

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C06B 23/00
C06D 5/00
C08G 18/42

(45) 공고일자 1985년03월26일
(11) 공고번호 특1985-0000410

(21) 출원번호	특1981-0003270	(65) 공개번호	특1983-0007472
(22) 출원일자	1981년09월02일	(43) 공개일자	1983년10월21일
(30) 우선권 주장	186081 1980년09월11일 미국(US)		
(71) 출원인	하아큐우리스 인코오포레이테드, 에이 코오포레이슨 오브 더 스테이트 오브 델라웨어, 유. 에스. 에이 에드윈 할로올드 다아후타 주니어. 미합중국 델라웨어 19899, 윌밍톤, 마마켓트 스트리트 910		

(72) 발명자 로버트 조오세프 백적
미합중국, 84121 우타하, 솔트레이크 시티, 골덴 힐스 아베뉴 3690
안더이선 유우겐 로빈슨, 주니어
미합중국, 32541 플로리다, 데스틴 624, 걸프 쇼이 드라이브 510
(74) 대리인 최재철, 김경진

심사관 : 강석주 (특허공보 제1056호)

(54) 교차결합 단일 또는 이중기제 추진약 결합체

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

교차결합 단일 또는 이중기제 추진약 결합체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 교체결합 단일 및 이중기제 추진약용의 개량된 교차결합 결합체에 관한 것이다.

본 발명의 개량된 교차결합 결합체 조성물은 높은습도 조건하에서 개량된 역학적 성질 에이징(Aging)특성을 나타내는 교차결합 추진약을 제공하는 것이다.

질산 에스테르로 가소되고 미립 고체연료와 산화제를 충전한 폴리에스테르나 폴리에테르 폴리우레탄 고무결합체로 된 교차결합 이중기제(XLDB)추진약은 공지된 것으로서 예컨대, Davis에 허여된 미국 특허 제 3,956,890호와 Robinson, Jr.가 1978년 5월 30일에 출원한 미국 특허출원 제910,792호에 설명되어 있다.

이와같은 추진제들에서 전술한 Davis와 Robinson, Jr.등이 사용한 폴리우레탄 고무 결합체는 니트로 셀룰로오스와 폴리이소시아네트와 교차결합시킨 지분자량 폴리에스테르나 폴리에테르 폴리올로 구성되어, 이때 폴리에스테르 폴리올은 다가알콜과 지방족 다카르복시산의 축합생성물로서 전형적인 것은 지분자량 폴리에틸렌 글리콜 아디페이트이다.

폴리에스테르 기제의 폴리우레탄류가 폴리에테르 기제의 폴리우레탄류 보다 가수분해되기 쉽고 또 상용폴리에테르 기제의 폴리우레탄류보다 고습도 조건하에서 물리적 특성의 손실도 크다는 것은 폴리우레탄 기술분야에 널리 알려진 사실이다.

가수분해에 대한 이와같은 민감성 때문에 폴리에스테르 폴리우레탄류의 사용이 엄격히 제한을 받게 되며 수분과의 접촉이 최소인 경우를 제외하고는 우수한 물리적 성질을 최대한도로 발휘한다는 것이 불가능 하였다.

이 바람직하지 못한 가수분해에 대한 불안정성은 이 폴리에스테르 폴리우레탄류 결합체가 1부를 구성하고 있는 추진제의 물리적 특성 및 사용특성에 악영향을 미치며, 따라서 다량의 질산에스테르가 소제와 특히 니트로 글리세린을 함유하는 이들 결합체의 우수한 특성에 부수되는 장점이 수분이 존재하는 곳에서 에이징(Aging)시키는 동안 발생하는 물리적 특성의 감소와 상쇄되어 버린다는 사실을 알게되었다.

본 발명의 목적은 고습도 조건하에서도 종래의 교차결합추진약 결합체를 상회하는 기계적성질 에이징특성을 갖는 교차결합 단일 및 이중기제 추진약용의 결합체조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 우수한 탄도 특성을 유지하면서 고습도 에이징 특성의 현저한 개량을 달

성할수 있는 교차결합 단일 및 이중기재의 추진약 조성물에 사용되는 개량된 폴리에스테르 기재의 폴리우레탄 고무결합제 조성물을 제공하는 것이다.

지방족과 방향족 에스테르 기능을 모두 갖춘 특정의 폴리에스테르디올을 사용해서 교차결합 단일 및 이중기재 추진약 시스템용의 교차결합 폴리에스테르 폴리우레탄 고무결합제를 제조하는 경우에 고습도 조건하에서 에이징시 추진약의 안정성이 개량되고 따라서 탄도특성이 매우 개선된다는 사실이 판명되었다.

이론적으로는 설명하기 어려우나, 에스테르그룹간 중합체 결합의 소수(疎水)특성이 증가하는 한편, 에너르기가 풍부한 가소제가 추진약 모체에 함유되어 가수분해가 일어나지 않을 정도의 적당한 용해도가 부여될 수 있도록 충분한 중합체 극성을 유지하기 때문인 것으로 믿어진다.

본 발명의 교차결합제 제조에 사용되는 폴리에스테르디올은 5개 내지 9개의 탄소원자를 갖는 지방족 디올과 디카복시산과의 축합생성물로서 지분자량으로 액상에서 부터 왁스상의 히드록시 말단을 갖는 것이다.

이에 사용되는 디카복시산은 10 내지 90몰%, 바람직하게는 30 내지 50몰%가 프탈산이고, 또 90 내지 10몰%, 바람직하게는 70 내지 50몰%가 5개 내지 9개의 탄소원자를 갖는 1종 이상의 지방족 디카복시산으로 구성된다.

디올성분은 전형적으로는 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,3-헥산디올 및 그 유사체이다.

프탈산은, 이소프탈산(메타)과 테레프탈산(파라) 또는 이의 혼합물 또한 적합하지만, 프탈산(오르토)가 바람직하다.

바람직하게는, 폴리에스테르디올의 지방족 디카복시산 성분으로는 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산 또는 이들 산의 2개 또는 그 이상 성분의 혼합물을 들 수 있다.

폴리에스테르디올이 적어도 1.9의 평균 히드록실 기능기를 갖는다는 것은 이 기술분야에 잘 알려져 있으며 또한 히드록시말단을 부여하기 위해서 과잉의 디올을 사용하여 제조된다. 바람직한 폴리에스테르디올은 약 1,000내지 10,000보다 바람직하게는 약 2,000내지 5,000에 달하는 평균분자량과 약 30 내지 약 50℃범위내의 융점 그리고 60℃에서 약 4,000 내지 약 11,000cps. 또 약 1.5mg KOH/g이하의 산도와 2의 히드록 실기능기를 갖는다.

본 발명의 교차결합 결합제를 제조하는데 사용할 수 있는 니트로셀룰로오스는 추진제 그레이드(grade)의 니트로셀룰로오스로서 적어도 0.40dl/g의 고유점도와 약 14,000 내지 약 68,000범위의 평균계산 분자량을 갖는다. 결합제 중의 니트로셀룰로오스와 폴리에스테르디올의 중량비는 약 0.15 내지 약 0.001이 바람직하다.

본 발명의 결합제 조성물에 사용될 수 있는 대표적인 니트로셀룰로오스 물질은 아래 제1표에 보다 상세하게 기재하였다.

[제1표]

니트로셀룰로오스형 (1)	개략질소함량 (중량%)	평균계산분자량 (2)	개략고유점도 dl/g(3)	용액점도 (4)
RS 18-25 CPS	12.0	14,000	0.40	18-25CPS(12.2%용액)
RS 1/4 초	12.0	22,000	0.55	4-5초(25%용액)
RS 1/2 초	12.0	33,000	0.72	3-4초(20%용액)
RS 3/4 초	12.0	42,000	0.88	6-8초(20%용액)
RS 5-6 초	12.0	68,000	1.47	5-6.5초(12.2%용액)
피로코본	12.6	120,000	>2	15초(10%용액)
노 코튼	13.4	120,000	>2	15초(10%용액)
SS 1/4 초	11.0	22,000	0.55	4-5초(25%용액)
SS 1/2 초	11.0	33,000	0.72	3-4초(20%용액)
SS 5-6 초	11.0	42,000	1.47	5-6.5초(12.2%용액)
AS 1/2 초	11.5	—	—	5-6.5초(12.7%용액)

(1) 니트로셀룰로오스에 관한 RS, SS 및 AS형 명칭은 특히 Hercules Incorporated가 시판중인 니트로셀룰로오스 등급에 Hercules Incorporated가 사용하고 있는 표시이다.

"RS"형 니트로셀룰로오스는 아세트산 에틸 및 부틸과 같은 에스테르와 케톤 및 글리콜 에테르 중에서 니트로셀룰로오스의 용해성을 표시한다.

"SS"형 니트로셀룰로오스는 알코올과 톨루엔의 혼합물에서의 니트로셀룰로오스의 용해성을 표시한다.

"AS"형 니트로셀룰로오스는 탄화수소보다는 알코올을 희석제로서 사용할 때에 바람직한 것이다.

1955년에 Hercules Powder Company가 발행한 "Nitrocellulose, Properties and Uses"중 특히 제8-12

페이지를 참조바람.

(2) 고유점도치로부터 계산된 분자량

1953년 11월 발행 Industrial and Engineering Chemistry 제2491 내지 2492페이지의 C.H. Lindsley 및 M.B. Frank의 논문 "Intrinsic Viscosity of Nitrocellulose"를 참조바람.

(3) 아세톤 용매를 사용하여 측정한 고유점도.

(4) 용액점도는 용매로서 20중량%의 아세트산 에틸, 25중량%의 변성 에틸알코올과 55중량%의 톨루엔으로 구성되는 혼합물을 사용하여 폴링 볼 메소드(Falling Ball Method)에 따라 측정하였다.

본 발명의 신규 개량 우레탄 결합제 조성물에 사용될 수 있는 다가 기능 이소시아네이트는 3개 이상의 NCO기능기를 갖는다. 특히 3개 이상의 기능기를 갖는 이소시아네이트로 적당한 것으로는 Baychem Corporation의 상표 DESMODUR, N-100으로 시판되고 있는 이소시아네이트와 같은 지방족 이소시아네이트를 들 수 있다. 3개 이상의 NCO 기능기를 갖는 방향족 이소시아네이트는 혼합물중의 디이소시아네이트 분자를 제거한 폴리에틸렌폴리페닐 이소시아네이트의 고분자량 분획으로서 이용할 수 있다. 이같은 물질은 Upjohn Company가 PARI 라는 상품명으로 시판하고 있다.

본 발명의 우레탄 결합제 조성물 조제하는데 있어서 유효 우레탄 화학이론량은 약 1.0미만으로 해서 는 아니된다. 이소시아네이트와의 반응 가능한 추진약 조성물내의 각종 성분을 감안한 상태에서 이와같은 화학이론량을 얻기 위해서는 통상 이소시아네이트량을 기준으로한 화학이론량을 높게 책정해서 결합제 조성물을 조제할 필요가 있다.

따라서, 본 발명의 추진약 조성물에서는 폴리에스테르디올과 니트로셀룰로오스의 결합 히드록실 기능기에 대한 이소시아네이트기능기의 비율이 약 1/1 내지 약 1.5/1로 된다.

본 발명의 우레탄 결합제를 사용하여 교차결합 이중기체 추진약을 제조하는데는에너지 풍부한 가소제/결합제의 프리믹스(Premix)제조법에 준하며, 이때 가소제/결합제의 중량비는 탄도특성을 고려해서 결정하는데 통상은 약 4.5/1미만 또 보다 바람직하게는 약 2/1 내지 3.5/1범위이다.

이 프리믹스는 추진제 혼합통에 장입해서 소정의 온도로 가열한후, 고체성분을 첨가한다. 최종적으로 이소시아네이트 경화제를 촉매와 함께 첨가하고 또, 이 추진약을 성분들이 균등히 분산되도록 혼합한다.

본 발명의 개량 우레탄고무 결합제와 이들의 우레탄 고무결합제로 제조한 교차결합 이중기체 추진제 조성물을 보다 상세히 설명하는 실시예들을 다음에 기재한다.

[실시예 1.]

본 발명의 우레탄 결합제 시스템을 이용하는 추진제 조성물을 다음 방법으로 제조하였다.

아디프/오르토-프탈산 기능기(몰비 70/30)를 갖는 니트로셀룰로오스, 적합한 안정제 및 만단에 히드록 시기를 갖는 폴리에스테르디올을 니트로글리세린(가소제)에 용해시킨 균질의 유액레키를 제조한다.

폴리에스테르디올은 상표명 RUCOFLEX S-1019-35로 Hooker Chemical Corp.에 의해 시판되는 공칭분자량 3,200, 용점 범위 40-50℃, 히드록시기능이 2이고, 점도 범위 60℃에서 6,000 내지 11,000cps (센티포이즈)인 왁스상 고체 폴리에스테르이다.

이 레키를 무수질소와 함께 살포시켜서 수분과 기타 휘발분을 제거한다.

이 조작은 폴리에스테르디올을 예비용융 시키면서 다소 승온시킨 온도(약 50℃까지)에서 진행한다.

이이 다가 기능기 이소시아네이트와 미립고체연료와 산화제를 첨가하고 또 래커에 혼합시켜서 주조용 슬러리를 수득한다, 이 조작은 다소 승온된 온도(약 60℃까지)에서 실시한다. 이 조작은 다소 승온된 온도(약 60℃까지)에서 실시한다. 최종적으로 우레탄 촉매를 슬러리에 첨가 혼합하고 또 이이 수득된 혼합물을 적합한 주형에 주입하고 다소 승온시킨 온도(약 60℃까지로 작동되는 오븐안에 넣고 약 7일간 경화시킨다.

전술한 방법에 따라서, 공칭 분자량 3,200과 히드록시 기능기 2를 가진 디에틸렌글리콜과 아디피산에 부착된 액상의 중점도 폴리에스테르디올(상표명 RUCOFLEX S-1011-35로 Hooker Chemical Corp.가 시판하고 있는 폴리에틸렌 글리콜아디페이트)로 부터 제조한 우레탄 고무결합제를 사용하여 비교용 추진제 조성물(선행기술의)을 제조하였다.

이들 추진제의 제제조성물은 다음과 같다.

성분	비교용추진제 (중량%)	실시예 1의 추진제 (중량%)	성분	비교용추진제 (중량%)	실시예 1의 추진제 (중량%)
니트로글리세린	18	18	폴리이소시아네이트 ^(*)	1	1
폴리에스테르디올	6	6	고체추진제	75	75
니트로셀룰로오스 (RS 5-6호)	0.2	0.2			

(a) DESMODUR, N-100 ; 4-4.5의 NCO기능기

이들의 추진제는 각각 JANAF인장 시험 시편으로 성형하고 또 이 시편을 7일간 49℃에서 경화시켰다.

1/4인치 JANAF 인장시험시편을 이 경화시킨 추진제 시편으로 부터 절단하였다.

다음에 이 시편을 50% 상대습도, 25°C에서 7일간 예비조정하고, 이어 여러겹의 알루미늄 박층으로 포장 하였다. 이와같이 포장한 몇개의 시편을 2인치/분의 0시간 단일축 인장(zero-time uniaxial tensile)측정을 하였다. 나머지 시편은 60°C에서 상대습도 50%를 형성하는 농도의 글리세롤-물 혼합 물을 함유하는 알루미늄 건조기에 장입한다(ASTM E 104-51).

최초 2주에 1회 다음은 1개월에 1회 간격으로 시편을 꺼내서 실온의 CaSO₄ 함유 건조기내에서 10일간 보관 하였다. 이어 이들 시편을 꺼내서 단일축인장을 측정하였다(표본들을 시험하기 전에 시편은 24°C, 45%의 상대습도에서 조정하였다).

다음의 제 2표는 60°C, 50%상대습도에서 에이징을 행한 비교용 추진제와 본 발명 추진제의 2인치/분 단일축인장 측정의 결과를 비교한 것이다.

[제 2표]

기계적 성질 에이징 데이터

비교용 추진제

에이징간격(주)	인장강도 psi	영률 psi	에이징간격(주)	인장강도 psi	영률 psi
초기	68.4	404	8	50.6	220
2.6	61.9	315	21.7	20.0	49
4	57.1	272	에이징의 1차 속도 정수/주	-0.058	-0.096
6	59.6	197			

실시에 1의 추진제

이징간격(주)	인장강도 psi	영률 psi	에이징간격(주)	인장강도 psi	영률 psi
초기	63.4	256	8	57.6	234
2	63.3	214	12	56.3	192
4	58.9	222	에이징의 1차 속도 정수/주	-0.0037	-0.016
6	63.9	232			

또한 상대습도 10, 25, 50 및 65%, 온도 70°, 60°, 49° 및 40°C에서 에이징한 시편에 대해서도 인장강도를 측정하고, 그 데이터(일차 변형 에이징속도)를 엑스트로폴레이트(extroplated)하여 상대습도 50% 온도 26.8°C(80°F) 및 32.2°C(90°F)에서 최고변형 20%손실이 확인되는 시간(유효사용수명)을 측정하였다.

비교용 추진제와 본 실시예 추진제의 사용수명시간을 제 3표에 수록한다.

[제 3표]

유효수명대비

추진제	평균 활성화 에너지	수명, 년	
		26.7°C에서	32.2°C에서
비교용	26.9	27	14
실시예 1	22.2	187	93

[실시예 2.]

니트로셀룰로오스와 헥산니올 및 아디프산/오르토-프탈산(몰비 50/50)을 기재로한 히드록시 말단의 폴리에스테르디올과 폴리이소시아네이트 교차 결합제로 부터 제조한 우레탄 결합제를 이용하여 실시예 1의 조작을 반복하였다.

이 실시예에서 사용한 폴리에스테르디올은 상표명 RUCOFLEX 로 Hooker Chemical Corp.에 의해 시판되고 있는 유연한 왁스상의 고체 폴리에스테르로서 공칭 분자량 2,000용점 범위 30내지 40°C, 히드록시 기능기 2, 또 60°C에서의 점도 4,000-6,500cps.(센티포이즈)를 갖는다. 또한 실시예 1의 비교용으로 사용한 폴리에스테르디올을 사용하고 동일한 방법에 따라 비교용추진제 조성물을 제조하였다.

이들 추진제의 제제조성물은 다음과 같다.

성분	비교용 추진제 (중량 %)	실시에 2의 추진제 (중량 %)	성분	비교용 추진제 (중량 %)	실시에 2의 추진제 (중량 %)
니트로글리세린	20	19.5	폴리아소시아에이트 ^(*)	1.2	1.5
폴리에스테르디올	6.5	6.5	고체추진제	70	70
니트로셀룰로오스 (RS 5-6조)	0.2	0.2			

(a) DESMODUR, N100 ; 4-4.5의 NCO기능기

이들 추진제를 각각 JANAF인장 시험시편으로 성형하고 또 7일간 49℃에서 경화시켰다.

이 경화한 추진제 시편을 절단해서 1/4인치 JANAF인장 시편을 제조한다. 이들 시편 몇개를 상온에서 CaSO₄포함 건조기에 10일간 보관후 꺼내서 2인치/분 영시간 단일축인장 강도를 측정하였다.

나머지 시편은 60℃에서 50%의 상대습도를 형성하는 농도의 글리세롤-물 혼합물을 포함한 알루미늄 제 건조기 내에 넣었다.

격월로 시편을 꺼내서 상온에서 10일간 CaSO₄포함 건조기내에 보관한 후 단일축 인장을 측정하였다.

다음의 제 4표는 비.용 추진제와 본 실시예 추진제의 2인치/분의 단일축인장강도 측정결과를 비교한 것이다.

[제 4표]

기계적성질 에이징 데이터

비교용 추진제

에이징간격, 주	인장강도 psi	영율 psi	에이징간격, 주	인장강도 psi	영율 psi
초기	106	546	12	50	97
4	88	286	16	28	54
8	68	167	에이징의 1차 속도정수/주	-0.0806	-0.0143

실시에 2의 추진제					
에이징간격, 주	인장강도 psi	영율 psi	에이징간격, 주	인장강도 psi	영율 psi
초기	97	590	16	91	588
4	93	470	21.5	91	497
8	90	462	에이징의 1차 속도정수/주	-0.0023	-0.0019
12	87	413			

본 발명의 개량 교차결합 결합제는 종래의 교차결합 추진제를 능가하는 개량된 기계적성질과 신뢰성 및 안전성을 갖는 교차결합 단일 및 이중기제 추진제를 제공하게 된다. 특히 본 발명 개량교차결합 결합제는 고체 추진제농도가 높은 즉, 약 70% 또는 그 이상인 이중기제 추진제 조성물에 유효한 교차결합 단일 및 이중기제 추진제를 제공하게 된다. 이와같은 추진제중에 결합제 시스템은 통상 교차결합 이중기제 추진제 조성물의 약 4내지 약 10중량%, 바람직하게는 5 내지 7중량%를 구성한다.

교차결합 이중 기제 추진제에 가장 흔히 사용되는 에너지성 가소제는 니트로글리세린이다. 이용될 수 있는 기타 에너지성 가소제에는 디에틸렌글리콜 디너트레이트, 트리에틸렌글리콜 디너트레이트, 그리고 부탄트리올 트리너트레이트와 같은 액체 니트로에스테르·비스(디너트로피로필)-아세탈비스(디너트로프로필)포름알 및 그 유사물이 포함된다.

이같은 에너지 가소제들은 일반적으로 추진제의 중량을 기준으로 약 15% 내지 약 25중량%량으로 사용된다.

에너지성 가소제류는 2-니트로디페닐아민, N-메틸 p-니트로아닐린 또는 이들 혼합물과 혼합시켜 안정화 시킬 수 있다.

또한 본 발명 교차결합 추진제 조성물은 보통 추진제의 중량을 기준으로 45 내지 55중량%량의 고체 산화제를 함유한다. 본 발명의 교차결합 이중기제 추진제에 사용되는 대표적인 산화제에는 암모늄 퍼클로레이트 및 나트륨퍼클로레이트와 같은 무기산화제류·와 사이클로 데트라메틸렌 테라니트로아민(HMX)과 사이클로 트리메틸렌 트리니트로아민(RDX)같은 유기산화제류·와 이들 유기 및 무기산화제류의 혼합물이 포함된다.

본 발명 교차결합 이중기제 추진제는 복합변조 이중기제 추진제 조성물에 보통 사용되는 각종 연료,

탄도 변형제, 안정제 및 그 유사체를 함유할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

교차결합 단일 또는 이중기제 추진약 조성물용 결합제 성분으로 사용되며, 또 니트로셀룰로오스, 저분자량 폴리에스테르디올 및 적어도 3개의 NCO기능기를 갖는 다가기능기 이소시아네이트의 반응생성물로 형성된 우레탄 고무로 구성되는 교차결합 결합제에 있어서 그 폴리에스테르디올을 5개 내지 9개 탄소원자를 갖는 지방족디올과 10내지 90몰%가 프탈산 기능기를 갖고 또, 90내지 10몰%가 5개 내지 9개의 탄소원자를 갖는 1종 이상의 지방족 디카르복시산으로 부터 제조함을 특징으로 하는 교차결합 결합제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 지방족 디카르복시산이 아디프산인 교차결합 결합제.

청구항 3

제 2항에 있어서, 지방족 디올이 헥산디올인 교차결합 결합제.

청구항 4

제 3항에 있어서, 프탈산이 오르토-프탈산인 교차결합 결합제.

청구항 5

제 3항에 있어서, 오르토-프탈산이 30내지 50몰%의 디카르복시산 기능기를 갖는 교차결합 결합제.

청구항 6

에네르기성 액체 니트로에스테르가소제, 유기 및 무기산화제, 연료, 와 니트로셀룰로오스, 저분자량 폴리에스테르디올 및 적어도 3개의 NCO기능기를 갖는 다가기능기 이소시아네이트의 반응생성물로 형성된 우레탄고무로 구성되는 교차결합 결합제로 제조된 교차결합 이중기제 추진약 조성물에 있어서, 그 폴리에스테르디올을 5개 내지 9개 탄소원자를 갖는 지방족 디올과 10내지 90몰%가 프탈산 기능기를 갖고 또 90내지 10몰%가 5개 내지 9개의 탄소원자를 갖는 1종이상의 지방족 디카르복시산 기능기를 갖는 디카르복시산으로 부터 제조함을 특징으로 하는 교차결합 이중기제 추진약 조성물.