(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
*C08K 5/42* (2006.01)

(45) 공고일자 2006년11월24일
(11) 등록번호 10-0648851
(24) 등록일자 2006년11월16일

(21) 출원번호 10-2001-7003188
(22) 출원일자 2001년03월12일
심사청구일자 2005년07월11일
번역문 제출일자 2001년03월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/006621
국제출원일자 2000년07월12일
(65) 공개번호 10-2001-0075058
(43) 공개일자 2001년08월09일
(87) 국제공개번호 WO 2001/04203
국제공개일자 2001년01월18일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 99/09140 1999년07월12일 프랑스(FR)

(73) 특허권자
소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린
프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뤼 브레쉐 23

미쉐린 러쉐르슈 에 떼크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브하일르 10 에 12

(72) 발명자
바따이유프랑시스
프랑스에프-63450생-따망-딸랑드랑돌

랭고끌로드
프랑스에프-63200리용뤼샤브리에9비스

(74) 대리인
이병호
김영관
홍동오

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 5 항

# (54) 광택 필름을 포함하는 측벽을 갖는 타이어 및 측벽 외부면에 광택 필름을 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어 및 하나 이상의 측벽 위에 균일한 광택 필름을 형성시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 조성물은 화학식 -O-의 옥시 라디칼을 내부에 함유하는 중합체로서, 옥시 라

디칼의 한 쪽에는 알킬 그룹을 갖고 옥시 라디칼의 다른 쪽에는 쇄 말단에서 수소원자에 결합된 화학식$(C_nH_{2n}O)_z$의 하나 이상의 폴리알킬렌 옥사이드 블록(여기서, z는 3 내지 15이다)을 가져서, 수소원자와 폴리알킬렌 옥사이드 블록의 말단 산소원자가 알콜 관능기를 형성하는 중합체 0.3 내지 5phr(탄성중합체 100부당 중량부)와 알킬설폰산 또는 알킬황산의 알칼리 금속염 0.5 내지 10phr을 배합된 상태로 포함한다. 또한, 본 발명은 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 타이어 측벽을, 챔버 속에서 25℃ 이상의 온도에서 48시간 이상 동안 오존 농도가 20pphm (1억분율) 이상인 주위 공기에 정지 상태로 노출시킴으로써, 측벽 외부면에 두께가 0.5μ 이상인 필름이 형성되도록 함을 포함하는, 타이어의 측벽의 외부면에 균일한 광택 필름을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히, 측벽에 존재하는 산화방지제 및 오존화방지제의 가시적인 이동 효과에 대해 타이어 측벽을 보호하는데 유용하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

화학식 -O-의 옥시 라디칼을 내부에 함유하는 중합체로서, 옥시 라디칼의 한 쪽에는 알킬 그룹을 갖고 옥시 라디칼의 다른 쪽에는 쇄 말단에서 수소원자에 결합된 화학식$(C_nH_{2n}O)_z$의 하나 이상의 폴리알킬렌 옥사이드 블록(여기서, z는 3 내지 15이다)을 가져서, 수소원자와 폴리알킬렌 옥사이드 블록의 말단 산소원자가 알콜 관능기를 형성하는 중합체 0.3 내지 5phr(탄성중합체 100부당 중량부)와 알킬설폰산 또는 알킬황산의 알칼리 금속염 0.5 내지 10phr을 배합된 상태로 포함하는, 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체가 폴리옥시에틸렌 블록과 폴리옥시프로필렌 블록을 포함하는 타이어.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 중합체가 평균 분자량이 약 500 내지 1100g/mol이고 화학식 I에 상응하는 타이어.

화학식 I

$R-O-(C_3H_6O)_x-(C_2H_4O)_y-H$

상기 화학식 I에서,

R은 탄소수 13 내지 15의 알킬 그룹이고,

x는 3 내지 15이며,

y는 3 내지 5이다.

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

삭제

### 청구항 6.

삭제

## 청구항 7.
삭제

## 청구항 8.
삭제

## 청구항 9.
삭제

## 청구항 10.
삭제

## 청구항 11.
삭제

## 청구항 12.

제1항에 있어서, 알칼리 금속염이 화학식 II에 상응하는 나트륨 염인 타이어.

화학식 II

$R'-SO_z-Na$

상기 화학식 II에서,

R'은 탄소수 3 내지 17의 알킬 그룹이고,

z는 3 또는 4이다.

## 청구항 13.
삭제

## 청구항 14.
삭제

## 청구항 15.
삭제

## 청구항 16.
삭제

## 청구항 17.
삭제

## 청구항 18.
삭제

## 청구항 19.
삭제

## 청구항 20.
삭제

## 청구항 21.
삭제

## 청구항 22.
삭제

## 청구항 23.

타이어의 측벽의 외부면에 균일한 광택 필름을 형성하는 방법으로서,

화학식 -O-의 옥시 라디칼을 내부에 함유하는 중합체로서, 옥시 라디칼의 한 쪽에는 알킬 그룹을 갖고 옥시 라디칼의 다른 쪽에는 쇄 말단에서 수소원자에 결합된 화학식$(C_nH_{2n}O)_z$의 하나 이상의 폴리알킬렌 옥사이드 블록(여기서, z는 3 내지 15이다)을 가져서, 수소원자와 폴리알킬렌 옥사이드 블록의 말단 산소원자가 알콜 관능기를 형성하는 중합체 0.3 내지 5phr(탄성중합체 100부당 중량부)와 알킬설폰산 또는 알킬황산의 알칼리 금속염 0.5 내지 10phr을 배합된 상태로 포함하는, 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 타이어 측벽을, 챔버 속에서 25℃ 이상의 온도에서 48시간 이상 동안 오존 농도가 20pphm(1억분율) 이상인 주위 공기에 정지 상태로 노출시킴으로써, 측벽 외부면에 두께가 0.5μ 이상인 필름이 형성되도록 함을 포함하는 방법.

## 청구항 24.
삭제

명세서

### 기술분야

본 발명은 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어 및 하나 이상의 측벽에 균일한 광택 필름을 형성하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 측벽의 각각의 외부면에서 가시적인, 측벽에 존재하는 산화방지제 및 오존화방지제의 이동의 영향으로부터 타이어를 보호하는데 적용된다.

특정 고무 조성물, 특히, 디엔 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 조성물은 오존의 작용에 매우 민감하다.

이러한 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 제품이 오존의 존재하에 오랜 기간 동안 정지 및 동적 응력에 적용되는 경우, 제품 표면에 육안으로 보이는 다소 현저한 균열 또는 틈이 나타난다. 이들 균열은 실질적으로 응력 방향에 대해 수직 방향으로 일어나며, 이러한 지속적인 응력의 작용하에 균열이 전파되어 궁극적으로는 제품이 완전히 파괴될 수 있다.

오존의 이러한 영향을 최소화하기 위하여, 상기 언급한 응력하의 균열의 형성 및 전파를 감소시키기 위한 오존화방지제 및, 정지 응력하에 추가의 보호를 보장하기 위해 측벽 표면에 보호 피막을 형성시키는 데 사용되는 왁스를 이러한 제품 특히, 타이어의 일부를 형성하는 탄성중합체를 기본으로 하는 측벽에 적용하기 위한 제안이 있어 왔다.

오존화방지제 및 왁스를 사용하면 측벽 표면에 균열을 최소화시키는 데 효과적인 것으로 입증된 바 있다.

불행하게도, 가장 효과적인 공지된 오존화방지제는 또한 탄성중합체 기재를 통해 이동하여, 기재에 인접한 표면을 얼룩지게 하고, 착색시키는 매우 강한 성향을 특징으로 한다. 보다 정확하게는, 황색 또는 갈색 자국이 측벽의 표면에서 관찰된다. 이러한 현상은 "착색(coloration)"이라고 공지되어 있다.

또한, 왁스도 측벽 표면으로 이동하며, 이러한 이동의 영향으로 표면이 흐리고 회색으로 되거나, 심지어 회백색으로 된다는 사실이 입증되었다. 이러한 현상은 "백화 현상(efflorescence)"이라고 공지되어 있다.

본 발명의 목적은 이들 바람직하지 못한 영향으로 유발되는 단점을 극복할 수 있는 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 탄성중합체 조성물을 함유하는 측벽을 포함하는 타이어를 제공하는 것이다.

이를 위하여, 본 발명에 따르는 타이어는,

화학식 -O-의 옥시 라디칼을 내부에 함유하는 중합체로서, 옥시 라디칼의 한 쪽에는 알킬 그룹을 갖고 옥시 라디칼의 다른 쪽에는 쇄 말단에서 수소원자에 결합된 화학식$(C_nH_{2n}O)_z$의 하나 이상의 폴리알킬렌 옥사이드 블록(여기서, z는 3 내지 15이다)을 가져서, 수소원자와 폴리알킬렌 옥사이드 블록의 말단 산소원자가 알콜 관능기를 형성하는 중합체 0.3 내지 5phr(탄성중합체 100부당 중량부) 및

알킬설폰산 또는 알킬황산의 알칼리 금속염 0.5 내지 10phr을 배합된 상태로 포함하는, 하나 이상의 탄성중합체를 기본으로 하는 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는다.

가황 탄성중합체 조성물을 제조하기 위하여 이러한 중합체 및 알칼리 염을 탄성중합체 또는 탄성중합체들에 혼입시키면 오존 함량이 적절히 오염된 도시 대기에서 나타나는, 실질적으로 4pphm(1억분율) 이상인 대기하에 노출시 다소의 시간이 경과한 후, 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 타이어 측벽의 각각의 외부면에 균일한 광택 필름이 형성된다.

이러한 균일한 필름에는 측벽에 얼룩지지 않은 외관을 제공하는 이점이 있으며, 따라서 상기 언급한 착색 및 백화 현상의 바람직하지 못한 영향이 완전히 해결된다.

더욱이, 필름은 측벽에 광택성을 부여한다. 즉 바니쉬처럼 빛나고, 이들의 미적 외관이 현저히 개선된다.

본 발명의 한 양태에 따라, 옥시 라디칼을 갖는 중합체로는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 블록을 포함된다.

이 경우에, 옥시 라디칼을 갖는 중합체는, 예를 들면, 화학식 I에 상응하며, 분자량은 500 내지 1100g/mol이다.

화학식 I

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_x\text{-}(C_2H_4O)_y\text{-}H$$

상기 화학식 I에서

R은 탄소수 13 내지 15(대부분 14)의 알킬 그룹이 혼합된 그룹이고,

x는 실질적으로 3 내지 15이고,

y는 실질적으로 3 내지 5이다.

옥시 라디칼을 포함하는 이러한 중합체는 유리하게는 실질적으로 670g/mol(이 경우에, x는 5이거나 실질적으로 5와 동일하고, y는 4이거나 실질적으로 4와 동일하다)이거나, 510g/mol(이 경우에, x 및 y는 각각 3이거나 실질적으로 3과 동일함)이거나, 또는 1050g/mol(이 경우에, x는 15이거나 실질적으로 15와 동일하고, y는 4이거나 실질적으로 4와 동일하다)인 분자량을 갖는다.

바람직하게는, 옥시 라디칼을 포함하는 중합체는 실질적으로 2phr의 양으로 당해 가황 탄성중합체 조성물에 존재한다.

본 발명의 한 양태에 따르면, 알칼리 금속염은 실질적으로 5phr의 양으로 당해 조성물에 존재하는 알킬설폰산 또는 알킬황산의 나트륨 염이며, 화학식 II에 상응한다.

화학식 II

$$R'\text{-}SO_z\text{-}Na$$

상기 화학식 II에서

R'은 탄소수 3 내지 17의 알킬 그룹이 혼합된 그룹이고,

z는 3 또는 4의 정수이다.

염이 화학식 R'-$SO_3$-Na인 경우, R'은, 예를 들면, 탄소수가 대부분 8 또는 15일 수 있다.

염이 화학식 R'-$SO_4$-Na인 경우, R'은, 예를 들면, 탄소수가 대부분 8 또는 13일 수 있다.

본 발명의 또 다른 특성에 따라, 탄성중합체 조성물은 하나 이상의 오존화방지제 및/또는 하나 이상의 산화방지제를 포함한다.

오존화방지제는, 예를 들면, 2,4,6-트리스(N-1,4-디메틸-펜틸-p-페닐렌-디아미노)-1,3,5-트리아진 및 N,N'-디(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

산화방지제의 경우, 예를 들면, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민으로 구성된다.

또한, 본 발명은 타이어의 측벽의 외부면에 균일한 광택 필름을 형성하기 위한 본 발명의 방법은 본 발명의 가황 탄성중합체 조성물로 구성된 타이어 측벽을 챔버 속에서 25℃ 이상의 온도에서 48시간 이상 동안 오존 농도가 20pphm(1억분율) 이상인 주위 공기에 정지 상태로 노출시킴으로써 측벽 외부면에 두께가 0.5μ 이상인 필름을 형성하도록 함을 포함한다.

바람직하게는, 주위 공기의 오존 함량은 실질적으로 40pphm 또는 그 이상이다.

이 필름에는 또한 측벽에 얼룩이 지지 않는 외관을 제공하는 이점이 있는데, 측벽의 광택성 외관을 제공하면서도, 상기 언급한 바람직하지 못한 영향을 동일한 방법으로 해결한다.

본 발명의 상기 언급한 특성 및 기타 특성은 본 발명의 몇 가지 실시 양태의 예에 대한 다음 기술을 숙독하여 보다 잘 이해될 것이고, 이는 실례로서 제시된 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

다음 실시예에서, 분자량은 상표명 "WESCAN 모델 232A"로 시판중인 증기압 삼투압계에 의해 진동측정(tonometry) 기술에 의해 측정한다. 이들 측정을 위하여, "RP" 톨루엔이 용매로서 사용되며, 50℃의 측정 온도가 사용된다.

## 실시예

대조 실시예

탄성중합체 100부당 중량부로 표시되는 하기 혼합물 제형을 "대조용" 타이어의 측벽을 형성하기 위하여 가황 고무 조성물에 사용하였다.

천연 고무: 35phr

폴리부타디엔: 65phr

카본 블랙 N660: 60phr

방향족 오일: 20phr

"6PPD": 3phr

"Durazone 37": 0.5phr

황: 1.5phr

"CBS": 1phr

산화아연: 3phr

스테아르산: 1phr

여기서, "6PPD"는 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민이고, 이는 모두 산화방지제 및 오존화방지제이다.

"Durazone 37"은 파라페닐렌디아민 삼치환된 트리아진으로 형성된 오존화방지제의 상표명이며, 이의 명칭은 2,4,6-트리스(N-1,4-디메틸펜틸-p-페닐렌-디아미노)-1,3,5-트리아진이다.

"CBS"는 가황 촉진제인, N-사이클로헥실-벤조티아질-설펜아미드이다.

특정 시간이 경과한 후에, 대조용 타이어의 각 측벽의 외부면에 산화방지제 및 오존화방지제의 이동으로 인하여 황색 및 갈색 얼룩과, 일반적으로 무광택성 외관이 주목된다.

본 발명에 따르는 실시예 1 내지 16

실시예 1

비가황 상태로 혼합 작업을 위해 대조예의 제형에 상응하는 고무 조성물에 다음을 가하였다:
- 대전 방지제 A: 상표명 HOSTASTAT HS1(제조원: the company CLARIANT)로 시판중인, 화학식 R-$SO_3$-Na에 상응하는 알킬설폰산의 나트륨 염(여기서, R은 각각 탄소수가 3 내지 17, 대부분 15인 알킬 그룹의 혼합물이다) 5phr 및
- 계면 활성제 B: 상표명 SYNPERONIC LF/RA 280(제조원: ICI)으로 시판중인, 화학식 R-O-$(C_3H_6O)_5$-$(C_2H_4O)_4$-H의 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌 블록을 포함하는 중합체[여기서, R은 탄소수 13 내지 15이다] 2phr.

보다 엄밀히, 폴리옥시에틸렌 블록은 쇄 말단의 수소 원자에 결합되어, 차후에 폴리옥시에틸렌 블록의 말단 산소 원자와 함께 알콜 관능기를 형성한다.

상기 언급한 진동측정 기술에 의해 측정된 계면 활성제 B의 분자량은 실질적으로 670g/mol이다.

실시예 2 내지 7

실시예 2 내지 7의 각각에서, "Durazone 37"(대조 실시예에서 사용됨) 0.5phr은 N,N'-디-(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민인, 상표명 "Santoflex 77"로 시판중인 다른 오존화방지제 1phr로 대체되었다. 이러한 신규 기재 제형은 하기 실시예 2 내지 7에 대한 기준 물질로서 사용된다.

실시예 2

비가황 상태로 혼합 작업을 수행하기 위하여, 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 실시예 1의 대전 방지제 A인 "HOSTASTAT HS1" 5phr 및
- 실시예 1의 계면 활성제 B인 "SYNPERONIC LF/RA 280" 2phr.

실시예 3

비가황 상태로 혼합 작업을 수행하기 위하여, 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 실시예 1의 대전 방지제 A인 "HOSTASTAT HS1" 5phr 및
- 계면 활성제 B: "SYNPERONIC LF/RA 260"(제조원: ICI)으로 시판중인, 화학식 I에 따르는 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌 블록을 포함하는 중합체 2phr.

화학식 I

$R-O-(C_3H_6O)_x-(C_2H_4O)_yH$

상기 화학식 I에서,

R은 탄소수 13 내지 15의 알킬 그룹의 혼합물이고,
x 및 y는 각각 3이거나 실질적으로 3이다.

상기 언급한 진동측정 기술에 의해 측정된 신규 계면 활성제 B의 분자량은 실질적으로 510g/mol이다.

실시예 4

비가황 상태로 혼합 작업을 수행하기 위하여, 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 실시예 1의 대전 방지제 A인 "HOSTASTAT HS1" 5phr 및
- 계면 활성제 B: "SYNPERONIC LF/RA 310"(제조원: ICI)인, 화학식 I에 따르는 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌 블록을 포함하는 중합체 2phr.

화학식 I

$R-O-(C_3H_6O)_x-(C_2H_4O)_yH$

상기 화학식 I에서

R은 탄소수 13 내지 15의 알킬 그룹의 혼합물이고,
x는 15이거나 실질적으로 15이며,

y는 4이거나 실질적으로 4이다.

상기 언급한 진동측정 기술에 의해 측정된 신규 계면 활성제 B의 분자량은 실질적으로 1050g/mol이다.

실시예 5

비가황 상태로 혼합을 수행하기 위하여, 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 대전방지제 A: 미리 건조시킨 상표명 "BIO-TERGE PAS-8 S"(제조원: STEPAN사)로 시판중인 옥탄설폰산 나트륨 5phr 및
- 실시예 1의 계면 활성제 B인 "SYNPERONIC LF/RA 280" 2phr.

실시예 6

비가황 상태로 혼합을 수행하기 위하여, 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 대전 방지제 A: 미리 건조시킨 상표명 "RHODAPON OLS"(제조원: STEPAN사)로 시판중인 나트륨 옥탄설포네이트 5phr 및
- 실시예 1의 계면 활성제 B인 "SYNPERONIC LF/RA 280" 2phr.

실시예 7

비가황 상태로 혼합 작업을 수행하기 위하여 이러한 기재 제형에 다음을 가하였다:
- 대전 방지제 A: 미리 건조시킨 상표명 "RHODAPON TDS"(제조원: RHODIA사)로 시판중인 나트륨 트리데실설페이트 5phr 및
- 실시예 1의 계면 활성제 B인 "SYNPERONIC LF/RA 280" 2phr.

실시예 8 내지 16

이들 실시예 8 내지 16에 있어서, 비가황 상태로 혼합하기 위하여, 대조용 실시예의 제형에 상응하는 고무 조성물에 다음을 가하였으며, 단 "6PPD" 및 "Durazone 37"가 상이한 양으로 사용되었다:
- 상표명 "HOSTASTAT HS1"로 시판중인 대전 방지제 A 0.5 내지 10phr 및
- 상표명 "SYNPERONIC LF/RA 280"으로 시판중인 계면 활성제 B 0.3 내지 5phr.

하기의 표에 이들 실시예 8 내지 16 각각에 대해 사용되는 대전 방지제 A, 계면 활성제 B, "6PPD" 및 "Durazone 37"의 양을 나타낸다.

[표 1]

| | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 | 실시예 13 | 실시예 14 | 실시예 15 | 실시예 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 시약 A | 1 | 3 | 7 | 9 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 시약 B | 2 | 2 | 2 | 2 | 0.5 | 1 | 3 | 4 | 2 |
| "6PPD" | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| "Durazone 37" | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

<u>본 발명에 따르는 실시예 1 내지 16중의 하나에 따라 가황 처리된 고무 조성물을 오존이 다소 풍부한 대기중에서 타이어 측벽에 위치시키는 방법</u>

1) 제1 위치 형태에서는, 실시예 1 내지 16에 따라 각각 수득된 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어를 20℃에서 도시형 외기에 정지 상태로 배치하고, 태양 및 비로부터 보호한다. 이 대기는 대기중 공기로 계량된 오존의 농도가 실질적으로 4pphm인 것이다. 이 배치는 각각의 측벽이 이러한 개방 대기에 2달 동안 노출되도록 보장하였다.

놀랍게도, 이 기간이 끝날 무렵, 균일한 광택 필름, 즉 바니쉬처럼 빛나거나 윤이 나는 상태가 각 측벽의 외부면에서 관찰되었다. 보다 엄밀히, 본 필름은 평균 두께가 약 0.8㎛이다. 대조용 실시예와는 달리, 측벽에서 얼룩, 오물 또는 무광택 영역이 육안으로 관찰되지 않았다.

2) 제2 배치 형태에서는, 실시예 1 내지 16에 따라 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어를 25℃에서 도시형 외기에 정지 상태로 배치하고, 태양 및 비로부터 보호하였다. 이 대기는 대기중 공기로 계량된 오존의 농도가 4pphm에 근접한 것이다. 이 배치는 각각의 측벽이 이러한 개방 대기에 5달 동안 노출되도록 보장하였다.

제1 형태에서와 같이, 이 배치가 끝날 무렵, 평균 두께가 또한 0.8㎛에 근접하는 광택 필름이 관찰되며, 측벽은 얼룩이 완전히 존재하지 않고, 광택나는 외관을 지녔다.

3) 제3 배치 형태에서는, 실시예 1 내지 16에 따라 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어를 밀폐된 챔버로 형태의 오존 형성 봉입용기에 정지 상태로 배치하는데, 이때 공기로 계량된 오존의 농도는 약 40pphm이며, 이의 내부 온도는 25℃이었다. 이 배치는 각각의 측벽이 이러한 밀폐 대기에 7일 동안 노출되도록 수행되었다.

제1 형태에서와 같이, 이 배치가 끝날 무렵, 평균 두께가 또한 1㎛에 근접하는 균일한 광택 필름이 관찰되며, 측벽에 얼룩이 완전히 없는 광택나는 외관을 지녔다.

4) 제4 배치 형태에서는, 실시예 1 내지 16에 따라 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어를 밀폐된 챔버 형태의 오존 형성 봉입용기에 정지 상태로 배치하고, 이때 공기로 계량된 오존의 농도는 약 50pphm이며, 이의 내부 온도는 38℃였다. 이 배치는 각각의 측벽이 이러한 밀폐 대기에 24 또는 72시간 동안 노출되도록 수행되었다.

앞에서와 같이, 이 배치가 끝날 무렵, 평균 두께가 또한 1㎛에 근접하는 균일한 광택 필름이 관찰되며, 측벽에 얼룩이 완전히 없는 광택나는 외관을 갖는다.

5) 제5 배치 형태에서는, 실시예 1 내지 16에 따라 가황 탄성중합체 조성물을 포함하는 측벽을 갖는 타이어를 밀폐된 챔버로 형성된 오존 형성 봉입용기에 정지 상태로 배치하고, 이때 공기로 계량된 오존의 농도는 약 200pphm이며, 이의 내부 온도는 25℃였다. 이 배치는 각각의 측벽이 이러한 밀폐 대기에 48시간 동안 노출되도록 수행되었다.

앞에서와 같이, 이 배치가 끝날 무렵, 평균 두께가 또한 1.5㎛에 근접하는 균일한 광택 필름이 관찰되어, 측벽에 얼룩이 완전히 없는 광택나는 외관을 갖는다.

6) 3) 내지 5)의 배치 형태 각각의 변형 방법에서는, 상기 언급한 마지막 세 형태 각각에 따른 봉입용기에서 오존화 처리한 타이어를 1) 및 2) 형태에 대해 명시한 조건하에 개방된 공기에 정지 상태로 배치하였다.

평균 두께가 1.5㎛에 근접하는 광택 필름으로 피복된 측벽의 동일한 결과가 수득된다.

상기 6개의 형태중 하나 또는 또 다른 것에 따라 배치된 각각의 타이어에 대해, 다음의 정성 시험을 수행하여 성능을 평가한다.

- "착색/백화": 형성된 광택 필름의 오존화방지제의 표면 이동으로 인한 상기 언급한 착색 및 백화 현상의 영향에 대한 내성 시험;

- "동적 강도": 60㎞/시에서 35%의 부과된 편향으로 로울러 위에서 12,000㎞를 커버하는 동적 응력하에 필름의 기계적 강도 시험. 이 시험은 15% 확장된 측벽 표면에 동적 변형을 나타낸다;

- 커브 스크레이핑(kerb scraping): 필름을 갖는 측벽을 수 m 동안 커브에 대하여 마찰시켜 필름의 이탈 또는 소실률을 측정;

- "물": 4시간 동안 물에 침지시키는 경우 필름의 저항 시험. 이는 예를 들면, 주차장의 물구덩이에 차량의 장시간 주차를 모의 실험한 것이다;

- "세척(washing)": 비누를 포함하는 수용액으로 문질러 세척한 경우의 필름의 저항 시험.

수득된 결과를 하기의 표 2에 제시한다.

[표 2]

| | |
|---|---|
| 착색/백화 | 없음: 균일한 광택의 외관 |
| 동적 강도 | 균일한 광택 필름이 유지됨 |
| 커브 스크레이핑 | 필름 소실 |
| 물 | 필름의 점차적인 분해 |
| 세척 | 필름 소실 |

물에 침지된 필름은 시간이 경과함에 따라 매우 점차적으로만 소실됨을 알 수 있다.

또한, 본 발명에 따르는 실시예 1 내지 16에 따라 가황된 조성물을 각각 포함하는 "시험편"을 상기의 4)의 형태로 배치시킨 다음, 오존화시켰다(38℃에서 24시간 동안 50pphm의 오존을 함유하는 챔버에 배치시키면, 18%의 확장하에 정지 표면 변형을 나타냄).

이렇게 수득한 필름의 윤이 나는 목적 특성을 측정하기 위하여 이들 "시험편" 1 내지 16의 광택도를 측정하였다.

이를 위하여, 상기 제시한 바와 같이 오존으로 처리한 소위 "테플론 피복된" 금형에 의해 가황된 고무판을 이들 "시험편"용으로 사용하며, 각각은 2개 1/2 판을 쌓아 형성하였다. 각각의 1/2 판은 높이가 1.5㎜이고, 길이는 15㎝이며, 폭은 14㎝였다.

각각의 상부판은 실시예 1 내지 16에 따르는 가황 탄성중합체 조성물로부터 형성되었다. 각각의 하부판은, 대조 실시예에 따르는 가황 탄성중합체 조성물로 형성되었다.

"테플론 피복된" 금형에서의 이러한 가황은 각각의 1/2 판이 대조용 조성물 및 본 발명에 따르는 조성물 모두의 특징을 지니고, 결과적으로 목적하는 광택 측정치를 결정하는 제시된 표면 상태를 수득하기 위해 수행하였다.

이러한 "테플론 피복된" 금형은 우선 Z3 CN 18-10형(AFNOR 명명법)인 금형을 형성하는 강 및 두번째로, 투사체의 분사를 사용하는 처리에 이은, 그 위에 처리하는 "테플론 피복"으로 정의된다.

투사체의 분사를 사용한 처리는 2 내지 4㎛인 제시된 조도 값 Ra(프로파일의 산술 평균 편차)을 수득하고자 하는 것이다.

모든 조도 측정을 위하여, 상표명 "MITUTOYO, SURTRONIC 그룹"으로 시판중인 표면 조도 시험기를 사용하였다.

보다 정확하게는, 판의 조도 측정 길이 $L_m$은 4㎜가 되도록 선택하며, 기본 길이(표면 조도 시험기의 센서에 의한 임계 측정치 $L_e$ 또는 컷 오프(cut off))는 0.8㎜로 선택한다. 더욱이, 이러한 기본 길이에 사용되는 필터는 측면 f가 5㎛인 "pc50" 형태이다.

센서는 다이아몬드 형 센서이고, 이의 배치 속도는 0.25㎜/s이다.

투사체의 분사에 의한 이러한 처리는 통상의 입사각으로 10㎝의 분사 거리에서 3bar의 압력하에 수행된다. 사용되는 투사체는 평균 크기가 80㎛이고, 표준화 크기가 150mesh(표준 NF XII-508에 따름)인 백색 강옥(알루미나)의 입자로 형성된다.

이후의 "테플론 피복" 처리는 다음과 같이 이루어진다:

- 제1 단계에서는, 금형 벽의 내부면 위의 분무 물질의 두께가 10 내지 15㎛이 되도록 폴리테트라플루오로에틸렌을 분무한 다음, 250℃에서 5분 동안 건조시키고 냉각시킨다.

- 제2 단계에서는, 금형 벽의 내부면 위의 분무 물질의 두께가 5 내지 10㎛이 되도록 내부 표면에 폴리테트라플루오로에틸렌을 다시 분무한 다음, 110℃에서 5분 동안 건조시키고, 이어서 390℃에서 45분 동안 경화시킨 다음, 냉각시킨다.

마지막으로, 금형 벽의 내부면에 대해 0.5 내지 1.2㎛인 조도값 Ra이 수득되며, 이러한 범위는 광택 측정을 위해 가황시키고, 오존으로 처리한 2개의 1/2 판에 대해 제시된 표면 상태를 결정한다.

상기 측정은 상표명 "TRI-gloss BYK Gardner"로 시판중인 반사계를 사용하여 수행한다.

본 장치는 ASTM D523 또는 ISD 2813의 표준 장치이다.

모든 "시험편" 1 내지 16에 있어서, 이들에 얼룩이 완전히 존재하지 않도록 하고, 이에 광택성 외관을 부여하는 균일한 광택 필름의 존재가 주시된다.

하기의 표 3은 세 개의 상이한 입사각에 대한, "Durazone 37"을 포함하지 않는다는 점에서만 대조 실시예의 것과 상이한, 가황 조성물의 대조용 변환체 "T"와 비교한, 본 발명의 실시예 1 내지 16에 따라 가황시키고 오존으로 처리한 조성물에 대해 수득된 광택도의 결과를 나타낸 것이다(가황 조성물 "T"는 실시예 1 내지 16의 것과 동일한 조건하에, 즉 상기의 제4 배치 형태로 봉입용기에서 오존 처리한 것이다).

[표 3]

| | T | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 | 실시예 13 | 실시예 14 | 실시예 15 | 실시예 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 광택도 (입사각 20° ) | 0.5 | 7.2 | 3.7 | 2.2 | 1.4 | 5.2 | 10.0 | 11.0 | 6.3 | 6.6 | 3.8 | 3.4 | 4.9 | 4.5 | 4.6 | 6.9 | 3.4 |
| 광택도 (입사각 60° ) | 6.5 | 38.7 | 24.2 | 16.9 | 11.6 | 32.0 | 47.0 | 45.0 | 35.7 | 37.5 | 27.0 | 25.8 | 32.9 | 30.3 | 31.8 | 37.1 | 24.1 |
| 광택도 (입사각 85° | 22.4 | 39.4 | 24.7 | 20.0 | 13.0 | 26.0 | 43.0 | 25.0 | 34.6 | 36.7 | 27.7 | 28.3 | 33.5 | 33.5 | 34.3 | 38.9 | 25.0 |

표 3으로부터, 상기 언급한 오존 처리한 본 발명에 따르는 조성물에 의해 형성된 필름은 가황 특성, 즉 통상의 무광택성을 이에 부여한 확산 반사를 특징으로 하는 대조용 조성물 "T"와 달리, 다소의 세기를 갖는 이러한 광택도를 부여하는 높은 거울 반사를 특징으로 함을 알 수 있다.

본 발명에 따라 수득된 필름의 광택성을 본 발명에서와 같은 광택도를 갖는 표면이 형성되지는 않지만 바니쉬, 즉 측벽에 도포된 용액으로 형성된, 측벽 제조용으로 공지된 필름의 광택성과 비교하기 위하여, 상표명 "LYNDCOAT BR 790"(제조원: Rhone-Poulenc사)으로 시판중인 바니쉬를 언급할 수 있다. 이 바니쉬는 실제로 상기 언급한 광택 측정시 선택된 것과 근접하는 표면 상태로부터 출발하는 유사한 측정하에 본 발명에 따르는 광택 필름과 동일한 세기의 광택도를 갖는다.

본 발명에 따르는 타이어에 제공된 광택 필름은 이들이 이의 제조 동안 및 이후의 시험 동안 대개 측벽에 적용되는 상이한 표시를 명확히 나타내도록 함을 알 수 있다. 유용하게, 이러한 필름의 존재로 인하여, 측벽의 외부면의 나머지에 비하여 우수한 측벽 표시가 눈에 띔을 또한 알 수 있다.

또한, 본 발명에 따르는 타이어의 광택 필름은 실제로 이동에 사용된 후에 완전히 남아 있음을 알 수 있다.