및 착색의 우수한 세탁견뢰성이 얻어진다는 사실을 발견하였다.

본 발명은 상기의 발견을 기본으로 완성된 것이며, 그 제1요지는 초고분자량 폴리에틸렌 필라멘트를 복수개 집속시켜 제조된 야안에 있어, 그 야안의 표면에 폴리아미드 피복층을 야안의 간극부에 침입된 상태로 형성시켜 제조된 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌제 야안에 관한 것이며, 제2요지는, 제1의 요지에 따른 초고분자량 폴리에틸렌제 야안에 있어, 폴리아미드의 피복층 표면을 일정길이마다 착색시켜 제조된 것을 특징으로 하는 낚시줄에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 초고분자량 폴리에틸렌으로서는, 중량평균분자량이 50만 이상, 바람직하기로는 100만 이상, 특히 바람직하기로는 150만 내지 400만인 폴리에틸렌이 사용된다. 초고분자량 폴리에틸렌에는, 5몰%이하의 범위에서, 프로필렌, 부틸렌 등이 공중합되어도 좋다.

초고분자량 폴리에틸렌의 필라멘트는, 예컨대 일본국 특허출원 공개소 55-5228호 공보, 동공개소 55-14245호 공보, 동공개소 55-107506호 공보, 동공개소 59-130313호 공보에 기재되어 있는 방법에 의해 제조되어 고강도와 고탄성률의 특징을 갖는다.

상기 필라멘트의 섬유(纖度)는 0.5 내지 20데니어(d)가 적당하고, 특히 1 내지 5d가 바람직하다. 그리고, 필라멘트의 인장강도는 15g/d이상, 바람직하기로는 20g/d이상이고 결절강도는 10g/d이상, 바람직하기로는 15g/d이상이며, 초기탄성률은 500g/d이상, 바람직하기로는 800g/d이상인 것이 좋다. 그리고, 상기 필라멘트를 함께섬도가 50 내지 350d가 되도록 집속시켜, 필요에 따라 가열 및 열고정하여, 본 발명에 따른 야안으로 사용한다. 또한, 상기 필라멘트 집속체를, 다수개, 통상 5 내지 20개의 끈실로 하여, 본 발명에 따른 야안으로서 사용해도 좋다.

본 발명에서 사용되는 폴리아미드로서는, 특히 제한되지 않으며, 종래 공지의 폴리아미드를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 폴리아미드의 피복층은, 후술하는 바와 같이, 각 집속체의 간극부에 침입된 상태로 형성할 필요가 있고, 그를 위해서, 폴리아미드의 피복층은, 통상 저점도의 상태로 야안 표면에 도포된다.

따라서, 통상의 폴리아미드에 있어서는, 예컨대, 포름산등에 용해시켜 사용할 필요가 있으나, 이러한 도포의 용이성등으로부터, 수가용성 폴리아미드 또는 알코올가용성 폴리아미드가 바람직하게 사용된다. 그리고, 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안은, 각종 용도에 사용되나, 그 용도를 넓게 구할 수 있는 관점에서 볼 때, 내수용성 피복층을 부여하는 알코올가용성 폴리아미드가 특히 추천된다. 그리고, 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안을 낚시줄용도에 사용하는 경우, 알코올가용성 폴리아미드가 사용된다.

알코올 가용성 폴리아미드는, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 저급 지방족 알코올에 쉽게 용해된다. 알코올 가용성 폴리아미드는, 예컨대, 일본국 특허 출원 공고소 63-37369호 공보 등의 공지문헌에 기재되어 있는 바와 같이, 통상, 디아민,  $\omega$ -아미노산, 락탐 또는 이들의 유도체와 이염기성 지방산으로부터 공지의 방법에 의해 합성되는 선상 폴리아미드이다.

그리고, 대표적으로는, 나일론 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 6.6, 6.10, 13.13, 메타크실렌디아민과 아디프산으로부터의 폴리아미드, 트리메틸렌헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민과 아디프산으로부터의 폴리아미드,  $\epsilon$ -카프로락탐/아디프산/헥사메틸렌디아민/4.4'-디아미노디시클로헥실메탄,  $\epsilon$ -카프로락탐/아디프산/헥사메틸렌디아민/폴리에틸렌글리콜디아민 등의 공중합폴리아미드, N, N'-디(7-아미노프로필)피페라진아디페이트/ $\epsilon$ -카프로락탐 공중합체 등의 염기성 제 3급 질소를 포함하는 폴리아미드 및 여기에 아크릴산 등의 암모늄 이온을 형성할 수 있는 4급화제를 부가한 폴리아미드 등을 들 수 있다. 이러한 폴리아미드는, 단독으로 사용되는 것 이외에, 2종이상을 조합하여 혼합물로서 사용해도 좋다. 본 발명에 있어서, 예컨대 도레이(주)에 의해 시판되고 있는 상품[CM 4000] 및 [CM 8000]등을 바람직하게 사용할 수도 있다.

본 발명에 있어서, 폴리아미드의 피복층은, 야안의 간극부, 즉 야안을 구성하는 집속체의 간극부에 침입시킨 상태로 형성시킬 필요가 있다. 본 발명에 있어서는, 단순히, 집속체의 표면에만 폴리아미드 피복층을 형성시키는 것이 아니라, 폴리아미드가 집속체의 간극부에 침입하도록 형성시켜 소위 막힘에 의한 고정 효과를 이용함으로써 폴리아미드 피복층의 탈락을 방지한다. 그 결과, 초고분자량 폴리에틸렌제 야안의 폴리아미드 피복층의 내마모성이 향상되어, 착색될 때의 세탁견뢰성이 개량된다.

따라서, 본 발명에 있어서는, 통상의 폴리아미드를 사용하는 경우에, 고온도로 용융시켜 저점도의 용융액으로 사용하고, 충분한 시간을 요하여 집속체와 접촉시키는 것이 아주 중요하며, 또한 폴리아미드 용액을 사용하는 경우는, 저농도의 용액으로서 사용하는 것이 아주 중요하다. 이러한 관점에서, 가수용성 폴리아미드 또는 알코올가용성 폴리아미드가 바람직하게 된다.

그리고, 예컨대 알코올가용성 폴리아미드를 사용 하는 경우에, 알코올 용액 중의 폴리아미드 농도는, 통상 1 내지 10중량%의 범위에 있는 것이 좋고, 이러한 저농도 및 저점도의 용액에 의한 경우는, 비교적 단시간 접촉에 의해, 집속체의 간극부까지 폴리아미드 용액을 침입시켜, 강력한 막힘에 의한 고정 효과를 발휘할 수 있다.

집속체와 폴리아미드 용액과의 접촉은, 폴리아미드 용액에 집속체를 침지시킴으로써 행해지나, 상기 농도 범위의 알코올 용액의 경우, 침지시간은 1초이상이면 족하다. 통상적으로는, 침지시간이 3 내지 10초이다. 또한, 침지온도는, 통상 15 내지 35℃이다.

폴리아미드의 피복층은, 집속체의 전표면에 형성시켜도 좋고, 또한, 일정 길이마다 착색시킨 낚시줄 용도로 제공되는 경우는, 착색은 행하는 부분에만 형성시켜도 좋다.

그리고, 폴리아미드 피복층의 두께는, 집속체의 폴리아미드 용액에 침지시키는 회수에 의해 조절된다. 즉 폴리아미드 피복층의 두께는, 폴리아미드 용액의 농도에 의존하나, 전술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 폴리아미드 용액을 저농도로 할 필요가 있다. 따라서, 소망하는 두께의 폴리아미드 피복층을 얻기 위해서는, 집속체를 폴리아미드 용액에 여러번 침지시키는 것이 좋다.

폴리아미드의 피복층은, 예컨대 알코올 용액 중에 침지시킨 후, 건조시킴으로써 형성되나, 건조온도는 사용되는 알코올의 비점이상으로 하는 것이 좋다. 이러한 온도범위에서, 폴리아미드의 결정화 속도는 과도하게 빠르지 않고, 따라서, 집속체의 간부극에 충분히 폴리아미드의 용액이 침입된 후 결정화가 개시되어 우수한 막힘에 의한 고정 효과가 발휘된다. 또한, 건조는 통상, 3초이상, 바람직하기로는 5 내지 30초 행한다.

그런데, 예를 들면, 착색이 용이한 폴리아미드로서는, 종래부터 각종 중합체가 공지되어 있으나, 결정화속도가 너무 빠른 중합체의 경우는, 침지 공정과 건조 공정을 효율적으로 그리고 연속적으로 행하는 공업적 실시에 있어서, 중합체의 용액이 집속체의 간부극에 충분하게 침입되기 전부터 결정화가 개시된다. 그 결과, 야안의 표면에 입상의 결정이 적층된 상태로 피복층이 형성되어, 막힘에 의한 고정 효과가 발휘되지 않고, 따라서, 착색이 용이한 중합체 피복층의 내마모성이 충분하다고는 말할 수 없다.

이에 대하여, 본 발명에서 사용되는 폴리아미드는, 결정화속도가 적절한 범위에 있으며, 게다가, 그 피복층이 우수한 기계적 물성을 갖는다. 본 발명에 따라서, 피복 중합체로서 폴리아미드를 선택한 이유는 이러한 점에 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 폴리아미드 용액 중에 필요에 따라 자외선 흡수제 등을 첨가하는 것도 가능하다.

본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안은, 하기 복수 실시 형태를 포함한다. 즉, 합계 성도 50 내지 350d의 필라멘트 집속체 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시킨 야안(1), 상기 필라멘트의 집속체 5 내지 20개를 끈실로 제조한 후, 그 표면에 폴리아미드의 피복층을 형성시킨 야안(2), 필라멘트의 집속체 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시킨 후, 집속체 5 내지 20개를 끈실로 제조한 야안(3)등을 포함한다. 그리고, 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌제 야안은, 상기의 어떠한 실시 태양에 의해서도, 각종 염료 및 안료에 의해 용이하게 착색될 수 있으며, 그 착색부는 우수한 세탁 견뢰성을 갖는다. 또한, 착색시키지 않고 사용해도, 폴리아미드 피복층에 의해 우수한 친수성등이 발휘된다.

이어서, 본 발명의 낚시줄에 대해 설명한다. 본 발명의 낚시줄은, 전술한 나일론 피복 초고분자량 폴리에틸렌제 야안을 일정길이마다 착색시켜 제조한다. 그리고, 착색제로서는, 매체 중에 안료와 (메타)아크릴산계 중합체 및 에틸렌이민 유도체를 함유시켜 제조하고, (메타)아크릴산계 중합체의 비율이 안료에 대해 8 내지 12중량배, 에틸렌이민 유도체의 비율이 안료에 대해 0.3 내지 2중량배인 안료 조성물이 바람직하게 사용된다.

상기 도료 조성물은, 소재가 부드러운 촉감을 유지하며 선명하게 착색될 수 있고, 또한 탈색도 거의 없으며, 더구나, 비유기 용제계로 착색시키는 것이 가능하므로 소재를 착색시킬 때에 인체에 안전함과 동시에 환경 오염이 없고, 특히, 초고분자량 폴리에틸렌제 야안의 착색용으로서 바람직하다.

안료로서는, 유기안료가 주로 사용되나, 필요에 따라, 무기안료이외에도, 유기안료에 무기 안료를 배합시킨 배합 안료도 사용할 수 있다. 유기 안료는, 화학구조의 관점으로 분류하여 예시한다면, 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 퀴나크리돈계, 아조계, 인디고계, 퀴노프탈론계, 이소인돌리논계, 퀴나졸린계, 디옥사진계, 안트론계, 페리논계, 페릴렌계, 피콜린계등의 종류가 있다. 본 발명에 있어서, 유기 안료는 안료염색이 가능한 한, 그 종류가 특별히 제한되지 않고, 목적하는 색상에 따라 내광성이 양호한 유기 안료를 적당히 선택하여 사용할 수 있다.

적당히 사용되는 안료를 색상의 관점으로부터 분류하여 예를 들면, 하기에 나타낸 바와 같다.

옐로우 : 아조계 옐로우

오렌지 : 아조계 레드/아조계 옐로우

레드 : 아조계 레드

그린 : 구리프탈로시아닌 그린

블루 : 구리프탈로시아닌 그린/디옥산

블랙 : 카본

상기 도료 조성물에 있어서, (메타)아크릴산계 중합체는, 안료염색에 의한 결합제(고착제)로서 작용한다. 또한, 상기 (메타)아크릴산의 용어는, 아크릴산 및 메타크릴산 중 하나 또는 양자의 혼합물을 의미한다. 종래, 안료 염색에 따른 결합제로서는, 열가소성, 열경화성의 각종 수지가 사용되고 있으나, 본 발명에 있어서는, 결합제로서, (메타)아크릴산계 중합체가 바람직하게 사용된다.

본 발명에 있어서, (메타)아크릴산계 중합체로는, (메타)아크릴산 단위를 함유하는 중합체인한 특별히 제한되지 않고, 단독중합체 또는 공중합체 중 어떤 것이어도 좋다. 구체적으로는, 예컨대, 하기 (1) 내지 (3)에 열거된 단량체의 단독 중합체 또는 이들 단량체를 적당히 조합하여 얻어지는 공중합체를 예로 들 수 있다.

(1) (메타)아크릴산

(2) (메타)아크릴산과 알칸올아민의 에스테르

(3) (메타)(아크릴산과 5-아미노벤조트리아졸 화합물과의 산아미드

특히, 단량체의 (1)과 (2) 또는 (2)와 (3)을 공중합시켜 얻어지는 (메타)아크릴산계 공중합체가 바람직하다. 즉, 단량체의 (1)과 (2)로부터 제조된 공중합체는, 양성이기 때문에, 산 또는 알칼리의 어떤것에도 가용적이고, 제조시 등에 계면활성제를 사용해야 할 필요가 없어서 유리하고, 또한 (2)와 (3)으로부터 제

조된 공중합체는 자외선 흡수능력을 갖는 치환벤조트리아졸기를 가지므로, 안료의 열등화등을 방지할 수 있어 바람직하다.

상기 알칸올아민으로서는, 구체적으로, 디메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 디프로필에탄올아민, 디부틸에탄올아민, 디메틸프로판올아민, 디메틸부탄올아민등을 예로 들 수 있다. 또한 상기 5-아미노벤조트리아졸 화합물로서는, 구체적으로 하기에 나타난 각종 트리아졸화합물을 예로 들 수 있다.

2-(3'-메틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3', 5'-디메틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3', t-부틸-5'-메틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3', 5'-디-t-부틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3', 5'-디-t-아밀-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3', 5'-디-t-옥틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3', 5'-디-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-5'-메틸-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-5'-t-부틸-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-5'-t-옥틸-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-t-부틸-5'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-t-옥틸-5'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-[3'-( $\alpha$ -메틸벤질)-5'-t-옥틸-2'-히드록시페닐]-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3'-벤질-5'-t-부틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3'-N-페닐카르보아미드-5'-t-부틸-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,  
 2-(3'-t-부틸-5'-메톡시-2'-히드록시페닐)-5-아미노벤조트리아졸,

상기 각 단량체는, 통상, 하기와 같은 비율로 공중합된다. 즉, 단량체 (1)과 (2)의 경우는, 단량체(2) 100중량부당 단량체(1)가 3 내지 20중량부의 범위, 단량체 (2)와 (3)의 경우는, 단량체(2) 100중량부당 단량체(3)가 3 내지 150중량부의 범위, 단량체 (1)과 (3)의 경우는, 단량체(3) 100중량부당 단량체(1)가 3 내지 20중량부의 범위로 공중합된다.

단량체 (1)과 (2) 또는 (2)와 (3)을 공중합시켜 얻어지는 (메타)아크릴산계 공중합체는, 일본국 특허출원 공개소 62-283144호 공보 또는 동공개소 63-248863호 공보에 기재되어 공지되어 있기 때문에, 이러한 공보에 기재되어 있는 공중합 방법에 따라 수득할 수 있다.

(메타)아크릴산계 중합체의 분자량은, 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로는 수평균분자량 약 1,000 내지 200,000정도, 바람직하기로는 약 50,000 내지 150,000 정도가 적당하다. 또한, (메타)아크릴산계 중합체는, 전당량체 중 15중량% 미만의 범위에 있어서, 스티렌, (메타)아크릴산알킬 에스테르, (메타)아크릴산히드록시알킬에스테르 등의 제3단량체를 공중합시켜도 좋고, 또는, 단량체 (1)과 (2)가 제4급 암모늄염을 함유하는 각종 염의 형태이어도 좋다. 그리고, 염의 형성은, 중합 후에 행할 수도 있다.

상기 도료 조성물에 있어서, 에틸렌이민 유도체는 가교제로서 작용한다. 에틸렌이민 유도체로서는 특히, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체에 에틸렌이민을 반응시켜 얻어지는 실질적으로 물에 불용성인 에틸렌요소 화합물이 바람직하다.

상기 에틸렌 요소 화합물은, 예컨대, 일본국 특허 출원 공고소 55-21780호 공보에 공지되어 있고, 따라서, 상기 공보에 기재된 방법에 따라, 말단 히드록시폴리올에 유기폴리이소시아네이트를 과량으로 가하여 반응시켜 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄중합체를 얻고, 여기에 말단 NCO기의 양과 거의 등몰량의 에틸렌이민을 가하여 40 내지 70℃에서 2 내지 4시간 반응시켜 제조할 수 있다.

우레탄 예비 중합체의 제조에 있어서, 폴리올 성분으로서, 알킬렌디올과 지방족 디카르복시산을 반응시켜 얻어지는 각종 폴리에스테르폴리올 등과 그 외의 폴리올 성분을 사용할 수 있고, 또한, 폴리이소시아네이트 성분으로서는, 헥사메틸디아소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 및 그 외의 폴리이소시아네이트 성분을 사용할 수 있으며, 반응은 통상적인 방법에 따라 행할 수 있다.

상기 바람직한 도료 조성물의 특징은, 가교제로서 에틸렌이민 유도체를 사용하고, 또한 (메타)아크릴산계 중합체 및 에틸렌이민 유도체를 특정량의 범위로 사용한다는 점에 있다. 즉, 상기 도료 조성물에 있어서, 내광성, 내마찰성, 세탁견뢰성 등의 도막물성의 관점에서, (메타)아크릴산계 중합체는, 안료에 대해, 8 내지 12중량배, 에틸렌이민 유도체는, 안료에 대해 0.3 내지 2중량배, 바람직하기로는, 0.5 내지 1.5중량부의 범위로 사용한다.

상기 각 원료 성분은, 어떤 것도, 물을 매체로 하는 슬러리 상태로 제조하는 것이 취급상 간편하다. 예컨대, 진술한 안료는, 통상, 비이온계의 계면활성제를 분산제로 하고, 고형분 농도 25 내지 45중량%, pH 7.5 내지 9.5의 현탁액으로서, 전술의 (메타)아크릴산계 중합체는, 통상 고형분 농도 30 내지 40중량%, pH 7전후의 음이온계 현탁액으로서, 또한 전술의 에틸렌이민 유도체는 고형분 농도 10 내지 25중량%, pH 9.5전후의 음이온계 현탁액으로서 제조하는 것이 좋다.

그리고, 전기 에틸렌 요소 화합물의 수매체 슬러리를 제조하는 데 있어서, 일본국 특허출원 공고소 55-21780호 공보의 기재에 따라, 유화제로서는, 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드 화합물과 등몰이

상의 유기 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응 생성물이 있고, 그 말단의 이소시아네이트기가 마스크화된 화합물에 의해 마스크처리된 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 폴리에틸렌옥사이드 화합물은, 에틸렌 글리콜 등의 알코올류, 아민, 아미노 화합물을 개시제로 하고, 여기에 에틸렌옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드를 부가반응시킴으로써 얻어지며, 통상, 수평균분자량이 1000 내지 20000인 것이 바람직하다. 그리고, 상기 폴리에틸렌옥사이드 화합물과 반응시킬 수 있는 유기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예컨대 트릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트 등이 사용되고, 마스크화된 화합물로서는, 이소시아네이트 기의 마스크에 상용(常用)되고 있는 화합물, 예컨대,  $\epsilon$ -카프로락탐, 페닐등을 예로 들 수 있다.

상기 유화제를 사용한 에틸렌 요소 화합물의 수매체 슬러리는, 에틸렌 요소 화합물 100중량부에 상기 유화제 3 내지 100중량부, 바람직하기로는 10 내지 80중량부를 배합하여, 이것을 믹서에 의해, 온도 5 내지 30℃, 바람직하기로는 20 내지 30℃에서 균일하게 혼합하여, 여기에 온도 5 내지 20℃, 바람직하기로는 15 내지 20℃의 물 500 내지 800중량부를 서서히 적가하고, 호모믹서기 등의 교반기로 유화처리함으로써 제조된다. 상기 수성매체에 있어서, 에틸렌 요소 화합물뿐만 아니라 유화제 자신도 가열처리에 의해 가교반응되기 때문에, 유화제를 제거하는 비누화 등의 조작은 필요하지 않다.

상기 도료 조성물 중 안료의 농도는, 임의로 선택할 수 있으나, 통상 1 내지 10중량%의 범위로 한다. 따라서, 원료성분으로서, 상기 현탁액을 이용하는 경우에, 이 현탁액에 물을 첨가하여 소정의 농도로 희석할 필요가 있다. 도료 조성물에 있어 (메타)아크릴산계 중합체 및 에틸렌이민 유도체의 안료에 대해 바람직한 사용 비율은, 전술한 바와 같으나, 수매체 중의 농도로 나타내면 하기와 같다. 즉, 안료 농도가 3중량%인 경우, (메타)아크릴산계 중합체는 약 25 내지 35중량%, 에틸렌이민 유도체는 약 1 내지 5중량%이다.

상기 도료 조성물에 의한 착색은, 도료 조성물의 욕중에서 전술한 본 발명의 폴리아미드로 피복시킨 초고분자량 폴리에틸렌제 야안을 1초이상 침지시킨 후, 80 내지 130℃에서 90초이상 건조시킴으로써 행할 수 있다. 그리고, 적절한 수단에 의해, 일정길이마다 다색으로 착색시켜 릴 낚시대의 원줄에 마무리 할 수 있다.

그리고, 본 발명의 낚시줄은, 하기의 복수 실시 태양을 포함한다. 즉, 함께 섬도 50 내지 350d의 필라멘트 집속체 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시키고, 이 폴리아미드 피복층을 착색시킨 낚시줄(1), 상기의 필라멘트의 집속체 5 내지 20개를 끈실로 제조한 후, 그 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시키고, 그 폴리아미드 피복층을 착색시킨 낚시줄(2), 필라멘트의 집속체 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시키고, 그 폴리아미드의 피복층을 착색시킨 후, 집속체 5 내지 20개를 끈실로 제조한 낚시줄(3), 필라멘트의 집속체 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시키고, 2의 5 내지 20개의 끈실로 제조한 후, 노출된 폴리아미드 피복층을 착색시킨 낚시줄(4)등을 포함한다. 그러나, 통상, 낚시줄로서는, 상기의 (2) 내지 (4)의 실시태양을 선택한다. 그리고, 본 발명의 낚시줄은, 부드러운 촉감과 선명한 색상을 가지며, 탈색도 거의 없어 시판품에 비해 우수한 품질을 갖는다.

따라서, 본 발명에 따르면, 예컨대 낚시줄로서 적당한 초고분자량 폴리에틸렌제 야안이 제공되고, 또한 부드러운 촉감이 있고, 선명하게 착색되며, 또한 탈색도 거의 없는 초고분자량 폴리에틸렌제 낚시줄이 제공된다.

#### [실시에]

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서 사용재료 및 평가 방법은 하기와 같다.

#### [초고분자량 폴리에틸렌제 야안(끈실 상)]

초고분자량 폴리에틸렌 섬유(東洋紡績株式會社製 [다이니머 SK 60], 150d : 1d x 150f)을 사용하여, 시판의 제누기(製紐機 : 끈실제조기)에 의해 8개를 꼬아 만든 6호사의 끈실(1200d)을 사용하였다.

#### [폴리아미드]

알코올 가용성 폴리아미드로서, 도레이 가부시끼가이샤제의 상품[CM 8000]을 사용하였다. 폴리아미드 5중량%, 에탄올 95중량%의 용액으로 사용하였다.

#### [도료 원료]

(1) 안료 : 하기 표 1에 나타난 시판품을 사용하였다(어떤 것도 비이온계 계면활성제 함유).

#### [표 1]

색상	안료 성분	고형분농도(중량%)	pH
옐로우:	아조계 옐로우	30.0	9.2
오렌지:	아조계 레드/아조계 옐로우	29.5	9.2
레드:	아조계 레드	32.5	9.2
그린:	구리프탈로시아닌 그린	39.0	8.2
블루:	구리프탈로시아닌 그린/디옥산	26.0	8.8
블랙:	카본	43.5	7.5

(2) 고착제((메타)아크릴산계 중합체) : 고착제(A)로서, (메타)아크릴산계 중합체(메타크릴산 : 디메틸아

미노에틸 메타크릴레이트 = 1 : 24 중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

고착제(B)로서, (메타)아크릴산계 중합체(메타크릴산 : 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 = 1 : 15중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

고착제(C)로서, (메타)아크릴산계 중합체(메타크릴산 : 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트 = 1 : 10중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

고착제(D)로서, (메타)아크릴산계 중합체(메타크릴산 : 디메틸아미노부틸 메타크릴레이트 = 1 : 7중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

고착제(E)로서, (메타)아크릴산계 중합체(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 : 2-[3', 5'-디-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐]-5-메타크릴로일아미노벤조트리아졸 = 1 : 0.5중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

고착제(F)로서, (메타)아크릴산계 중합체(디메틸아미노에틸 아크릴레이트 : 2-(3', 5'-디-t-부틸-2'-히드록시페닐)-5-아크릴로일아미노벤조트리아졸 = 1 : 0.1중량비, 수평균 분자량 = 약 100,000)의 현탁액(고형분 농도 35중량%, pH 7.0의 음이온계 현탁액)을 사용하였다.

(3) 가교제(에틸렌이민 유도제) : 일본국 특허 출원 공고소 55-21780호 공보의 실시예 1에 기재한 방법에 따라 제조된 에틸렌 요소 화합물의 현탁액(고형분 농도 20중량%, pH 9.5의 음이온계 현탁액)을 사용하였다. 상기 현탁액은, 하기 에틸렌 요소 화합물과 유화제를 온도 30℃에서 5 대 1의 중량비로 혼합하고, 이 혼합물에 1.5중량배의 물(20℃)을 부가하여 유화처리하여 수득한 것이다.

[에틸렌 요소 화합물]

말단의 애가(價) 130의 히드록시 아디페이트(1, 6-헥산디올 사용)를 과량의 헥사 메틸렌디이소시아네이트로부터 수득한 말단 NCO의 우레탄 예비 중합체에 에틸렌이민을 반응시켜 수득한 에틸렌 요소 화합물을 사용하였다.

[유화제]

수평균 분자량 2000의 혼합알킬렌 옥사이드(에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 = 9/1 중량비)와 크실렌 디이소시아네이트로부터 수득한 말단 NCO의 우레탄 예비 중합체에  $\epsilon$ -카프로락탐을 반응시켜 수득한 화합물을 사용하였다.

[평가 항목 및 평가 조건]

#### (1) 내광성

퇴색 시험기(fade-o-meter)를 사용하여, 48시간, 150시간, 300시간의 노광시험을 행하여, 하기에 나타낸 4단계의 기준에 따라 평가하였다.

또한, 평가는, 연령계층 무작위추출로 성별비 50%의 모니터(10인)에 의한 목적 시험에 의해 실시하였다(이하의 내마찰성, 세탁견뢰성에 대해서도 동일함)

◎ : 거의 바래지 않은 상태

○ : 약간 바랜 상태

△ : 상당히 바랜 상태

X : 완전히 바랜 상태

(2) 내마찰성 : 원통상의 치구(治具)에 면 100%의 천을 갈아서, 여기에 시료를 접촉시켜 하중 3kg을 걸어 마찰 운동을 행한다(스트로크 : 100mm, 속도 : 50왕복/분). 그리고, 마찰운동은, 시료의 하기 3상태, 즉 건조 상태(A상태), 250℃의 물 중에 30분간 침지시킨 후의 상태(B상태), 90℃의 물 중에 30분간 침지시킨 후의 상태(C상태)에 대해 행하였다. 그리고 마찰운동에 의한 탈색 정도를 하기에 나타낸 5단계의 기준에 따라 평가하였다 :

5 : 전혀 탈색되지 않은 상태

4 : 거의 탈색되지 않은 상태

3 : 약간 탈색된 상태

2 : 상당히 탈색된 상태

1 : 완전히 탈색된 상태

(3) 세탁 견뢰성 : 25℃의 물, 90℃의 물, 30℃의 인공해수 및 25℃의 세제 수용액(계면활성제 함유량이 27중량%인 세제 10용량%의 비율로 용해시킨 수용액)의 각 시험액 중에, 시험액 50중량부에 대해 1중량부의 비율로 시료를 침지시켜, 30분간 교반기로 교반한다. 그리고, 교반 후의 탈색 정도를 전기(2)의 내마찰성의 경우와 동일하게 5단계의 기준으로 평가하였다.

(4) 촉감 : 전술한 모니터에 의해, 그라인드 시험을 행하여, 하기에 나타낸 4단계의 기준으로 평가하였다. 촉감의 평가는, 내마찰성 평가로 행한 시험의 전후에 대해 행하였다.

◎ : 양호

○ : 대체로 양호

△ : 대체로 불량

X : 불량

(5) 외관 : 전술한 모니터에 의해, 표면의 거칠거칠함(픽업 현상)의 유무를 조사하여, 하기에 나타난 3단계의 기준으로 평가하였다.

◎ : 거칠거칠함이 전혀 없는 상태

○ : 거칠거칠함이 약간 있는 상태

X : 거칠거칠함이 현저한 상태

[실시에 1 내지 12]

먼저, 폴리아미드의 알코올 용액 중에 초고분자량 폴리에틸렌제 끈실을 60초간 침지시킨 후, 80℃에서 60초간 건조하여 끈실의 표면에 폴리아미드 피복층을 형성시켰다. 끈실의 절단면을 현미경으로 관찰한 결과, 폴리아미드 피복층은, 그 일부가 각 집속체의 간극부에 침입된 상태로 형성되어 있다.

이어서, 안료 현탁액, 고착제 현탁액 및 가교제 현탁액의 소정량을 칭량하여 혼합한 후, 물을 첨가하고, 후술한 표 2 및 3에 나타난 각종 도료 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기의 각 도료 조성물을 사용하고, 이어서 하기에 나타난 가공 조건으로 상기 폴리아미드 피복 끈실의 착색 시험을 행하였다. 즉, 일정길이마다 다색으로 착색시켜 원줄에 마무리 하였다.

체육시간 : 1초이상

건조온도 : 110 내지 130℃

건조 시간 : 90초이상

제조된 각 낚시줄에 대해, 전기 평가 항목의 시험을 행하였다. 얻은 결과를 하기의 표 2 및 3에 나타낸다. 표 중의 기호는 모니터 시험의 결과로부터 기준 마다 도수분포표를 작성하여, 그 최대치를 나타낸 기준이다(기타 표 중의 기호에 대해서도 동일하다). 또한, 표 중의 농도는, 수매체 중의 중량%를 표시하며, 나머지는 실질적으로 물이다(이하의 표에 대해서도 동일하다).

[표 2]

	실 시 예					
	1	2	3	4	5	6
< 도료조성물 >						
안료색상	염료유	염료유	염료유	염료유	염료유	염료유
안료농도	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
고착제 종류	A	B	C	D	E	F
고착제 농도	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
가교제 농도	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
< 내관색 >						
48시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
150시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
300시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
< 내미관색 >						
A 상태	5	5	5	5	5	5
B 상태	5	5	5	5	5	5
C 상태	5	5	5	5	5	5
< 세탁견뢰성 >						
25℃수	5	5	5	5	5	5
90℃수	5	5	5	5	5	5
30℃ 인공해수	5	5	5	5	5	5
25℃ 세제수용액	5	5	5	5	5	5
< 즉 감 >						
내마찰성 시험전	◎	◎	◎	◎	◎	◎
내마찰성 시험후	○	○	○	○	○	○
< 외관 >	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[표 3]

	실 시 예					
	7	8	9	10	11	12
<재료성분>						
단량체색상	명도유	명도유	명도유	레드	레드	레드
안료농도	3.0	3.0	1.0	3.0	3.0	1.0
외형제 종류	A	A	A	A	A	A
외형제 농도	25.0	35.0	10.0	25.0	35.0	10.0
가교제 농도	1.0	5.0	0.8	1.0	5.0	0.8
<내광성>						
48시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
150시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
300시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎
<내마찰성>						
A 상태	5	5	5	5	5	5
B 상태	5	5	5	5	5	5
C 상태	5	5	5	5	5	5
<세탁견뢰성>						
250℃수	5	5	5	5	5	5
90℃수	5	5	5	5	5	5
30℃ 인공광수	5	5	5	5	5	5
25℃ 세탁수용액	5	5	5	5	5	5
<죽감>						
내마찰성 시험편	◎	◎	◎	◎	◎	◎
내마찰성 시험류	○	○	○	○	○	○
<외관>	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[비교예 1 내지 6]

초고분자량 폴리에틸렌제 끈실에 폴리아미드 피복층을 형성시키지 않고, 실시예 1 내지 6과 동일한 각 도료 조성물을 사용하여 끈실의 착색 시험을 행하였다. 착색 조건은, 실시예 1과 동일 하였다. 제조된 낚시줄에 대해서도, 실시예 1과 동일하게 각 평가항목의 시험을 행하였다. 결과를 하기의 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	비 교 예					
	1	2	3	4	5	6
<재료성분>						
단량체색상	명도유	명도유	명도유	명도유	명도유	명도유
안료농도	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
외형제 종류	A	B	C	D	E	F
외형제 농도	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
가교제 농도	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
<내마찰성>						
A 상태	3	3	3	3	3	3
B 상태	3	3	3	3	3	3
C 상태	3	3	3	3	3	3
<세탁견뢰성>						
250℃수	4	4	4	4	4	4
90℃수	4	4	4	4	4	4
30℃ 인공광수	4	4	4	4	4	4
25℃ 세탁수용액	2	2	2	2	2	2
<죽감>						
내마찰성 시험편	◎	◎	◎	◎	◎	◎
내마찰성 시험류	○	○	○	○	○	○
<외관>	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[비교예 7 내지 12]

초고분자량 폴리에틸렌제 끈실에 폴리아미드 피복층을 형성시키지 않고, 실시예 1 내지 6과 동일한 각 도료 조성물을 사용하여 끈실의 착색 시험을 행하였다. 착색 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다. 제조된 낚시줄의 표면에 실시예 1과 동일한 조건하에 폴리아미드 피복층을 형성시켰다. 실시예 1과 동일하게 각 평가항목의 시험을 행하였다. 결과를 하기의 표 5에 나타낸다. 또한 끈실 절단면의 현미경 관찰 결과, 끈실의 착색부에 있어서, 폴리아미드 피복층은, 실질적으로 착색부의 표면에만 존재하고, 끈실의 각 집속체의 간극부에는 침입되지 않았다.



[표 5]

	비 고 예					
	7	8	9	10	11	12
< 재료조성분 >						
안료색상	염료유	염료유	염료유	염료유	염료유	염료유
안료농도	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
고착제종류	A	B	C	D	E	F
고착제농도	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
가교제농도	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
< 내마찰성 >						
A 상태	4	4	4	4	4	4
B 상태	3	3	3	3	3	3
C 상태	3	3	3	3	3	3
< 세탁견뢰성 >						
25℃ 수	5	5	5	5	5	5
90℃ 수	5	5	5	5	5	5
30℃ 인공광수	5	5	5	5	5	5
25℃ 세탁유액	3	3	3	3	3	3
< 촉감 >						
내마찰성 시험전	○	○	○	○	○	○
내마찰성 시험후	△	△	△	△	△	△
< 외관 >	○	○	○	○	○	○

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

초고분자량 폴리에틸렌 필라멘트를 복수개 집속하여 제조된 야안에 있어, 그 야안의 표면에 폴리아미드 피복층을, 야안의 간극부에 침입된 상태로 형성시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌 제 야안.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 야안이 초고분자량 폴리에틸렌 필라멘트의 집속체를 다수개 끈실로 제조된 초고분자량 폴리에틸렌제 야안.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리아미드가 알코올 가용성 폴리아미드인 초고분자량 폴리에틸렌제 야안.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 하나에 기재되어 있는 초고분자량 폴리에틸렌제 야안의 폴리아미드 피복층 표면을 일정 길이마다 착색시켜 제조된 것을 특징으로 하는 낚시줄.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 수성 매체 중에 안료와 (메타)아크릴산계 중합체와 에틸렌이민 유도체를 함유하고, (메타)아크릴산계 중합체의 비율이 안료에 대해 8 내지 12중량배, 에틸렌이민 유도체의 비율이 안료에 대해 0.3 내지 2중량배인 도료 조성물로 폴리아미드 피복층의 표면을 착색시켜 제조되는 낚시줄.