



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월25일
 (11) 등록번호 10-1311253
 (24) 등록일자 2013년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 3/24* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0070067
 (22) 출원일자 2010년07월20일
 심사청구일자 2010년07월20일
 (65) 공개번호 10-2012-0009700
 (43) 공개일자 2012년02월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100328288 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국타이어 주식회사
 서울특별시 강남구 테헤란로 133 (역삼동)
 (72) 발명자
한성은
 대전광역시 유성구 가정북로 112 (장동)
 (74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어**

(57) 요약

본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어는 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량% 포함하는 실리카를 포함한다. 본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물은 보강물성을 적절하게 유지하면서도 전기전도도를 향상시켜서 저연비 특성과 제동성능 및 전기전도도를 모두 적절한 수준으로 만족시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

원료고무 100 중량부,

제1 실리카 전체 함량에 대하여 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량% 포함하는 제1 실리카 5 내지 50 중량부, 및

제2 실리카 전체 함량에 대하여 무수황산나트륨을 2 중량% 미만으로 포함하는 제2 실리카 35 내지 85 중량부를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 실리카 또는 제2 실리카는 상기 무수황산나트륨이 상기 실리카에 단순혼합된 것, 흡착된 것 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서

상기 제1 실리카는 질소흡착 비표면적이 140 내지 200 m^2/g 인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 원료고무는 스티렌 부타디엔 고무 50 내지 90 중량부 및 부타디엔 고무 10 내지 50 중량부를 포함하는 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 상기 원료고무 100 중량부에 대하여

커플링제 3 내지 8 중량부,

가류제 0.5 내지 3.0 중량부,

가류촉진제 1 내지 5 중량부,

가류촉진조제 3 내지 8 중량부, 그리고

노화방지제 0.5 내지 5 중량부를 더 포함하는 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 타이어 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조한 타이어.

명세서

기술분야

본 발명은 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어에 관한 것으로서, 보강물성을 적절하

[0001]

게 유지하면서도 전기전도도를 향상시켜서 저연비특성과 제동성능 및 전기전도도를 모두 적절한 수준으로 만족시킬 수 있는 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 고유가 시대에 접어들면서 타이어의 경제성에 대한 요구가 증가되고 있다. 타이어용 고무 조성물이 일반적으로 가져야 하는 다른 물성들을 유지하면서, 타이어의 성능 중 경제성과 친환경성능에 밀접한 관계가 있는 저연비 성능을 향상시키기 위한 기술들이 최근에 활발하게 연구되고 있다.
- [0003] 최근에는 저연비특성과 젖은 노면에서의 견인력 등 안정성과 환경친화적 측면을 고려한 보강성 충전제로서 카본블랙 대신 실리카를 적용하는 경우가 급격히 증가되고 있다.
- [0004] 실리카를 충전제로 적용하는 경우에는 카본블랙에 비하여 저연비 성능 및 견인력을 점진적으로 개선할 수 있지만, 실리카 자체의 강한 극성과 높은 전기저항으로 인해 발생된 정전기가 지면으로 방출되지 못하는 문제점이 있다.
- [0005] 자동차에서는 발생하는 정전기를 지면과 접해 있는 타이어를 통해 방출한다. 따라서, 전자장치를 많이 사용하고 있는 최근의 자동차에 있어서 실리카를 충전제로 적용하면 발생한 정전기를 지면으로 방전하지 못해서 축적되게 되고, 이렇게 축적된 정전기는 자동차의 문을 개폐하거나 하는 경우 인체나 옷 등과 사이에서 정전기를 발생시켜 불편감을 유발하기도 한다. 또한, 주유 중에 중요한 화재의 원인이 되기도 한다. 이러한 정전기는 습도가 낮고 건조한 겨울철에 더욱 큰 문제가 되는 등의 심각한 문제를 야기시킬 수 있다.
- [0006] 실리카의 경우 판상구조에 전자의 이동이 가능한 카본블랙과 달리 전자의 이동이 불가능한 구조를 가지기 때문에 실리카의 사용량이 증가함에 따라 전기전도도가 현저히 하락시키기 때문에 발행하는 문제점이다. 따라서, 실리카를 충전제로 사용하는 고성능의 타이어 제조를 위해서는 실리카를 포함하는 타이어용 고무 조성물의 정전기 문제를 해결할 수 있는 방안에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 보강물성을 적절하게 유지하면서도 전기전도도를 향상시켜서 저연비특성과 제동성능 및 전기전도도를 동시에 만족시킬 수 있는 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 타이어 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조한 타이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 타이어 트레드용 고무 조성물은 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량% 포함하는 실리카를 포함한다.
- [0010] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 상기 무수황산나트륨이 상기 실리카에 단순혼합된 것, 흡착된 것 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0011] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 원료고무 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 질소흡착 비표면적이 140 내지 200m²/g인 것일 수 있다.
- [0013] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 충전제를 35 내지 85 중량부로 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 원료고무는 스티렌 부타디엔 고무 50 내지 90 중량부 및 부타디엔 고무 10 내지 50 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 커플링제 3 내지 8 중량부, 가류제 0.5 내지 3.0 중량부, 가류촉진제 1 내지 5 중량부, 가류촉진조제 3 내지 8 중량부, 그리고 노화방지제 0.5 내지 5 중량부를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조한 타이어를 제공하는 것이다.
- [0017] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- [0018] 본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물은 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량%로 포함하는 실리카를 포함한다.
- [0019] 상기 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량%로 포함하는 실리카는 침강실리카일 수 있고, 침강실리카의 제조과정에서 부산물로 생성되는 무수황산나트륨을 상기 중량부의 범위로 과량 포함하는 실리카일 수 있다.
- [0020] 일반적으로 실리카는 무수황산나트륨을 2 중량% 미만으로 포함한다. 그러나, 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 3 중량% 내지 10 중량%로 무수황산나트륨을 포함하고, 바람직하게 4 내지 8 중량%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게 6 내지 7 중량%로 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카가 3 중량% 미만으로 무수황산나트륨을 포함하는 경우에는 의도하는 전기전도도 향상의 효과가 나타나지 않을 수 있고, 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카가 10 중량%를 초과하여 무수황산나트륨을 포함하는 경우에는 과량의 무수황산나트륨에 의하여 실리카의 물성이 저하될 수 있다.
- [0022] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N₂SA)이 140 내지 200m²/g인 것일 수 있고, 바람직하게 160 내지 190m²/g인 것일 수 있다. 상기 범위의 질소흡착 비표면적을 갖는 무수황산나트륨을 포함하는 실리카를 사용하는 경우 적절한 분산성을 가지면서도 적절한 보강물성을 나타내는 고무 조성물을 제공할 수 있다.
- [0023] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카는 상기 무수황산나트륨이 상기 실리카에 단순혼합된 것, 흡착된 것 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다. 이러한 경우, 고무조성물이 무수황산나트륨을 포함한 것보다 전기전도성이 우수해질 수 있다.
- [0024] 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카의 함량은 원료고무 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게 10 내지 40 중량부로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게 10 내지 30 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카의 함량을 5 중량부 미만으로 사용하는 경우에는 전기전도도의 향상이 미미할 수 있고, 50 중량부를 초과하여 사용하는 경우에는 고무의 보강물성이 저하될 수 있다.
- [0026] 상기 원료고무는 합성 고무, 천연 고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 상기 합성 고무는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 변성 스티렌 부타디엔 고무, 부타디엔 고무(BR), 변성 부타디엔 고무, 클로로 솔폰화 폴리에틸렌 고무, 에피클로로 하이드린 고무, 불소 고무, 실리콘 고무, 니트릴 고무, 수소화된 니트릴 고무, 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 변성 니트릴 부타디엔 고무, 클로리네이티드 폴리에틸렌 고무, 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS) 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 에틸렌 프로필렌디엔(EPDM) 고무, 하이플론 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌 비닐아세테이트 고무, 아크릴 고무, 히드린 고무, 비닐 벤질 클로라이드 스티렌 부타디엔 고무, 브로모 메틸 스티렌 부틸 고무, 말레인산 스티렌 부타디엔 고무, 카르복실산 스티렌 부타디엔 고무, 에폭시 이소프렌 고무, 말레인산 에틸렌 프로필렌 고무, 카르복실산 니트릴 부타디엔 고무, 브로미네이티드 폴리이소부틸 이소프렌-코-파라메틸 스티렌(brominated polyisobutyl isoprene-co-paramethyl styrene, BIMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0028] 상기 천연 고무는 일반적인 천연 고무 또는 변성 천연 고무일 수 있다.
- [0029] 상기 일반적인 천연 고무는 천연 고무로서 알려진 것이면 어느 것이라도 사용될 수 있고, 원산지 등이 한정되지 않는다. 상기 천연 고무는 시스-1,4-폴리이소프렌을 주체로서 포함하지만, 요구 특성에 따라서 트랜스-1,4-폴리이소프렌을 포함할 수도 있다. 따라서, 상기 천연 고무에는 시스-1,4-폴리이소프렌을 주체로서 포함하는 천연 고무 외에, 예컨대 남미산 사포타과의 고무의 일종인 발라타 등, 트랜스-1,4-이소프렌을 주체로서 포함하는 천연 고무도 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 변성 천연 고무는, 상기 일반적인 천연 고무를 변성 또는 정제한 것을 의미한다. 예컨대, 상기 변성 천연 고무로는 에폭시화 천연 고무(ENR), 탈단백 천연 고무(DPNR), 수소화 천연 고무 등을 들 수 있다.
- [0031] 상기 원료고무로는 바람직하게 상기 합성고무를 사용할 수 있고, 상기 합성고무로 바람직하게 상기 스티렌 부타디엔 고무(SBR)는 유화 중합 스티렌-부타디엔 고무(E-SBR), 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무(S-SBR), 부타디엔 고무(BR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 E-SBR은 스티렌 함량이 15 내지 40 중량%의 범위인 것일 수 있고, 원고무질 탄성체 100 중량부당

TDAE(Treated Distillate Aromatic Extract) 오일을 25 내지 50 중량부 함유한 것을 사용할 수 있다. 상기 TDAE 오일은 스티렌의 영향으로 저하된 E-SBR의 유연성을 상승시킬 수 있다.

- [0033] 상기 부타디엔 고무는 저시스 부타디엔 고무, 고시스 부타디엔 고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0034] 상기 원료고무로 스티렌 부타디엔 고무 및 부타디엔 고무를 사용하는 경우 상기 스티렌 부타디엔 고무를 50 내지 90 중량부로, 그리고 상기 부타디엔 고무를 10 내지 50 중량부로 포함한 것일 수 있다. 바람직하게, 상기 스티렌 부타디엔 고무를 60 내지 80 중량부로 포함할 수 있고, 상기 부타디엔 고무를 20 내지 40 중량부로 포함한 것일 수 있다. 상기 중량부의 범위로 스티렌 부타디엔 고무와 부타디엔 고무를 원료고무에 포함하는 경우에는 적절한 범위의 저연비 특성과 제동성능을 갖는 고무 조성물을 제공할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물은 상기 무수황산나트륨을 포함하는 실리카 이외에 충전제를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 충전제는 상기 무수황산나트륨을 포함하지 않거나 2중량% 미만으로 포함하는 통상의 실리카(이하, 본 발명의 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량% 포함하는 실리카와 구분하여 '통상의 실리카'라고 칭함), 카본블랙 및 이들의 조합으로 된 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게 통상의 실리카일 수 있다.
- [0037] 상기 통상의 실리카는 질소흡착 비표면적이나 CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)흡착 비표면적에 한정되지 아니하고, 타이어 트레드용 고무 조성물에 사용하는 실리카라면 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 통상의 실리카는 질소흡착 비표면적(N_2SA)이 100 내지 200 m^2/g 이고, CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)흡착 비표면적이 100 내지 220 m^2/g 인 것을 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 질소흡착 비표면적과 CTAB흡착 비표면적을 갖는 통상의 실리카를 사용하는 경우 적절한 보강성능을 가지면서도 가공성이 우수한 고무 조성물을 제공할 수 있다.
- [0040] 상기 통상의 실리카는 습식법 또는 건식법으로 제조된 것일 수 있으며, 시판품으로는 울트라실 7000(에보닉 데구사제) 울트라실 VN2(에보닉 데구사제), 울트라실 VN3(에보닉 데구사제), 제오실 1165MP(로디아) 등을 사용할 수 있다.
- [0041] 상기 카본블랙은 타이어 트레드용 고무 조성물에 사용하는 일반적인 카본블랙이면 사용할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 상기 카본블랙은 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N_2SA)이 30 내지 300 m^2/g 일 수 있고, DBP(n-dibutyl phthalate) 흡유량이 60 내지 180cc/100g 일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 카본블랙의 대표적인 예로는 N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 또는 N991 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 충전제의 함량은 원료고무 100 중량부에 대하여 35 내지 85 중량부로 더 포함될 수 있고, 바람직하게 45 내지 75 중량부로 더 포함될 수 있다. 본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물에 상기 중량부의 범위로 상기 충전제를 더 포함하는 경우에는 고무의 강도와 타이어의 제동 성능, 마모성능이 적절한 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공할 수 있다.
- [0045] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 필요에 따라 기타 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 기타 충전제는 칼슘, 점토(수화규산알루미늄), 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0046] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 실란 커플링제, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 상기 커플링제로는 설과이드계 실란 화합물, 머캅토계 실란 화합물, 비닐계 실란 화합물, 아미노계 실란 화합물, 글리시독시계 실란 화합물, 니트로계 실란 화합물, 클로로계 실란 화합물, 메타크릴계 실란 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 설과이드계 실란 화합물은 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설과이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라설과이드, 비스(4-트리에톡시실릴부틸)테트라설과이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설과이드, 비스

(2-트리메톡시실릴에틸)테트라설파이드, 비스(4-트리메톡시실릴부틸)테트라설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리설파이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)트리설파이드, 비스(4-트리에톡시실릴부틸)트리설파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)트리설파이드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)트리설파이드, 비스(4-트리메톡시실릴부틸)트리설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)디설파이드, 비스(4-트리에톡시실릴부틸)디설파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)디설파이드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)디설파이드, 비스(4-트리메톡시실릴부틸)디설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일테트라설파이드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카바모일테트라설파이드, 2-트리메톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카바모일테트라설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸테트라설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0049] 상기 머캅토계 실란 화합물은 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리에톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 비닐계 실란 화합물은 에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 아미노계 실란 화합물은 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0050] 상기 글리시독시계 실란 화합물은 γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 니트로계 실란 화합물은 3-니트로프로필트리메톡시실란, 3-니트로프로필트리에톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 클로로계 실란 화합물은 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 2-클로로에틸트리메톡시실란, 2-클로로에틸트리에톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0051] 상기 메타크릴계 실란 화합물은 γ -메타크릴록시프로필 트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필 메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필 디메틸메톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0052] 상기 커플링제는 타이어용 고무 조성물에 포함되는 원료고무 및 보강성 충전제 등의 종류나 함량, 의도하는 고무의 물성 등에 따라서 적절하게 조절하여 사용할 수 있고, 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 3 내지 8 중량부, 바람직하게 5.5 내지 7.5 중량부로 사용할 수 있다.

[0053] 상기 가류제로는 유황계 가류제, 유기 과산화물, 수지 가류제, 산화마그네슘 등의 금속산화물을 사용할 수 있다.

[0054] 상기 유황계 가류제는 분말 황(S), 불용성 황(S), 침강 황(S), 콜로이드(colloid) 황 등의 무기 가류제와, 테트라메틸티우람 디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD), 테트라에틸티우람 디설파이드(tetraethylthiuram disulfide, TETD), 디티오디모르폴린(dithiodimorpholine) 등의 유기 가류제를 사용할 수 있다. 상기 유황 가류제로는 구체적으로 원소 유황 또는 유황을 만들어 내는 가황제, 예를 들면 아민 디설파이드(amine disulfide), 고분자 유황 등을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 유기 과산화물은 벤조일퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시프로필)벤젠, 디-t-부틸퍼옥시-디이소프로필벤젠, t-부틸퍼옥시벤젠, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 1,1-디부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸실록산, n-부틸-4,4-디-t-부틸퍼옥시발레레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0056] 상기 가류제는 상기 원료 고무 100 중량부에 대하여 0.5 내지 3.0 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게 1.5 내지 2.0 중량부로 포함할 수 있으며, 상기 함량의 범위로 사용시에 타이어 트레드용 고무 조성물로 적절한 가황 특성을 나타낼 수 있다.

[0057] 상기 가류촉진제는 가황 속도를 촉진하거나 초기 가황 단계에서 지연작용을 촉진하는 촉진제(accelerator)를 의미한다.

[0058] 상기 가류촉진제로는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 티오우레아계, 구아니딘계, 디티오카르바미드계, 알데히

드-아민계, 알데히드-암모니아계, 이미다졸린계, 크산테이트계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

- [0059] 상기 술펜아미드계 가류촉진제로는, 예컨대 N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드(CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드(TBBS), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드, N-옥시디에틸렌-2-벤조티아질술펜아미드, N,N-디이소프로필-2-벤조티아질술펜아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 술펜아미드계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 티아졸계 가류촉진제로는, 예컨대 2-머캅토벤조티아졸(MBT), 디벤조티아질디설파이드(MBTS), 2-머캅토벤조티아졸의 나트륨염, 2-머캅토벤조티아졸의 아연염, 2-머캅토벤조티아졸의 구리염, 2-머캅토벤조티아졸의 시클로헥실아민염, 2-(2,4-디니트로페닐)머캅토벤조티아졸, 2-(2,6-디에틸4-모르폴리노티오)벤조티아졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 티아졸계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 티우람계 가류촉진제로는, 예컨대 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드, 테트라메틸티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람디설파이드, 디펜타메틸렌티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드, 디펜타메틸렌티우람헥사설파이드, 테트라부틸티우람디설파이드, 펜타메틸렌티우람테트라설파이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 티우람계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 티오우레아계 가류촉진제로는, 예컨대 티아카르바미드, 디에틸티오요소, 디부틸티오요소, 트리메틸티오요소, 디오르토톨릴티오요소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 티오우레아계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 구아니딘계 가류촉진제로는, 예컨대 디페닐구아니딘, 디오르토톨릴구아니딘, 트리페닐구아니딘, 오르토톨릴비구아니드, 디페닐구아니딘프탈레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 구아니딘계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 디티오카르바미드계 가류촉진제로는, 예컨대 에틸페닐디티오카르바미드아연, 부틸페닐디티오카르바미드아연, 디메틸디티오카르바미드나트륨, 디메틸디티오카르바미드아연, 디에틸디티오카르바미드아연, 디부틸디티오카르바미드아연, 디아밀디티오카르바미드아연, 디프로필디티오카르바미드아연, 펜타메틸렌디티오카르바미드아연과 피페리딘의 착염, 헥사데실이소프로필디티오카르바미드아연, 옥타데실이소프로필디티오카르바미드아연 디벤질디티오카르바미드아연, 디에틸디티오카르바미드나트륨, 펜타메틸렌디티오카르바미드피페리딘, 디메틸디티오카르바미드셀레늄, 디에틸디티오카르바미드셀레늄, 디아밀디티오카르바미드카드뮴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 디티오카르바미드계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 알데히드-아민계 또는 알데히드-암모니아계 가류촉진제로는, 예컨대 아세트알데히드-아닐린 반응물, 부틸알데히드-아닐린 축합물, 헥사메틸렌테트라민, 아세트알데히드-암모니아 반응물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 알데히드-아민계 또는 알데히드-암모니아계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 이미다졸린계 가류촉진제로는, 예컨대 2-머캅토이미다졸린 등의 이미다졸린계 화합물을 사용할 수 있고, 상기 크산테이트계 가류촉진제로는, 예컨대 디부틸크산토젠산아연 등의 크산테이트계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 가류촉진제는 가류 속도 촉진을 통한 생산성 증진 및 고무 물성의 증진을 극대화시키기 위하여 상기 원료 고무 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부로, 바람직하게 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [0068] 상기 가류촉진조제는 상기 가류촉진제와 병용하여 그 촉진 효과를 완전하게 하기 위해서 사용되는 배합제로서, 무기계 가류촉진조제, 유기계 가류촉진조제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 무기계 가류촉진조제로는 산화아연(ZnO), 탄산아연(zinc carbonate), 산화마그네슘(MgO), 산화납(lead oxide), 수산화 칼륨 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 상기 유기계 가류촉진조제로는 스테아르산, 스테아르산 아연, 팔미트산, 리놀레산, 올레산, 라우르산, 디부틸 암모늄-올레이트(dibutyl ammonium oleate), 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0070] 특히, 상기 가류촉진조제로서 상기 산화아연과 상기 스테아르산을 함께 사용할 수 있으며, 이 경우 상기 산화아연이 상기 스테아르산에 녹아 상기 가류촉진제와 유효한 복합체(complex)를 형성하여, 가황 반응 중 유리한 황을 만들어냄으로써 고무의 가교 반응을 용이하게 한다.

- [0071] 상기 가류축진조제는 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 3 내지 8 중량부로 포함될 수 있고 바람직하기 1.5 내지 6 중량부로 포함할 수 있다. 상기 가류축진조제를 상기 함량으로 사용하는 경우 적절한 가공성을 갖는 고무 조성물을 제공할 수 있다.
- [0072] 상기 산화아연과 상기 스테아르산을 함께 사용하는 경우 적절한 가류축진조제로서의 역할을 위하여 각각 원료 고무 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부 및 0.5 내지 3 중량부로 사용할 수 있다.
- [0073] 상기 노화방지제는 산소에 의해서 타이어가 자동 산화되는 연쇄반응을 정지시키기 위하여 사용되는 첨가제이다. 상기 노화방지제로는 아민계, 페놀계, 퀴놀린계, 이미다졸계, 카르바미산 금속염, 왁스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 아민계 노화방지제로는 N-페닐-N'-(1,3-디메틸)-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디아릴-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-사이클로헥실 p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-옥틸-p-페닐렌디아민 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 페놀계 노화방지제로는 페놀계인 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-이소부틸리텐-비스(4,6-디메틸페놀), 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 퀴놀린계 노화방지제로는 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 및 그 유도체를 사용할 수 있고, 구체적으로 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린, 6-아닐리노-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린, 6-도데실-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 왁스로는 파라핀계 왁스, 왁시 하이드로카본, 마이크로 크리스탈린 왁스를 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 노화방지제로는 N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-p-페닐렌디아민(N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylenediamine, 6PPD), N-페닐-n-이소프로필-p-페닐렌디아민(N-phenyl-n-isopropyl-p-phenylenediamine, 3PPD), 폴리(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린)(Poly(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, RD) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 노화방지제는 노화 방지 작용 이외에 고무에 대한 용해도가 커야 하고, 휘발성이 작고 고무에 대하여 비활성이어야 하며, 가황을 저해하지 않아야 한다는 등의 조건을 고려할 때, 상기 원료 고무 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5 중량부 바람직하게 0.5 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [0080] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 선택적으로 추가적인 연화제, 점착제 등의 각종의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 각종의 첨가제는 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이나 사용할 수 있으며, 이들의 함량은 통상적인 타이어 트레드용 고무 조성물에서 사용되는 배합비에 따르나, 특별히 한정되지 않는다.
- [0081] 상기 연화제로는 석유계 오일, 식물유지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 석유계 오일로는 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 방향족계 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 파라핀계 오일의 대표적인 예로 미창 오일 주식회사의 P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6 등을 들 수 있고, 상기 나프텐계 오일의 대표적인 예로는 미창 오일 주식회사의 N-1, N-2, N-3 등을 들 수 있으며, 상기 방향족계 오일의 대표적인 예로는 미창 오일 주식회사의 A-2, A-3 등을 들 수 있다.
- [0084] 최근 환경 의식의 고조와 함께 상기 방향족계 오일에 포함된 폴리사이클릭 아로마틱 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)의 함량이 3 중량% 이상일 때는 암 유발 가능성이 높은 것으로 알려지나, TDAE(treated distillate aromatic extract) 오일, MES(mild extraction solvate) 오일, RAE(residual aromatic extract) 오일 또는 중질 나프텐성 오일을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0085] 특히, 상기 연화제로서 사용하는 오일은 상기 오일 전체에 대하여 PAHs 성분의 총 함량이 3중량% 이하이고, 동점도가 95℃ 이상(210 °F SUS), 연화제 내의 방향족 성분이 15 내지 25중량%, 나프텐계 성분이 27 내지 37중량%

및 파라핀계 성분이 38 내지 58중량%인 TDAE 오일을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0086] 상기 TDAE 오일은 상기 TDAE 오일을 포함한 타이어 트레드의 저온 특성, 연비 성능을 우수하게 하면서도 PAHs의 암 유발 가능성 등의 환경적 요인에 대해서도 유리한 특성을 갖는다.
- [0087] 상기 식물유지로는 피마자유, 면실유, 아마인유, 카놀라유, 대두유, 팜유, 야자유, 낙화생유, 파인유, 파인타르, 톨유, 콘유, 쌀겨기름, 홍화유, 참기름, 올리브유, 해바라기유, 팜핵유, 동백유, 호호바유, 마카다미아너트유, 사플라워 오일, 동유 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 연화제는 원료 고무 100 중량부에 대하여 0 내지 150 중량부로 사용하는 것이 원료 고무의 가공성을 좋게 한다는 점에서 바람직하다.
- [0089] 상기 점착제는 고무와 고무 사이의 접착(tack) 성능을 더욱 향상시켜 주고, 충전제와 같은 기타 첨가제들의 혼합성, 분산성 및 가공성을 개선시켜 고무의 물성 향상에 기여한다.
- [0090] 상기 점착제로는 로진(rosin)계 수지 또는 테르펜(terpene)계 수지와 같은 천연수지계 점착제와 석유수지, 콜타르(coal tar) 또는 알킬 페놀계 수지 등의 합성수지계 점착제를 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 로진계 수지는 로진 수지, 로진 에스터 수지, 수소첨가 로진 에스터 수지, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 테르펜계 수지는 테르펜 수지, 테르펜 페놀 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0092] 상기 석유수지는 지방족계 수지, 산 개질 지방족계 수지, 지환족계 수지, 수소첨가 지환족계 수지, 방향족계(C9) 수지, 수소첨가 방향족계 수지, C5-C9 공중합 수지, 스티렌 수지, 스티렌 공중합 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0093] 상기 콜타르는 쿠마론-인덴 수지(coumarone-indene resin)일 수 있다.
- [0094] 상기 알킬 페놀 수지는 p-터트-알킬 페놀 포르말데하이드 수지일 수 있고, 상기 p-터트-알킬 페놀 포르말데하이드 수지는 p-터트-부틸-페놀 포르말데하이드 수지, p-터트-옥틸-페놀 포르말데하이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0095] 상기 점착제는 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 0 내지 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 점착제의 함량범위에서 적절한 점착 성능과 고무물성을 유지할 수 있다.
- [0096] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 통상적인 2단계의 연속 제조 공정을 통하여 제조될 수 있다. 즉, 110 내지 190℃에 이르는 최대 온도, 바람직하게는 130 내지 180℃의 고온에서 열기계적 처리 또는 혼련시키는 제1 단계('비생산' 단계라고 함) 및 가교결합 시스템이 혼합되는 피니싱 단계 동안, 전형적으로 110℃ 미만, 예를 들면 40 내지 100℃의 저온에서 기계적 처리하는 제2 단계('생산' 단계라고 함)를 사용하여 적당한 혼합기 속에서 제조할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 트레드(트레드 캡 및 트레드 베이스)에 한정되지 않고, 타이어를 구성하는 다양한 고무 구성 요소에 포함될 수 있다. 상기 고무 구성 요소로는 사이드월, 사이드월 삽입물, 에이펙스(apex), 채퍼(chaffer), 와이어 코트 또는 이너라이너 등을 들 수 있다.
- [0098] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 타이어는 상기 타이어 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조된다. 상기 타이어 트레드용 고무 조성물을 이용하여 타이어를 제조하는 방법은 종래에 타이어의 제조에 이용되는 방법이면 어느 것이든 적용이 가능한 바, 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다.
- [0099] 상기 타이어는 승용차용 타이어, 경주용 타이어, 비행기 타이어, 농기계용 타이어, 오프로드(off-the-road) 타이어, 트럭 타이어 또는 버스 타이어 등일 수 있다. 또한, 상기 타이어는 레디얼(radial) 타이어 또는 바이어스(bias) 타이어일 수 있으며, 레디얼 타이어인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0100] 본 발명은 타이어 트레드용 고무 조성물은 보강물성을 적절하게 유지하면서도 전기전도도를 향상시켜서 저연비 특성과 제동성능 및 전기전도도 성능을 모두 적절한 수준으로 만족시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0101] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0102] [제조예: 고무 조성물의 제조]

[0103] 다음 표1과 같은 조성을 이용하여 하기의 실시예 및 비교예에 따른 타이어 트레드 고무 조성물을 제조하였다. 타이어 트레드 고무 조성물의 제조는 통상의 타이어 트레드 고무의 제조방법에 따랐다.

표 1

배합제	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1
SBR ¹⁾	70	70	70	70
BR ²⁾	30	30	30	30
실리카A ³⁾	75	65	45	85
실리카 B ⁴⁾	10	20	40	—
커플링제 ⁵⁾	6.8	6.8	6.8	6.8
산화아연	3	3	3	3
스테아린산	2	2	2	2
노화방지제 ⁶⁾	1	1	1	1
유황	1.7	1.7	1.7	1.7
가류촉진제 ⁷⁾	2	2	2	2

(단위 : 중량부)
 1) SBR(스티렌 부타디엔 고무) : SBR1712
 2) BR(부타디엔 고무) : KBR01
 3) 실리카 A : Rhodia제 Zeosil 1165MP 무수황산나트륨의 함량이 2중량% 미만
 4) 실리카 B : 무수황산 나트륨이 6.5중량% 포함된 Silica. N₂SA는 140 ~ 200m²/g임.
 5) 커플링제: 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드(Bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide, TESPT)
 6) 노화방지제: 1,2-디하이드로 퀴놀린
 7) 가류촉진제: N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드

[0105] 상기 표1의 배합비를 갖는 고무조성물을 반바리 믹서를 이용하여 배합하여 고무 시트를 제조하였으며, 미가류 물성 및 168° C 가류 프레스에서 10분간 가류하여 시료를 준비하고, 상기 시료의 모듈러스와 점탄성의 가황 물성 및 전기전도도를 측정하였다.

[0106] 상기 모듈러스와 점탄성의 가황 물성 및 전기전도도의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0107] 하기 표2에서 무니점도(Mooney Viscosity) 및 스코치 안정성은 MV2000에서 측정하였으며, 경도는 ASTM shore-A 경도계법으로 온도조절 가능한 연소실 내에 1시간 방치 후 측정하였다. 상기 무니점도는 수치가 높을수록 고무의 점도가 크다는 점을 의미하고, 가공성이 불리함을 나타낸다. 상기 경도(ShoreA)의 값이 높을수록 조종 안정성이 우수하다.

[0108] 300% 모듈러스는 길이 100mm, 외폭 25mm, 내폭 5mm인 아령형의 시험편을 사용하였고, 길이 20mm, 폭 5mm부위의 시험편으로 시험편을 잡고 늘일 때의 Strain-Stress의 Curve로부터 초기로부터 300%의 신장에 대한 응력의 방법으로 파단시 신장률은 인장 시험기에서 시험편이 끊어질 때까지의 Strain 값을 %로 나타내는 방법으로 인장강도는 ASTM D790의 방법으로 시험하였다. 300% 모듈러스는 수치가 높을수록 우수한 강도를 나타낸다.

[0109] tan δ 60℃는 RDS(Rheo dynamic Spectroscopy)를 이용하여, $\tan \delta = (G'' / G')$ (여기서, G' 은 Viscous Modulus, G'' 은 Elastic Modulus 값임) 식으로 계산된 값으로, 수치가 낮을수록 우수한 저연비 특성을 나타낸다.

[0110] 저항(전기전도도) 측정은 한국산업규격 ISO 2878에 준하여 측정하였고, 저항값이 작을수록 전기전도도가 우수함을 나타낸다.

표 2

[0111]

배합제		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1
미가류물성	무니점도 (125 °C)	94	92	95	93
	스코치안정성(min)	10.8	9.7	10.5	10.2
가류물성	경도	70	70	70	70
	300% 모듈러스 (kgf/cm ²)	139	138	135	143
	파탄시 신장율 (%)	336	342	335	340
	인장강도 (kgf/cm ²)	148	150	146	151
	Tan δ 60°C	0.112	0.115	0.113	0.112
저항 (kΩ)	1KV	264	77	43	40800

[0112] 상기 표2를 참조하면, 무수황산나트륨을 포함하는 실리카를 포함하는 고무조성물인 실시예1 내지 3에서 비교예1에 비하여 저항의 값이 현저하게 줄어들어 전기전도도가 상승함을 알 수 있었다.

[0113] 무수황산나트륨을 3 내지 10 중량%로 포함하는 실시예1 내지 3의 경우는 미가류 물성인 무니점도, 스코치안정성, 가류물성인 경도, 파탄시 신장률, 인장강도는 비교예와 동등 수준의 결과를 보여주었다. 다만, 모듈러스가 다소 낮아지는 경향을 보이거나 이는 적절한 범위 내에 해당하였다.

[0114] 즉, 본 발명의 실시예는 보강물성은 유지하면서도 전기전도성이 높은 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공할 수 있고, 저연비 특성과 제동 성능 역시 유지하면서 전기전도성을 높일 수 있었다.

[0115] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.