

# 有機 고무藥品の諸問題

日本大内新興化學工業株式會社

고무 연구부 櫻 本 裕 助

<承 前>

## 3. 老化防止劑

老化防止劑는 고무 以外의 프라스틱, 섬유, 油등에도 使用되고 있으나 基本的으로는 最近이 되어도 그다지 큰 變化는 없다.

지금과는 相異한 새로운 原料源이 나타나면 또 새로운 것이 나올 可能性도 있다.

老防劑는 一般的으로 고무속을 移動하여 各種의 環境變化에 依해서 고무表面으로부터 揮散등에 依해 상실되어간다.

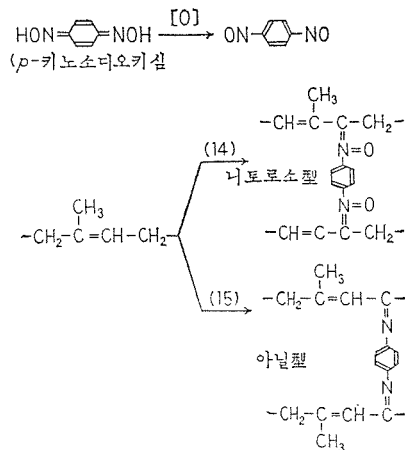
특히 加熱이나 溶劑, 물등의 接觸이 있을때에 問題로되며 고무속에 固着시키려고 하는 생각이 나왔다. 이것은 所謂 아타크트고무 등에서 보여지는 例로서 鹽化 알루미늄등의 觸媒를 使用해서 液狀고무에 아민類나 페놀類를 結合시켜서 老化防止效果를 얻고있다<sup>11)</sup>. 反應性老化防止劑에 對해서는 이미 詳細한 資料<sup>12)</sup>도 發表되어있으며 Cain<sup>13)</sup> 등의 報告도 周知되어있다. Cain 등은 天然고무에 置換芳香族니트로소化合物을 反應시켜 고무에 結合한 *p*-페니렌디아민 誘導體의 老化防止劑를 얻고있다.

여기서 얻어진 加硫物은 물이나 有機溶劑로 抽出해도 優秀한 耐老化性을 갖고있다. 例를 들면 *p*-니트로소 디페닐아민을 天然고무에 로오루스에서 50°C 또는 70°C로 첨가하고 카아본블랙을 인더어날릭서로 其他의 加硫促進劑, 硫黃등의 配合劑는 로오루스에서 70°C 以下로 첨가한다.

140°C로 10~40分(配合處方에 依해서 相異한다)으로 加硫하여 加硫物을 메타놀, 아세톤, 크로로포름 混合溶劑에 依한 抽出이나 기어오오븐에 依한 100°C의 老化試驗등을 行해서 普通의 老化防止劑(例를 들면 N-페닐-N'-이소프로필 *p*-페니렌 디아민等)와 比較해서 그 耐抽出性을 證明하고있다.

똑같은 事實이 天然고무 라텍스加硫物에 對해서도 報告되어있다. 이와 治似한 現象은 이미 以前부터 市販 되고있는 키노이드加硫劑. 例를 들면 *p*-키논 디옥시심에 依한 加硫에서 보인다. 即 에어드라이사이트: 100, 酸化亞鉛: 10, 스테아린酸: 1.5, 輕質炭酸칼슘: 30, 表面處理 炭酸칼슘: 20, 酸化지탄: 10, 리토폰: 10, 硫黃: 2.5, 加硫促進劑 MBTS: 1.0에 加硫劑 *p*-키논디옥시심(暗紫褐色粉末): 1.0을 追加配合해서 140°C, 20分 加硫物은 褐色으로 着色하나 이 加硫고무에 同一配合으로 *p*-키논디옥시심 無첨가加硫物(白色)을 密着시켜 14日間 放置해도 白色加硫고무에 着色部分의 移行은 確認되지 않았다.

*p*-키논디옥시심의 加硫機構는 다음과 같이 보고되어 있다<sup>14)15)</sup>.



## 4. 移行, 汚染, 着色

加硫고무속에서의 고무藥品の 移行은 加硫物의 物性, 耐老化性, 汚染性, 衛生性등과 密接한 關係가 있

으며 이들에 關聯하는 과거의 報文資料에는 다음과 같을 것이 있다. Kemperman<sup>16)</sup>은 오존劣化防止劑의 着色性的 激甚한것일수록 老化防止性能이 우수하다고 되어 있으나 그 原因에 對해서는 言及되어 있지 않다.

溶解性에 對해서의 文獻<sup>17)~19)</sup>도 있으나 汚染과의 直接의 關聯性은 不明이다.

然이나 Spacht 등<sup>20)</sup>은 老化防止配合加硫物을 他의 고무 加硫物과 同時에 오오본속에서 老化시킨 實驗結果로부터 老化防止劑의 揮發성과 移行과의 關聯性을 確認하고 있다.

한편 Van Amerongen<sup>21)</sup>은 고무속의 配合劑의 擴散에 對해서 詳細한 報告를 하고 있으며 그중에서 擴散과 고무의 種類, 環境條件등의 關聯性도 감안하여 老化防止劑나 加硫促進劑의 擴散은 가스體의 擴散에 洽似하다고 되어 있다.

또한 Gardiner<sup>22)</sup>는 各種 엘라스토머어間的 加硫系의 擴散에 對해서 位相差顯微鏡에 依한 검토를 行하고 그 擴散 거리는 時間의 平方根에 比例한다고 하고 있다. Lewis 등<sup>23)</sup>도 天然고무, 合成고무속의 加硫促進劑나 老化防止劑의 擴散에 對해서 同位元素를 使用해서 行한 實驗結果를 報告하고 있으며 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀은 擴散성이 他의 비스페놀系 老化防止劑나 아민系 老化防止劑보다 크며 시스플리부타디엔이 SBR 이나 天然고무에 比해서 擴散이 대단하다고 하고 있다.

또한 最近에 이르러 고무工業技術員會 第4 特別研究委員會 第3小委員會는 EPDM과 SBR의 브랜드系에 對해서 加硫劑, 加硫促進劑의 溶解性, 移行性을 검토하고 薄層 크로마토그래피方法, 膨潤方法, 현미경方法 등으로 實驗을 行하고 加硫促進劑의 移行은 SBR→EPDM 보다 EPDM→SBR의 편이 일어나기 쉽고 溫度의 上昇에 依해서 더욱 심해진다고 하며 加硫促進劑, 加硫劑의 各種고무에 對한 溶解性등에 對하여 發表하고 있다.<sup>24)</sup> 프로세스油, 伸張油의 移行에 對해서는 棚谷등의 報文 등<sup>25)~29)</sup>이 있으며 프로세스油에 依한 配合고무의 汚染性이나 그 汚染物質의 分離를 行하고 있다. Hummel 등<sup>30)</sup>도 天然고무에 對하여 抽出方法으로 擴散恒數를 測定하고 있다.

다음으로 2,3의 實驗에 對해서 말하겠다. 表 5에 表示하는 配合加硫條件으로 페닐-β-나프틸아민(老防劑D) 配合加硫物 N-페닐-N'-이소프로필-p-페니렌디아민(810-NA) 配合加硫物 및 이들 老化防止劑를 配合안한 加硫物의 3種類의 試料(150mm×150mm, 두께 1mm)를 만들어 이들 3種類의 試料를 圖5에 表示하는것처럼 幅 20mm 길이 40~70mm의 크기로 끊어서 잘 素練한 페일쿠레에프의 벤젠溶液으로 재빨리 貼付시킨다.

即 老化防止劑D 配合加硫物에 老防劑를 配合안한 加硫物 10장을 貼付한것을 試料 1로하고 同樣으로 老防劑 810-NA를 配合한 加硫物에 老防劑를 配合안한 加硫物 10장을 貼付한것을 試料2로했다.

이 試料1 및 2를 도람形의 自家製鐵板紫外線 暴露試驗機(東芝製 H400F 水銀燈使用)속에 固定해서 老防劑의 移行速度를 試料의 側面 및 上面의 着色狀態로 判定했다.

圖6에 그結果를 表示한다.

또 다음에 表示하는 方法으로 汚染着色이 가장 問題로 되어 있다.

表 5 配合 및 加硫條件 140°C×20分加硫

| 配合番號               | 1   | 2   | 3   |
|--------------------|-----|-----|-----|
| 페일쿠레에프             | 100 | 100 | 100 |
| 酸化亞鉛               | 10  | 10  | 10  |
| 스테아린酸              | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 硫黃                 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 混合加硫促進劑(Mix No. 2) | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 輕質炭酸칼슘             | 30  | 30  | 30  |
| 表面處理炭酸칼슘(白艶華cc)    | 20  | 20  | 20  |
| 酸化지탄               | 10  | 10  | 10  |
| 리트론                | 10  | 10  | 10  |
| 老防劑D               | 1   | —   | —   |
| " 810-NA           | —   | 1   | —   |

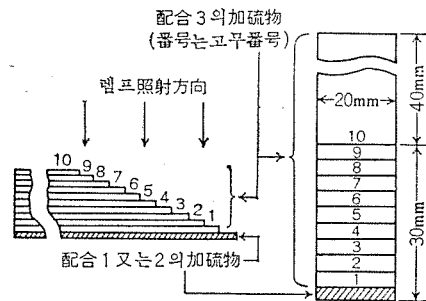


圖 5 고무 試料

老化防止劑에 對해서 表6의 配合加硫條件 圖7에 表示하는 裝置로 實驗을 行했다. 加硫고무 試料는 裝置에 附着한체로 前述한 紫外線 照射를 行했다.

또한 本試驗에선 고무試料는 密着시켰을 뿐으로서 고무溶液은 使用하지 않았다. 暴露는 連續 336時間(14日間)行했다. 또한 스크류우록크에 장착하는 加硫고무 시료 即 老防劑配合고무와 老防劑無첨가고무의 차맞춤은 어느것이든 폴리머의 種類를 同一하게 하였다. 實驗의 結果를 收集하면 다음과 같이된다. 폴리머 10種類에 對해서는 크게 들의 그룹으로 나누어진다.

그하나의 그룹은 老防劑에 依한 着色部分이 移行하기 쉬운 그룹으로서 NR, SBR, BR, EPDM, CR이 列擧된다.

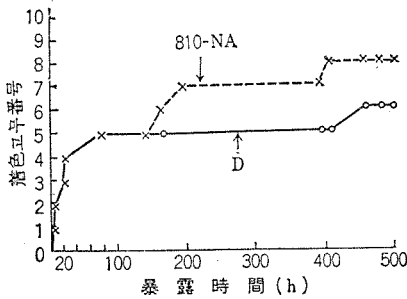
他的 그룹은 移行하기 어려운 그룹으로서 NBR, CSM

表 6 配 合 加 硫 條 件

基礎配合 포리머어 : 100, 酸化亞鉛 10, 스테아린酸 : 1.5, 輕質炭酸칼슘 : 30, 表面處理炭酸칼슘 : 20, 酸化지탄 : 10, 리트론 : 10, 老防劑 : 1

| 포리머어               | 加硫系                         | 加硫系配合量      | 加硫條件 (°C×min) |
|--------------------|-----------------------------|-------------|---------------|
| NR                 | 硫黃-디벤조치아졸디설피드               | 2.5-1       | 140×20        |
| SBR                | "                           | 2-1.5       | 150×40        |
| BR                 | "                           | 2-1.5       | 150×30        |
| EPDM <sup>1)</sup> | 硫黃-디벤조치아졸디설피드-테트라메칠치우람디설피드  | 1.5-1.3-0.2 | 150×30        |
| NBR                | 硫黃-디벤조치아졸디설피드               | 1.5-1.5     | 150×40        |
| CR <sup>2)</sup>   | MgO-ZnO-에치렌치오우레아            | 4-5-0.5     | 150×20        |
| CSM <sup>3)</sup>  | MgO-디펜타메칠치우람테트라설피드          | 10-2        | 150×30        |
| CPE <sup>3)</sup>  | MgO-에치렌치오우레아                | 10-4        | 160×50        |
| IIR                | 硫黃-테트라메칠치우람 디설피드-멜카푸토벤조오아졸  | 2-1-0.5     | 160×20        |
| 鹽素化부칠 고무           | 硫黃-테트라메칠치우람 디설피드-디벤조치아졸디설피드 | 2-1-1       | 150×10        |
| BR-IIR 브랜드         | 硫黃-테트라메칠치우람 디설피드-멜카푸토 벤조치아졸 | 2-1-0.5     | 160×適正        |

- 1) 라이트프로세스油 10phr첨가, 2) 酸化亞鉛 5phr첨가
- 3) 酸化亞鉛, 스테아린酸 無첨가



退色試驗用水銀램프  
 東芝製 H-400F 最強스펙틀 365m $\mu$   
 放射限界 280m $\mu$  試驗機內溫度 37°C  
 고무試料片의溫度 51°C

圖 6 暴露時間과 着色的關係

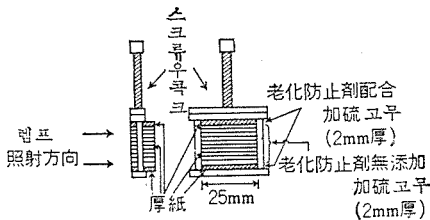


圖 7 實驗用 고무試料 裝置

(크로수술폰화 포리에치렌), CPE(鹽素化 포리에치렌), IIR, 鹽素化부칠 고무이다. 이原因으로서는 포리머어의 極性基의 有無, 二次轉移點등의 포리머어 自身の 性質外에 配合한 老防劑의 分子量이나 構造, 老防劑 自身の 着色性, 포리머어의 架橋度등이 推定된다.

即 포리머어의 極性基의 含有量이 많으며 二次轉移點이 높으며 配合老防劑의 分子量이 크게 分子에 가지가 갈리는 구조가 있으며 着色性이 적은 것일수록 오

염移行이 적어지며 포리머어의 가교密度를 올리는 것도 汚染이행을 적게하는 것 같다.

實驗을 行한 老化防止劑 試料 속에서부터 6-에트키시 2,2,4-트리메칠-1,2-디히드로 키노린(AW), 페닐- $\beta$ -나프틸아민(D), N-페닐-N'-이소프로필-p-페니렌디아민(810-NA)을 代表的으로 채택해서 한 實驗結果의 一部를 表7에 表示한다. (또한 AW는 液體, D, 810-NA는 固體이다)

그래서 다음에 上記한 포리머어 가운데서부터 着色性, 移行性이 적었던것으로서 BR를 採用하여 移行性이 적은것으로서는 IIR를 採用해서 兩者의 브랜드포리머어에 對해서 810-NA를 1 phr 配合加硫해서 同一장치를 使用해서 同様の 條件으로 連續 1,000時間 照射를 行했다. 이때의 着色部分의 移行거리를 表8, 表9에 表示한다. (老防劑 配合加硫고무의 着色만으로서 全然 汚染移行이 없으면 汚染移行거리는 0으로된다), 表9에서 例를 들면 (BR/IIR)  $\rightarrow$  BR의 項에서 17.0이라고 있는것은 BR과 IIR의 브랜드比 75:25의 포리머어에 810-NA를 1 phr 配合 加硫한 고무試料로부터 老化防止劑 無添加, BR 單味加硫物에의 汚染移行거리가 17mm이 란것을 의미한다.

表8로부터 AW와 같은 液體의 老化防止劑가 반드시 固體의 老防劑보다 汚染移行하기 쉬운것은 아니란 것이 理解된다.

表9, 圖8로부터는 汚染移行이 적은 BR과 적은 IIR의 브랜드의 경우는 大體로 그 브랜드比에 應해서 汚染移行性이 變化하는事實, BR  $\rightarrow$  IIR의 汚染移行은 거의 없으나 IIR  $\rightarrow$  BR의 汚染移行은 극히 큰을 알수있다. 結局 IIR과 같은 汚染移行이 적은고무에는 隣接한 老化防止劑가 含有된고무가 BR과 같은 汚染移行性이 적은 高무라하더라도 거의 汚染은 이행안함을 알수있다.

圖9, 圖10은 Van Amerongen이 發表<sup>21)</sup>한것으로서

表 7 實 驗 結 果

| 포리머어의種類          | 老防配合加硫고무의 빛갈 |       |       | 老防劑配合加硫고무로부터<br>老防劑無添加加硫고무에의<br>汚染移行狀態 |              |
|------------------|--------------|-------|-------|--|--------------|
|                  | 老防劑          | AW    | D     |  | 810-NA       |
| NR               |              | 黃 褐 色 | 黃 褐 色 | 黑 褐 色                                  | 어느것이든 移行性大   |
| SBR              |              | 茶 褐 色 | 灰 褐 色 | "                                      | 어느것이든 移行性大   |
| BR               |              | 茶 色   | 茶 色   | 茶 褐 色                                  | "            |
| EPDM             |              | "     | 黑 褐 色 | 黑 褐 色                                  | "            |
| NBR              |              | "     | 茶 色   | "                                      | 어느것이든 移行性中程度 |
| CR               |              | "     | 黑 褐 色 | "                                      | 어느것이든 移行性大   |
| CSM(크로루솔론화포리에치렌) |              | "     | 褐 色   | 褐 色                                    | 어느것이든 移行性無   |
| CPE(鹽素化포리에치렌)    |              | "     | 茶 褐 色 | "                                      | "            |
| IIR              |              | "     | 黑 褐 色 | 黑 褐 色                                  | "            |
| 鹽素化부칠            |              | "     | 褐 色   | 褐 色                                    | "            |
| BR-IIR브랜드        | ×            |       | ×     | 茶 褐 色                                  | 移行性有         |

× : 實驗省略

表 8 暴露時間 1,000時間後의 汚染移行距離 (單位: mm)

| 포리머어의種類           | 老防劑 AW | D    | 810-NA |
|-------------------|--------|------|--------|
| NR                | 7.7    | 6.0  | 8.7    |
| SBR               | 3.4    | 4.0  | 3.0    |
| BR                | 10.6   | 9.2  | 14.6   |
| EPDM              | 2.2    | 11.0 | 4.7    |
| NBR               | 0.2    | 0.2  | 0.62   |
| CR                | 3.6    | 4.8  | 3.6    |
| CSM(크로루솔론화 포리에치렌) | —      | —    | —      |
| CPE(鹽素化 포리에치렌)    | —      | —    | —      |
| IIR               | —      | —    | —      |
| 鹽素化 부칠            | —      | —    | —      |

表 9 BR/IIR(브랜드) 810-NA配合加硫物의 暴露時間 1,000時間後의 移行距離 (圖 8參照)

| 移行方向              | BR/IIR(브랜드) 810-NA配合加硫物의 暴露時間 1,000時間後의 移行距離 (單位: mm) |              |              |      |
|-------------------|---|--------------|--------------|------|
|                   | BR단   | 75/25<br>브랜드 | 50/50<br>브랜드 | IIR단 |
| BR→(BR/IIR)       | 15.0  | 11.0         | 4.2          | 0    |
| (BR/IIR)→BR       | 15.0  | 17.0         | 16.0         | 16.0 |
| (BR/IIR)→(BR/IIR) | 15.0  | ×            | 8.0          | 0    |

× : 未實驗

고무속의 파라핀類의 擴散係數는 파라핀의 炭素數가 增加하면 減少하며 같은 炭素數라도 가지가 갈리는것이 있는分子的 편이 작아진다. 圖11,12도 同氏가 發表한것으로서 同一溫度에선 轉移點이높은 포리머어일수록 窒素가스의 擴散係數가 작으며 NBR의 경우는 아크리로나이트릴 含量이 많아질수록 氣體分子의 擴散係數는 減少한다고 되어있다.

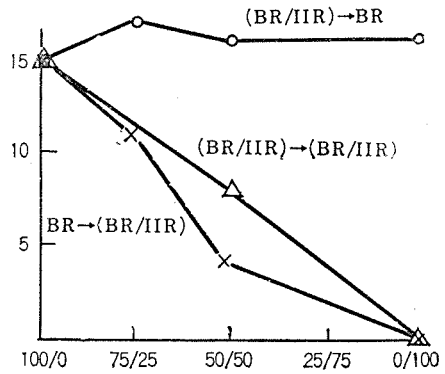


圖 8 BR-IIR 브랜드 加硫物의 暴露時間 1,000時間後의 汚染移行距離(老防防止劑 N-페닐-N'-0이소프로필-p-페닐렌디아민 配合)

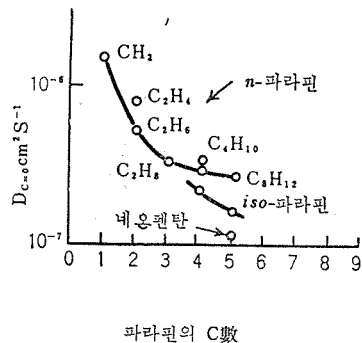


圖 9 40°C에 있어서의 天然고무 加硫物에 서의 파라핀類의 擴散係數<sup>21)</sup>

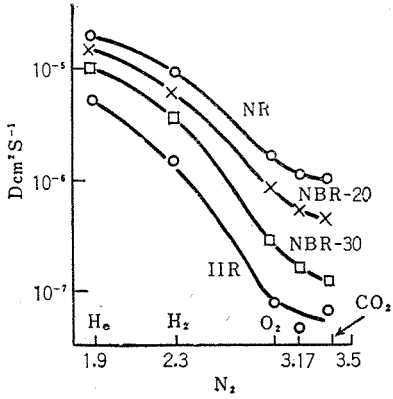


圖10 25°C에 있어서의 가스分子的 直徑과 各種 고무에서의 擴散係數<sup>21)</sup>

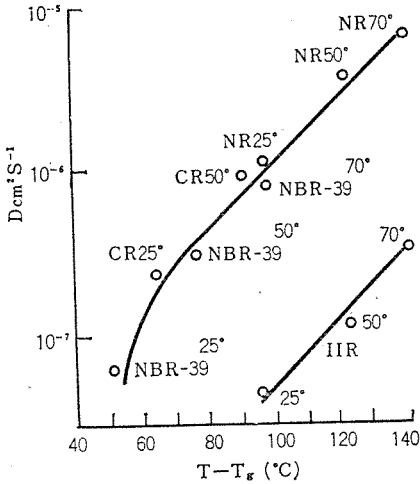


圖11 各種의 폴리머의 글라스轉移點 測定溫度와 窒素가스의 擴散係數와의 關係<sup>21)</sup>

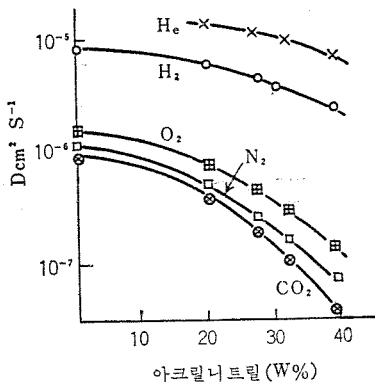


圖12 NBR의 아크릴리트릴 含有量과 擴散係數의 關係<sup>21)</sup>

5. 結

以上 有機 고무藥品の 몇個의 話題에 對해서 記述했다. 새로운 아이디어가 發表되어도 實用化된것은 적다.

고무藥品の 경우는 他의 藥品과 상이하여 托오루나 믹서어의 例 등에서 볼수있는 加工條件의 問題도 있으며 使用條件이 極히 嚴하다. 工業藥品인 以上 原料供給의 問題나 코스트가 關聯해서오면 그저 性能의 問題만 으로서는 解決하기 어렵다. 其他 過剩品質도 問題가 될 것이다.

衛生思想의 向上과 함께 人體에의 接觸을 적게하는 意味에서 從來의 粉末狀의 有機 고무藥品の 形態가 變하고있는 中이나 이 傾向은 今後도 繼續될 것으로 생각된다.

引用 文 獻

- 1) A.A. Dibbo : *Trans, Inst, Rubber Ind.*, 42, No. 4. T 154(1966)
- 2) 굳리치社 : 特開昭 47-42850
- 3) 바이엘社 : " 47-22443
- 4) 和蘭公開明細書(Dutch Offenlegungsschrift No. 6803363(1968)
- 5) H. Westlinning ; *Rubber Chem Technol.*, 34, 1194 (1961)
- 6) US. 3097193(1963)
- 7) 러버어다이제스트社編 : 고무프라스틱配合藥品 P.56 (1974)
- 8) M.E. Cain, G.T. Knight, P. M. Lewis, and B. Saville ; *J. Rubber Res. Inst. Malaya* 22, 289(1969)
- 9) C.S.L. Baker, D. Barnard, and M. Porter ; *Rubber Chem, Technol.*, 43, 501 (1970) J. I. Cunneen, PhD, Dsc ; 天然 고무, 6 No. 4~5(7~8月) 151(1974)
- 10) A.B. Sullivan ; *J. Org. Chem.*, 31, 2811(1-966)
- 11) 굳리치社 : *Chem, Abstr.*, 61, 3283C(1964) 굳리치社 : *Chem, Abstr.*, 66, 86462 Z (1967)
- 12) 山本隆造 : 日 고무協誌, 46, 4(1973)
- 13) M.E. Cain, G.T. Knight, P.M. Lewis and B. Saville : *Rubber, J.*, 150, No. 11, 10 (1968)
- 14) p.J. Flory, J. Rehner ; *Ind Eng, Chem.*, 38, 500 (1946)
- 15) 横瀬恭平, 荒井哲夫, 志賀徹也 : 日 고무協誌, 33, 513(1960)
- 16) Dr. Kempermaner, T., Dr. Clamoroth, R., Palla. H ; *Kautschuk Gummi, Kunststoffe*, 18, 638(1965)
- 17) 田中瑞穂, 澤田豊衛 : 日 고무協誌, 37, 761(1964) <20P 르>

$G$  ;  $=r^2 - r_m^2$   
 $G_0$  ;  $=r_0^2 - r_m^2$   
 $t$  : 코오드張力  
 $n$  ; 코오드 박은數  
 $\epsilon$  : 歪 添字  $x$   $x$  方向  
            $y$   $y$  方向  
            $c$  코오드歪  
            $\varphi$  徑方向  
            $\theta$  周方向  
 $\gamma$  : 剪斷歪  
 $\kappa$  ; 曲率變化 添字  $x$   $x$  軸周  
            $y$   $y$  軸周

$xy$  비틀어짐  
 $\varphi$  徑方向  
 $\theta$  周方向  
 $E_c$  : 코오드 1本當 모듈러스  
 $(\sigma_{rx}, \sigma_{ry}, \tau_r)$  ; 고무의  $x$  方向,  $y$  方向, 剪斷의 應力  
 $E_r$  ; 고무의 彈性率  
 $G_r$  ; 고무의 剪斷剛性率  
 $\nu$  ; 포아손比  
 $\zeta$  ; 異方性比 ( $=c_{11}/c_{22}$ )  
 $\omega$  ; 回轉角速度  
 (77. 3. 日本 고무協會誌)

< 7 p 에서 >

- 18) 듀폰트社 카달로쿠
- 19) E.L. Latos and A.K. Sparks ; *Rubber J.*, 151, No. 618(1969)
- 20) R.B. Spacht, W.S. Hollingshead, H.L. Bullard and D.C. Wills ; *Rubber Chem, Technol* ; 38, 134 (1965)
- 21) G.J. Van Amerongen ; *Rubber Chem, Technol.*, 37, 1165(1964)
- 22) J. Brooke gardiner ; *Rubber Chem, Technol.*, 41, 1312(1968)
- 23) J. E. Lewis, M.L. Devinery, JR., and L.E. Whittington ; *Kautschuk Gummi, Kunststoffe* 22, No. 7359 (1969) ; *Rubber Chem Technol.*, 42, 892 (1969)
- 24) 第4 特別研究委員會 第3 小委員會 : 日고무協誌, 45, 745(1932)
- 25) 棚谷篤志郎 : 日고무協誌, 43, No. 3 212, 217 (1970)
- 26) M.L. Devinery, J.R., L.E ; Whittington and B. G. Cormann ; *Rubber Chem. Technol.*, 44, 87 (1971)
- 27) J.E. Lewis and M. L. Devinery, Jr., ; *Rubber Chem, Technol.*, 40, 1570(1976)
- 28) J.E. Lewis, M.L. Devinery, Jr., and B.G. Corman ; *Rubber Chem, Technol.*, 42, 474(1969)
- 29) B.G. Corman, M.L. Devinery, Jr., and L.E. Whittington ; *Rubber Chem. Technol*, 43, 1349 (1970)
- 30) K. Hummel and H. Eberharot ; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 28, 9 (1975)
- (1976. 5. 日本 고무協會誌)

◎ 會誌活用 案内

會員社에서는 今月號本誌中 下記事項에 變動部分이 있을 때에는 12月10日限 알려주시고 其他 PR 事項이나 새消息도 있을 때는 함께 자료를 보내주시면 掲載해 드리겠습니다. 期限까지 回報가 없을 때에는 該當事項이 없는것으로 看做 處理 하겠습니다.

- ① 會員社의 營業所 및 代理店-一覽表
- ② 廣告
- ③ 表紙 4面 記載事項

◎ 廣告를 掲載해 드립니다

本誌는 國內唯一의 타이어 專門誌로서 各界各層에 讀者를 確保하고 있습니다.

더우기 輓近 타이어에 對한 認識度가 漸高하는 傾向에 따라 本誌를 읽고자하는 希望者數 또한 漸增趨勢에 있어 그 普及網이 더욱 擴張되었습니다.

그리하여 本誌는 企業發展과 製品宣傳에 寄與할 수 있는 各種有料廣告를 실어 드리하고자 하오니 많은 利用있으시기 바랍니다.

**急發進 急브레이크 때엔**

**想起하여 주십시오**

**타이어 原料의 70%는**

**石油라는 것을!**