



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월26일
 (11) 등록번호 10-1140258
 (24) 등록일자 2012년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0130223
 (22) 출원일자 2009년12월23일
 심사청구일자 2009년12월23일
 (65) 공개번호 10-2011-0073066
 (43) 공개일자 2011년06월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090058061 A*
 KR100709978 B1*
 KR1020090058060 A
 KR100771692 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국타이어 주식회사
 서울특별시 강남구 테헤란로 133 (역삼동)
 (72) 발명자
정재욱
 경기 부천시 소사구 송내동 건우아파트 1차 나동 303호
김정태
 대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 열매마을 아파트 401동 501호 (지족동)
 (74) 대리인
김능균, 특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김재민

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

(57) 요약

본 발명은 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어에 관한 것으로서, 유화중합 스티렌 부타디엔 고무를 포함하는 원료고무 100 중량부, 친환경 연화제 7 내지 13 중량부, 충전제 73 내지 79 중량부, 가류제 1.6 내지 1.9 중량부, 그리고 티우람계 가류촉진제 0.15 내지 0.25 중량부를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공한다. 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 PAHs 및 니트로소아민의 배출량을 최소화시켜서 친환경적이면서도 저연비특성, 제동특성 및 내마모성의 특성이 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1

유화중합 스티렌 부타디엔 고무를 포함하는 원료고무 100 중량부,
 친환경 연화제 7 내지 13 중량부,
 충전제 73 내지 79 중량부,
 가류제 1.6 내지 1.9 중량부, 그리고
 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제 0.15 내지 0.25 중량부를 포함하고,
 상기 티우람 디설파이드계 가류촉진제는 끓는점이 300℃ 이상인 것인
 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 유화중합 스티렌 부타디엔 고무는 스티렌 함량이 20 내지 28중량%이고, 부타디엔 내의 비닐 함량이 18중량% 이상이며 유리전이온도(Tg)가 -58 내지 -47℃인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 충전제는 질소흡착 비표면적이 70 내지 130m²/g인 카본블랙인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 친환경 연화제는 PAHs인 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(a)피렌, 벤조(e)피렌(Benzo(e)Pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(b)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(j)플루오란텐 (Benzo(j)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(a)Anthracene, C₂₀H₁₂), 벤조(k)플루오란텐(Benzo(k)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 크리센(Chrysene, C₁₈H₁₂) 및 디벤조(a,h)안트라센(Dibenzo(a,h)Anthracene, C₂₀H₁₂)의 함량의 합이 10mg/kg 미만이고, 아로마틱계 성분의 함량이 15 내지 25 중량%이고, 나프텐계 성분의 함량이 27 내지 37 중량%이고, 파라핀계 성분의 함량이 38 내지 58 중량%이고, 동점도가 95℃ 이상인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제는 테트라벤질티우람디설파이드, 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설파이드, 테트라벤질디티오카르바미드아연, 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 술펜아미드계 가류촉진제를 더 포함하고,
 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제와 상기 술펜아미드계 가류촉진제는 0.5 내지 2 : 5 내지 9 중량비로 포함되는 것인 타이어 트레드용 고무 조성물.

청구항 8

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

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어에 관한 것으로서, PAHs 및 니트로소아민의 배출량을 최소화시켜서 친환경적이면서도 저연비특성, 제동특성 및 내마모성의 특성이 우수한 타이어 트레드용 고무 조성물 및 이를 이용하여 제조한 타이어에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 승용차의 고성능화에 대한 요구와 함께 소비자들은 타이어의 고성능화도 요구하고 있고, 특히 소비자들은 안정성(제동성)과 저연비성을 동시에 겸비하고 있는 타이어를 요구하고 있다. 타이어의 각 성능들은 한 가지 성능을 향상시키면 다른 한 가지 성능은 저하되는 경향이 있어서, 일반적으로 유리전이온도(Tg)가 낮은 고무를 사용하게 되면 타이어의 내마모성 및 저연비성을 향상시킬 수 있으나, 안정성(제동성)은 오히려 저하되는 것으로 인식되고 있다.

[0003] 이러한 특성상, 한 가지 성능을 향상시키면서 다른 한 가지 성능 저하를 최소화시키거나 동시에 여러 성능들을 향상시킬 수 있는 기술을 개발하는 것은 타이어 고무 조성물에 있어서 기술의 진보에 중요한 관건이 되고 있다.

[0004] 최근 유럽지역에서는 환경규제와 관련하여 친환경적인 물질 사용에 대한 관심도 증대되고 있다. 타이어의 트레드 고무조성물의 첨가제로 사용되는 연화제에는 여러 종류가 있으나, 일반적으로 방향족 오일(Aromatic Oil)이 사용되고, 이러한 방향족 오일은 고무 조성물의 정련 및 압출 공정에서 가공성 향상 및 최적의 물성을 구현하는 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

[0005] 그러나, 최근 환경의식 고조와 함께 방향족 오일로 분류되는 폴리사이클릭 아로마틱 하이드로카본(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs)이 인체에 유입되면 암을 유발할 가능성이 높은 것으로 보고된 바, 유럽고무협회(BRIC)에서 대책 마련에 나서고 있다. EU에서도 구체적인 사용 규제 방안을 마련하여 고무 조성물에 사용되는 연화제에 대해서 DMSO(Dimethylsulfoxide)추출법에 의해 추출한 오일에 규제 대상인 PAHs의 함량이 10mg/Kg 이상일 경우 2010년 1월 1일 이후부터 판매를 금지하는 법규를 시행하겠다고 발표한 바, 모든 타이어 제조회사는 이를 시급히 해결해야 할 문제로 여기고 있다.

[0006] 한편, 타이어 제조 공정 중 가류 공정에서 니트로소아민(Nitroso amine)이 발생하는데 이 역시 발암성 물질로 알려져 있다. 현재 독일 정부는 이 니트로소아민을 환경 규제 범위(TRGS 552)로 니트로소아민 수준(Nitroso amine level)을 관련 업종에 따라서 2.5µg/m³이하로 배출할 것을 규제하고 있으며, 고무 산업에 있어서는 1µg/m³의 한계를 지킬 것을 규정하고 있다. 이러한 독일의 규제 조치 이후 유럽 및 미국에서도 규제할 조짐을 보이는 등 니트로소아민의 배출량 제한에 관한 문제 역시 폴리사이클릭 아로마틱 하이드로카본과 관련된 문제와 함께 전세계의 고무산업 전반에 주요 문제로 등장하고 있다.

[0007] 이러한 환경적인 각종 규제를 만족하면서 동시에 타이어의 안정성과 저연비성을 동시에 겸비한 타이어 기술에 대한 개발의 요구가 커지고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 PAHs 및 니트로소아민의 배출량을 최소화시켜서 친환경적이면서도 저연비특성, 제동특성 및 내마모성의 특성이 우수한 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 타이어 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조한 타이어를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 타이어 트레드용 고무 조성물은 유화중합 스티렌 부타디엔 고무를 포함하는 원료고무 100 중량부, 친환경 연화제 7 내지 13 중량부, 충전제 73 내지 79 중량부, 가류제 1.6 내지 1.9 중량부, 그리고 티우람계 가류촉진제 0.15 내지 0.25 중량부를 포함한다.
- [0011] 상기 유화중합 스티렌 부타디엔 고무는 스티렌 함량이 20 내지 28중량%이고, 부타디엔 내의 비닐 함량이 18중량% 이상이며 유리전이온도(Tg)가 -58 내지 -47℃인 것일 수 있다.
- [0012] 상기 충전제는 질소흡착비표면적이 70 내지 130m²/g인 카본블랙일 수 있다.
- [0013] 상기 연화제는 PAHs인 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(a)피렌, 벤조(e)피렌(Benzo(e)Pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(b)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(j)플루오란텐 (Benzo(j)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(a)Anthracene, C₂₀H₁₂), 벤조(k)플루오란텐(Benzo(k)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 크리센(Chrysene, C₁₈H₁₂) 및 디벤조(a,h)안트라센(Dibenzo(a,h)Anthracene, C₂₀H₁₂)의 함량의 합이 10mg/kg 미만이고, 아로마틱계 성분의 함량이 15 내지 25 중량%이고, 나프텐계 성분의 함량이 27 내지 37 중량%이고, 파라핀계 성분의 함량이 38 내지 58 중량%이고, 동점도가 95℃ 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 티우람계 가류촉진제는 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제로, 끓는점이 300℃ 이상인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제는 테트라벤질티우람디설파이드, 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설파이드, 테트라벤질디티오카르바모디티오, 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0016] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 숄펜아미드계 가류촉진제를 더 포함하고, 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제와 상기 숄펜아미드계 가류촉진제는 0.5 내지 2 : 5 내지 9 의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 상기 트레드용 고무 조성물을 이용하여 제조한 타이어를 제공하는 것이다.
- [0018] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0019] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 유화중합 스티렌 부타디엔 고무를 포함하는 원료고무, 친환경 연화제, 충전제, 티우람계 가류촉진제, 가류제를 포함한다.
- [0020] 상기 원료고무는 유화중합 스티렌 부타디엔 고무(Emulsion-polymerized Styrene Butadiene Rubber, E-SBR)를 포함한다.
- [0021] 일반적으로 스티렌 부타디엔 고무로는 유화중합 스티렌 부타디엔 고무(E-SBR)와 용액중합 스티렌 부타디엔 고무(S-SBR)가 있다. 상기 E-SBR은 S-SBR에 비해 유리전이온도(Tg)가 낮고 비닐 함량이 낮아 젖은 노면에서의 제동 성능은 불리하나, 회전 저항 및 마모 성능에는 유리하게 작용할 수 있다.
- [0022] 상기 E-SBR은 스티렌 함량이 20 내지 28중량%이며, 비닐 함량이 18중량% 이상이고, 유리전이온도(Tg)는 -58 내지 -47℃인 것일 수 있다. 상기 E-SBR은 중량평균 분자량이 800,000이상인 것일 수 있다. 상기 스티렌 함량, 비닐 함량, 유리전이온도 및 중량평균 분자량 범위의 E-SBR를 사용하는 경우에 연비성능, 마모성능 및 제동성능의 면에서 유리한 효과가 있다.
- [0023] 또한, 상기 E-SBR은 원고무질 탄성체 100 중량부당 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extract)오일을 25 내지 60 중량부 함유할 수 있고, 바람직하게 35 내지 40 중량부로 함유할 수 있다. 상기 TDAE 오일은 DAE(Distillate Aromatic Extract)오일과 비교할 때, 아로마틱계 성분, 나프텐계 성분, 파라핀계 성분의 차이로 인하여 유리전이온도(Tg)가 서로 다르고, 내마모성이나 연비성능 측면에서 우수한 효과가 있다. 상기 E-SBR이 원고무질 탄성체 100 중량부당 TDAE오일을 25 내지 60 중량부로 함유하는 경우, 스티렌의 영향으로 저하된 E-SBR의 유연성 상승과 함께 발암물질 배출량을 최소화하는 등 환경적으로도 우수한 효과를 기대할 수 있다.
- [0024] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 상기 친환경 연화제를 포함한다.
- [0025] 일반적으로 연화제는 고무에 가소성을 부여시켜 가공을 용이하게 하기 위하여 또는 가류 고무의 경도를 저하시

키기 위하여 고무 조성물에 첨가되는 것으로, 고무 배합시나 고무 제조시에 사용되는 오일류 기타 재료를 의미한다. 본 발명에서 친환경 연화제라 함은 고무 배합 제조시에 포함되는 오일을 의미한다.

- [0026] 상기 친환경 연화제는 PAHs인 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(a)피렌, 벤조(e)피렌(Benzo(e)Pyrene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(b)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(j)플루오란텐 (Benzo(j)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 벤조(b)플루오란텐(Benzo(a)Anthracene, C₂₀H₁₂), 벤조(k)플루오란텐(Benzo(k)Fluoranthene, C₂₀H₁₂), 크리센(Chrysene, C₁₈H₁₂) 및 디벤조(a,h)안트라센(Dibenzo(a,h)Anthracene, C₂₀H₁₂)의 함량의 합이 10mg/kg 미만이고, 아로마틱계 성분의 함량이 15 내지 25 중량%이고, 나프텐계 성분의 함량이 27 내지 37 중량%이고, 파라핀계 성분의 함량이 38 내지 58 중량%이고, 동점도가 95℃ 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 상기 친환경 연화제는, 일반적으로 타이어용 고무 조성물에서 연화제로 사용하는 석유계 오일, 즉 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 방향족계 오일 등에 비하여 유해물질의 함량이 최소화되어 PAHs의 암 유발 가능성 등의 환경적 요인에 대해서도 유리한 특성을 갖는 친환경적인 오일이라는 점과 동시에 고순도의 오일으로써 타이어용 고무 조성물의 저온특성과 연비성능을 우수하도록 하는 특징이 있다.
- [0028] 상기 친환경 연화제는 원료고무 100 중량부에 대하여 7 내지 13 중량부로 사용하는 것이 원료고무의 가공성을 좋게 하면서 저온특성 및 연비성능을 우수하도록 할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0029] 상기 충전제는 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 73 내지 79 중량부로 포함될 수 있다. 상기 충전제를 73 중량부 미만으로 사용하는 경우 충전제에 의한 보강 성능이 저하될 수 있고, 79 중량부를 초과하여 사용하는 경우 고무 조성물의 가공성이 불리해질 수 있다.
- [0030] 상기 충전제는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N₂SA)이 70 내지 130m²/g인 카본블랙일 수 있고, 바람직하게 85 내지 100m²/g인 카본블랙일 수 있으며, 더욱 바람직하게 90 내지 95m²/g인 카본블랙일 수 있다. 상기 충전제의 질소흡착 비표면적이 70 내지 130m²/g인 경우 내마모성, 가공성, 보강 물성 면에서 유리한 효과가 있다.
- [0031] 상기 가류제는 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 1.6 내지 1.9 중량부로 포함되는 것이 적절한 가류 효과로서 원료고무가 열에 덜 민감하고 화학적으로 안정하게 해준다는 점에서 바람직하다.
- [0032] 상기 가류제로는 유황계 가류제, 유기 과산화물, 수지 가류제, 산화마그네슘 등의 금속산화물을 사용할 수 있고, 바람직하게 유황계 가류제를 사용할 수 있다.
- [0033] 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 가류제, 예를 들면 아민 디설파이드(amine disulfide), 고분자 유황 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] 상기 티우람계 가류촉진제는 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 0.15 내지 0.25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 티우람계 가류촉진제의 함량 범위 내에서 포함하는 경우 니트로소아민의 발생량을 최소화하면서 가류 속도 촉진을 통한 생산성 증진 및 고무 물성의 증진을 극대화시킬 수 있다.
- [0036] 상기 티우람계 가류촉진제는 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제로, 끓는점(b.p)이 300℃ 이상인 것일 수 있다.
- [0037] 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제는 테트라벤질티우람디설파이드, 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설파이드, 테트라벤질디티오카르바모디티오, 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산 및 이들의

조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

- [0038] 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제를 사용하는 경우, 가류 과정에서 니트로소아민의 발생이 최소화된다는 점에서 환경적으로 우수한 효과가 있다.
- [0039] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 적절한 가류효과를 배가하기 위하여 니트로소아민을 발생시키지 않는 가류촉진제를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 니트로소아민을 발생시키지 않는 가류촉진제로는 구체적으로, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-tert-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, 헥사메틸렌테트라민, n-부틸알데히드아닐린, N,N'-디페닐티오요소, N,N'-디에틸티오요소, 1,3-디-o-톨릴구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 디카테콜보레이트의 디-o-톨릴구아니딘염, 1-o-톨릴비구아니드, 부틸크산틴산아연, 이소프로필크산틴산아연, 디-2-벤조티아졸릴디설피드, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조티아졸의 아연염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0041] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 상기 니트로소아민을 발생시키지 않는 가류촉진제는 바람직하게 술펜아미드계 가류촉진제일 수 있다.
- [0042] 상기 술펜아미드계 가류촉진제로는 N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-tert-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0043] 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제와 상기 술펜아미드계 가류촉진제는 0.5 내지 2 : 5 내지 9 의 중량비로 포함되는 것일 수 있고, 바람직하게 1 : 5 내지 8의 중량비로 포함되는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게 1 : 6의 중량비로 포함되는 것일 수 있다. 상기 상기 티우람 디설파이드(Thiuram Disulfide)계 가류촉진제와 상기 술펜아미드계 가류촉진제를 0.5 내지 2 : 5 내지 9 의 중량비로 포함하는 경우에 니트로소아민의 발생량을 억제하면서도 저연비특성, 제동특성, 내마모성 및 가류시간 면에서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0044] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 노화방지제를 더 포함할 수 있다. 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.
- [0045] 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.
- [0046] 상기 페놀계 노화방지제로는 페놀계인 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-이소부틸리덴-비스(4,6-디메틸페놀), 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] 상기 노화방지제는 노화 방지 작용 이외에 고무에 대한 용해도가 커야 하고, 휘발성이 작고 고무에 대하여 비활성이어야 하며, 가류를 저해하지 않아야 한다는 등의 조건을 고려할 때, 상기 원료고무 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0050] 상기 타이어 트레드용 고무 조성물은 선택적으로 추가적인 가류촉진조제, 커플링제 또는 점착제 등의 각종의 첨

가제를 더 포함할 수 있다. 상기 각종의 첨가제는 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이나 사용할 수 있는 바, 본 명세서에서 자세한 설명은 생략한다.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

효 과

[0055] 본 발명의 타이어 트레드용 고무 조성물은 PAHs 및 니트로소아민의 배출량을 최소화시켜서 친환경적이면서도 저연비특성, 제동특성 및 내마모성의 특성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0056] 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.

[제조예: 고무 조성물의 제조]

[0058] 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.

[표1]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	실시예
E-SBR A ⁽¹⁾	100(137)	-	-	-	-	-
E-SBR B ⁽²⁾	-	100(137)	100(137)	100(137)	100(137)	100(137)
충진제 ⁽³⁾	70	70	70	70	75	75
Oil-A ⁽⁴⁾	10	-	-	-	-	-
Oil-B ⁽⁵⁾	-	10	10	10	10	10
촉진제A ⁽⁶⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
촉진제B ⁽⁷⁾	0.1	0.1	-	-	-	-
촉진제C ⁽⁸⁾	-	-	0.1	0.2	0.2	0.2
유황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8
산화아연	2	2	2	2	2	2
스테아린산	2	2	2	2	2	2
노화방지제	2	2	2	2	2	2

[0061] (단위: 중량부)

- [0062] (주) SBR의 팔호안의 수치는 오일을 함유한 수치임.
- [0063] (1) E-SBR A: 스티렌 함량이 24 중량%이고 부타디엔 내의 비닐 함량이 18 중량%이며 유리전이온도가 -55 내지 -45℃인 유화중합 스티렌 부타디엔 고무로 DAE(Distillate aromatic extract)오일 함유
- [0064] (2) E-SBR B: 스티렌 함량이 24 중량%이고 부타디엔 내의 비닐 함량이 18 중량%이며 유리전이온도가 -58 내지 -47℃인 유화중합 스티렌 부타디엔 고무로 TDAE(Treated distillate aromatic extract)오일 함유
- [0065] (3) 충전제: 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N₂SA)이 90 내지 95m²/g인 카본블랙
- [0066] (4) Oil-A: PAHs함량이 10mg/Kg이상, 동점도가 91(195°F)℃, 아로마틱계 성분이 40중량%, 나프텐계 성분이 30 중량% 및 파라핀계 성분이 25중량%인 폴리사이클릭 아로마틱 오일
- [0067] (5) Oil-B: PAHs함량이 10mg/Kg미만, 동점도가 98(210°F)℃, 아로마틱계 성분이 20중량%, 나프텐계 성분이 32 중량% 및 파라핀계 성분이 48중량%인 PAHs 함량이 낮은 오일(Low PAHs Oil)
- [0068] (6) 촉진제A: 술펜아미드계 가류촉진제로 아민 타입(Amine Type)이 1차(Primery)이며, 아민(Amine)을 미 발생시키는 가류촉진제
- [0069] (7) 촉진제B: 티우람계 가류촉진제로 2차 아민(Secondary Amine)이 발생되며 B.P가 60 내지 80℃인 가류촉진제
- [0070] (8) 촉진제C: 티우람계 가류촉진제로 2차 아민(Secondary Amine)이 발생되며 B.P가 300℃ 이상인 가류촉진제
- [0071] 상기 표1의 각 촉진제의 특성을 하기 표2로 비교하였다.

[표2]

종류	계열	Amine type	Amine 발생 여부	Boiling Point(℃)
촉진제 A	Sulfenamide	Primary	미발생	-
촉진제 B	Thiuram Disulfide	Secondary	발생	60 ~ 80
촉진제 C	Thiuram Disulfide	Secondary	발생	300 이상

[0074] 상기 표1의 배합비를 갖는 고무 조성물을 하기의 방법으로 물성을 비교하여 표3으로 나타내었다.

- [0075] 1) 제동성능 및 연비 특성은 RDS(Rheometrics Dynamic Spectrometer)를 이용하여 0.5% strain, 10Hz, 온도변화(Temp. sweep)에 의하여 0℃ tan δ 및 60℃ tan δ를 측정하였다. 0℃ tan δ는 제동특성을 나타내는 것으로 비교예1을 기준으로 한 지수의 값이 클수록 제동성능이 우수한 것을 나타낸다. 60℃ tan δ는 회전저항 성능을 나타내는 것으로 비교예1을 기준으로 한 지수의 값이 낮을수록 연비성능이 우수함을 나타낸다.
- [0076] 2) 내 마모성 지수는 램본 마모 시험기로 시험하였고, 비교예1을 기준으로 한 지수가 클수록 내 마모성이 양호함을 나타낸다.
- [0077] 3) 가류 시간은 Rheometer 이용하여 160℃ 온도에서 고무조성물의 가류 시간 t90을 측정하였다. t90(min)이 클수록 고무의 가류 시간이 길어지며 작을수록 가류 시간이 짧아짐을 나타낸다.

[표3]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	실시예
연비특성	100	106	106	106	104	103
제동특성	100	95	95	95	102	103
내마모성	100	98	98	98	97	101
가류 시간(min)	7.2	7.3	8.4	7.4	7.3	7.3

[0080] 상기 표3을 참조하면, 실시예의 고무 조성물은 원료고무, 충전제 및 가류제를 최적비로 적용하고 친환경 가류촉진제의 사용하여서 친환경적이면서 연비성능, 제동성능 및 내마모성능이 동시에 향상된 고무 조성물을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0081] 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.