



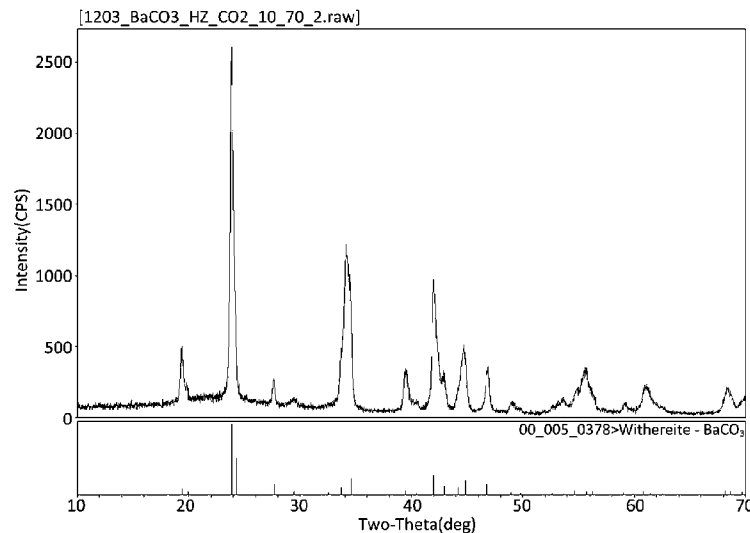
- (51) 국제특허분류:
C07C 281/02 (2006.01) *B01J 16/00* (2006.01)
B01J 10/00 (2006.01) *B01D 11/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/007573
- (22) 국제출원일: 2011년 10월 12일 (12.10.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0135935 2010년 12월 27일 (27.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **서강대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY CO-OPERATION FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY)** [KR/KR]; 서울 마포구 신수동 1 서강대학교, 121-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **허남희 (HUR, Nam Hwi)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 방배동 802-10 방배렉슬 302호, 137-060 Seoul (KR). **이병노 (LEE, Byeong No)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 보라동 570 현대모닝사이드 1차 아파트 301동 1604호, 446-904 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **한라특허법인 (HALLA PATENT&LAW FIRM)**; 서울시 강남구 도곡동 949-3 캠프양재타워 9층, 135-270 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SOLID POWDER DERIVED FROM CARBAZIC ACID

(54) 발명의 명칭 : 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing solid powder derived from carbazic acid, which involves inducing a reaction of a liquid hydrazine derivative with carbon dioxide at a high pressure of about 0.5 MPa to about 100 MPa. During the reaction, the pressure may range from about 0.5 MPa to about 100 MPa. Although the reaction of the carbon dioxide with the liquid hydrazine derivative occurs when the pressure is adjusted to below about 0.5 MPa, sticky deposits having a gel form may be gradually generated as deposits having a powder form are not generated.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 액상의 히드라진 유도체 및 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa 의 고압조건에서 반응시키는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 반응에서의 압력은 0.5 ~ 100 MPa 인 것이 바람직한데, 압력을 0.5 MPa 미만으로 조절할 시, 이산화탄소와 액상의 히드라진 유도체와의 반응이 발생은 하지만, 겔(gel) 형태의 끈적끈적한 침전물이 서서히 생기며, 분말로는 생성되지 아니하기 때문이다.

명세서

발명의 명칭: 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법 기술분야

[0001] 본 발명은 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는 점, 끓는 점, 밀도를 갖는다. 히드라진은 고분자에 기공을 만드는 기공 형성제(forming agent), 농약이나 의약을 만드는데 필요한 유도체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 그리고 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 히드라진은 아주 유독하고 반응성이 뛰어나서 무수 히드라진(anhydrous hydrazine)보다는 일반적으로 물에 녹힌 수용액 상태로 보관해서 사용한다. 그럼에도, 불구하고 액체 히드라진은 누출이나 기화로 인한 화재 발생 및 주변 금속이나 물질과의 급격한 반응으로 오염을 야기할 수 있기 때문에 그 응용에 많은 제한이 따른다.

[0004] 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방법으로 고체 히드라진 염(hydrazinium salt)을 만들어서 히드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었다. 히드라진 염은 액체 히드라진에 황산이나 염산과 같은 산을 첨가해서 쉽게 만들 수 있다. 일례로 황산 용액을 액체 히드라진에 넣으면 침전이 곧 생기면서 히드라지늄 황화물(hydrazinium sulfate)로 변환된다. 이러한 고체 히드라진 유도체들은 상온에서 안정한 고체의 형태를 갖고 있고 용액에서 다른 화합물과 반응할 때는 액체 히드라진과 유사한 특성을 가질 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이들 히드라진 염들은 반응 시 용매가 필요하기 때문에 반응 후 용매 분리를 위한 추가 공정이 필요하고, 또한 잔류 음이온으로 인해 원하지 않는 불순물이 형성되는 단점이 있다. 또한, 히드라진 염들은 용액에서 히드라지늄 양이온(hydrazinium cation)으로 존재하기 때문에 반응성이나 수소를 발생할 수 있는 분해 능력이 히드라진에 비해서 현저하게 떨어진다. 이러한 단점들로 인해서 상온 상압에서 매우 안정한 고체 히드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용 연구가 매우 제한적으로 이루어지고 있다.

[0005] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 미국 특허 제3,551,226호 그리고 제2,878,103호에 기재된 바와 같이, 난연성 기체인 이산화탄소를 이용해서 고체 히드라진을 제조하였다. 이 방법은 이산화탄소를 상압에서 차가운 히드라진 용액에 불어 넣어주면서 제조하였는데, 15시간 이상 기체를 불어 주게 되면 서서히 이산화탄소와 히드라진이 혼합된 끈적끈적한 침전물이 생성된다. 그런데 이 생성물은 고체 내에 수분을 포함하고 있으며 주로 카르바즈

산(Carbazic acid, $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)과 히드라지늄 카바제이트(hydrazinium carbazate, $\text{N}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 구성되어 있어 히드라진과 이산화탄소의 비율이 일정하지 않다. 또한 매우 끈적끈적한 고체여서 일반적인 건조 방식을 통해서는 분말 형태의 순수한 고체 히드라진으로 분리하는 것이 매우 어려운 문제가 있었다.

[0006]

발명의 요약

기술적 과제

[0007] 상기 상온 상압에서 액체인 히드라진과 고체 히드라진염 물질들이 가지고 있는 이러한 단점들을 해결하기 위해서 본 발명자들은 무수 히드라진과 같은 뛰어난 반응성을 갖으면서도, 상온 상압에서 안정한 고체 상태로 존재하며, 용매 없이도 사용이 용이한 장점을 가진 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 개발하였다. 즉 본 발명은 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

[0008]

과제 해결 수단

[0009] 본 발명은 상온 상압에서 액체인 히드라진과 지금까지 개발된 고체 히드라진염이 가지고 있는 상기 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 고압 이산화탄소를 도입시켜서 액체 히드라진 유도체와 이산화탄소와의 반응을 통해서 카르바즈 산 유도체 분말을 제조하는데 그 기술적 과제가 있다. 이산화탄소를 고압에서 사용함으로써 물이 없고 부산물이 없는 순수한 카르바즈 산 유도체 분말을 제조하는 기술을 제공한다. 상기 고압이란 0.5 ~ 100 MPa를 의미한다.

[0010]

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 고체 카르바즈 산 유도체 분말 제조 방법은 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa의 고압에서 사용함으로써, 이산화탄소와 히드라진 유도체가 빠르게 반응해서 고체 카르바즈 산 유도체로 쉽게 전환되어, 고체화에 필요한 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있고, 또한 액체 히드라진 유도체에 함유되어 있는 물의 잔류를 최소화할 수 있어서 물과 부산물 생성이 거의 없는 순수한 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제조할 수 있게 된다. 이 같은 고체 카르바즈 산 유도체 분말에 관한 제조 방법은 기존에는 공개되지 않은 기술로서, 획기적인 기술이다.

[0012] 본 발명을 통해서 개발한 고체 카르바즈 산 유도체 분말은 액체 히드라진에 비해 1) 상온에서 안정한 고체 상태로 있기 때문에 보관 및 사용이 간편하고 위험하지 않으며, 2) 반응 시 쉽게 히드라진과 이산화탄소로 분해되어 무수 히드라진과 같은 뛰어난 반응성을 가지며, 3) 용매가 없는 환경에서도 사용이 가능하고, 4) 물을 포함하지 않고 있기 때문에 무수 환경에서 사용할 수 있고, 5) 수소를 생성할 수 있는 고체 연료로도 사용할 수 있는 장점을 제공한다.

[0013]

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 시험에 1에서 분해 생성물의 엑스선회절분석(XRD) 결과이다.

[0015] 도 2는 시험에 2에서 분해 생성물의 가스크로마토그래피/질량분석(GC/MS) 결과이다.

[0016]

[0017]

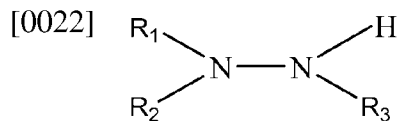
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0018] 본 발명은 액상의 히드라진 유도체 및 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa의 고압조건에서 반응시키는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

[0019] 상기 반응에서의 압력은 0.5 ~ 100 MPa 인 것이 바람직한데, 압력을 0.5 MPa 미만으로 조절할 시, 이산화탄소와 액상의 히드라진 유도체와의 반응이 발생은 하지만, 겔(gel) 형태의 끈적끈적한 침전물이 서서히 생기며, 분말로는 생성되지 아니한다. 이 침전물은 알코올로 여러 번 세척하고 진공에서 건조해도 끈적끈적한 성질이 그대로 남아있게 된다. 이 수분을 포함하고 있는 고체 생성물은 카르바즈 산(carbazic acid)과 히드라지늄 카바제이트(hydrazinium carbazate)로 구성된 혼합물이다. 더욱 바람직하게 상기 고압조건은 1 ~ 50 MPa가 될 수 있다.

[0020] 상기 히드라진 유도체는 하기 화학식 1과 같이 표시될 수 있다.

[0021] [화학식 1]

[0023] 단 상기 화학식 1에서 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로 알킬기, 페닐기, 니트로페닐기 또는 아릴기이다.[0024] 상기 고압조건에서의 반응은 무용매 조건 하에서 또는 물, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 알콜, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 에테르 또는 이들의 혼합 용매 하에서 이루어질 수 있다. 특히 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 알콜 용매 하에서 반응이 이루어질 시 보다 고순도의 카르바즈 산 유도체의 수득이 가능하다.[0025] 상기 고압조건의 반응에서 온도는 $-10 \sim 500^\circ\text{C}$ 로 조절될 수 있다. -10°C 미만의 온도에서는 반응이 원활히 이루어지지 않는 문제가 생길 수 있으며, 500°C 를 초과하더라도 큰 반응속도의 향상은 이룰 수 없기 때문이다. 더욱 바람직하게는 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 가 될 수 있다.

[0026] 상기 화학식 1로 표시되는 히드라진 유도체는 무수(anhydrous) 히드라진 유도체 이거나 또는 이의 수화물일 수 있다.

[0027] 상기 화학식 1로 표시되는 히드라진 유도체는 이산화탄소와의 반응으로

인하여, 상기 카르바즈 산 유도체를 생성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 아니하나, 히드라진(N_2H_4), 모노-메틸 히드라진($CH_3N_2H_3$), 디메틸 히드라진($(CH_3)_2N_2H_2$), 페닐히드라진($C_6H_5N_2H_3$) 또는 2,4-디-니트로-페닐 히드라진($C_6H_3(NO_2)_2N_2H_3$)을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 히드라진 유도체 수화물의 수분 함량은 1 ~ 99 중량% 이 될 수 있다. 더욱 바람직하게는 30 ~ 90 중량%가 될 수 있다.

[0029] 상기 이산화탄소는 기상, 액상의 이산화탄소뿐 아니라 초임계 상태의 이산화탄소 또는 고상의 드라이아이스도 사용이 가능하다.

[0030] 상기 고압조건에서의 반응 후에 압력을 0.01 ~ 0.1 MPa 수준으로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가할 수 있다.

[0031] 상기와 같은 방법으로 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제조하더라도 잔류 분말에 물 등의 성분이 잔존할 수 있는데, 이는 물과 혼합 가능한 용매로 세척함으로써 제거 가능하다. 예를 들면 알콜류, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 에테르류(ethers), 디메틸포름아마이드류(DMFs) 등의 용매를 각각 이용하거나, 이들을 혼합하여 세척함으로써 제거 가능하다. 즉, 상기 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 정제과정으로서, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 에테르류(ethers), 디메틸포름아마이드류(DMFs) 또는 이들의 혼합액으로 세척하는 단계를 추가로 포함시킬 수 있다.

[0032]

[0033] 위와 같이, 액체 히드라진 유도체를 이산화탄소와 고압에서 반응시켜 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제조할 수 있고, 이 분말은 히드라진과 이산화탄소가 1:1로 반응해서 생성된 카르바즈 산(carbamic acid) 형태의 구조를 가진다. 특히, 화학식 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 로 표시되는 히드라진 수화물을 히드라진 유도체로 사용할 경우에는 생성물이 카르바즈 산 구조를 가지는 화합물이며, 화학식으로는 $HCO_2N_2H_3$ 로 표시될 수 있다.

[0034]

[0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.

[0036]

[0037] 실시예 1 : 초임계 이산화탄소를 이용한 고체 카르바즈 산분말의 제조

[0038] 수분 함량이 약 36 중량%인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 3 mL를 반응기에 넣고 이산화탄소의 압력과 반응기의 온도를 조정해서 고체 카르바즈 산 분말($HCO_2N_2H_3$)을 제조하였다. 이산화탄소의 압력이 7.4 MPa 이상이고 온도는 32 °C 이상인 초임계 상태에서 반응하였다. 온도는 고압 반응기를 oil bath에 넣고 조절하였으며 5시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 제거하고 남은 고체를 20 mL의 메탄올로 5회 세척하고, 진공에서

3시간 건조시켜서 고체 카르바즈 산 분말을 얻었다.

- [0039] 건조된 고체 카르바즈 산 분말을 물에 넣으면 기체를 발생하면서 녹는다. 발생한 기체는 barium hydroxide($\text{Ba}(\text{OH})_2$)와 쉽게 반응해서 barium carbonate(BaCO_3)를 형성하고, 남은 용액의 성분을 질량 분석기를 통해서 분석한 결과 용액 속에 히드라진만 존재함을 확인하였다. 이 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화학식으로는 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 표현되는 화합물이다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 98% 이상이었다.
- [0040] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과
- [0041] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.75), H(5.30, 5.31), N(36.84, 36.90)
- [0042] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15
- [0043] 실시예 2 : 드라이아이스(Dry ice)를 이용한 고체 카르바즈 산분말의 제조
- [0044] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 고체 이산화탄소인 드라이아이스를 이산화탄소의 공급원으로 해서 반응을 완결하였다. 수분함량이 약 36 중량%인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 3 mL를 반응기에 넣고 드라이아이스 약 15 g 을 채운 후에 약 100 °C의 온도로 맞추어진 oil bath에 넣고 반응하였다. 이 때 압력은 10 ~ 12 MPa 정도 였으며, 이 조건에서 약 12시간 반응하였다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 제거하고 남아있는 소량의 물을 메탄올로 세척하고, 진공에서 건조시켜서 카르바즈 산 분말을 얻었다.
- [0045] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화학식으로는 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 표현되는 상기 실시예 1에서 얻어진 것과 동일한 화합물이다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 98% 이상이었다.
- [0046] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과
- [0047] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.73), H(5.30, 5.32), N(36.84, 36.92)
- [0048] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15
- [0049]
- [0050] 실시예 3 : 이산화탄소 기체를 이용한 고체 카르바즈 산분말의 제조
- [0051] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 기체 이산화탄소를 투입하였으며, 약 10 MPa 의 압력과 약 100 °C의 온도에서 고체 카르바즈 산 분말을 제조하였다.
- [0052] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화학식으로는 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 표현되는 상기 실시예 1에서 얻어진 것과 동일한 화합물이다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 96% 이상이었다.
- [0053] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과
- [0054] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.69), H(5.30, 5.36), N(36.84, 37.02)
- [0055] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15
- [0056]
- [0057] 실시예 4 : 물을 용매로 사용한 고체 카르바즈 산분말의 제조
- [0058] 수분 함량이 약 36 중량%인 히드라진 하이드레이트 (hydrazine hydrate) 0.5 mL 와 증류수 2 mL 를 혼합하여 반응기에 넣고 이산화탄소의 압력과 반응기의

온도를 조정해서 고체 카르바즈 산 분말을 제조하였다. 약 10 MPa 의 압력과 약 100 °C의 온도에서 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제조하였다.

[0059] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화학식으로는 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 표현되는 상기 실시예 1에서 얻어진 것과 거의 동일한 화합물이다.

사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 98% 이상이다.

[0060] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0061] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.71), H(5.30, 5.34), N(36.84, 36.59).

[0062] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15

[0063]

[0064] 실시예 5 : 메탄올을 용매로 사용한 고체 카르바즈 산분말 제조

[0065] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, hydrazine hydrate 3 mL와 메탄올 10 mL를 반응기에 같이 넣고 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 제조하였다.

[0066] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화학식으로는 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)로 표현되는 상기 실시예 1에서 얻어진 것과 동일한 화합물이다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 98%였다.

[0067] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0068] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.81), H(5.30, 5.33), N(36.84, 36.61).

[0069] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15

[0070]

[0071] 실시예 6 : 에탄올을 용매로 사용한 고체 카르바즈 산분말 제조

[0072] 상기 실시예 6과 같은 방법으로 고체 카르바즈 산 분말을 제조하되, 메탄올 대신 에탄올 10 mL를 사용하여 해서 공정을 수행하였다.

[0073] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 수율은 98%였다.

[0074] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0075] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.84), H(5.30, 5.33), N(36.82, 35.91).

[0076] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15

[0077]

[0078] 실시예 7 : 초임계 이산화탄소를 이용한 고체 페닐 카르바즈 산 유도체 분말

[0079] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 고체 카르바즈 산 분말을 제조하되, hydrazine hydrate 대신에 phenyl hydrazine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$)을 히드라진 유도체로 사용해서 공정을 수행하였다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 제거하고 남은 고체를 20 mL의 메탄올로 5회 세척하고, 진공에서 3시간 건조시켜서 고체 페닐 카르바즈 산 유도체 분말을 얻었다.

[0080] 건조된 고체 페닐 카르바즈 산 유도체 분말을 CDCl_3 에 녹인 용액의 성분을 ^1H NMR을 통해서 분석한 결과 용액 속에는 이산화탄소와 phenyl hydrazine만 존재함을 확인하였다. 사용한 phenyl hydrazine을 기준으로 얻은 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ 의 수율은 99%이었다.

[0081] 생성물인 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

- [0082] 원소(계산치, 실험치): C(55.25, 55.18), H(5.30, 5.23), N(18.42, 18.31).
- [0083] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C) δ = 7.25 (m, 2 H, phenyl), 6.83 (m, 3 H, phenyl), 5.21 (br s, 1H, -NH), 3.58 (br s, 2H, NH_2)
- [0084]
- [0085] **비교예 1 : 상압에서의 이산화탄소를 이용한 카르바즈산고체 제조**
- [0086] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 압력과 온도의 조건을 조절하였고 고압 반응기 대신에 둥근 플라스크를 사용하였다. 히드라진의 함량비가 64 중량% 정도인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 3 mL를, 얼음 용기에 담겨진 차가운 둥근 플라스크에 넣고 상압(약 0.1 MPa)의 이산화탄소를 용액 속으로 불어 넣어 주었다. 약 8시간이 지나면서 투명했던 용액 안에서 조금씩 젤이 형성되었고, 용액에 10시간 이상 더 이산화탄소를 불어주면 흰색의 끈적끈적한 고체가 생성된다. 이 고체를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올로 세척하고, 젤 형태의 고체를 진공에서 건조시켰다. 건조한 후에도 약간 끈적끈적한 상태의 히드라진을 얻었다.
- [0087] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 수율은 85% 정도이다. 원소 분석 결과가 실시예 1과 동일한 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 의 조성에 맞지 않고 원소의 비율이 일정하지 않은 점으로 미루어 이 생성물은 고체 내에 수분이 포함되어 있으며 carbazic acid ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)외에도 $\text{NH}_2\text{NH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_2\text{NH}_3$ 등 다른 물질이 섞여 있는 것으로 추정된다.
- [0088] 생성물인 $\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과
- [0089] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 13.83), H(5.30, 6.56), N(36.84, 39.72).
- [0090] 질량 분석 MS(EI+) m/z = 32[M]⁺, 31, 29, 17, 15
- [0091]
- [0092] **시험예 1 : 고체 카르바즈 산분말의 분해 생성물 XRD(X-ray diffraction) 패턴 조사**
- [0093] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 고체 분말 0.038 g (0.5 mmol)을 100 mL의 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 용액에 넣고 곧바로 밀봉하였다. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 수용액은 0.1575g (0.5 mmol)의 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 100 mL의 물에 녹여서 준비하였다. 이 혼합 용액을 50 °C에서 10 시간 교반한 후 용액을 감압 하에서 20 mL로 농축하였다. 형성된 흰색 침전물을 여과기로 여과하고, 메탄올 용액 20 mL를 사용하여 수분을 제거하였다. 이 과정을 3회 반복하여 0.095g(0.48 mmol)의 흰색 침전물을 얻었으며, XRD로 분석한 결과 이 침전 물질이 BaCO_3 임을 확인하였다. 사용한 고체 카르바즈 산 유도체 분말을 기준으로 얻은 생성물의 수율은 96%이다. 이는 도 1의 XRD 데이터에서도 확인 가능하다. 실시예 2 ~ 7 및 비교예 1에서 제조한 고체 카르바즈 산 유도체 분말도 상기 방식과 같이 수율을 측정하였다. 그 결과는 실시예 2 ~ 7 및 비교예 1에 각각 나타내었다.
- [0094]
- [0095] **시험예 2 : 고체 카르바즈 산분말의 분해 생성물 GC/MS 조사**

[0096] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 고체 카르바즈 산 분말 0.5 g을 25 mL 둥근 플라스크에 넣고 증류수 5 mL를 가하였다. 흰색 분말은 기포를 발생하면서 서서히 녹아 투명한 용액이 되었으며, 이 용액을 GC/MS로 분석 한 결과 모두 히드라진(H_2NNH_2)으로 변환되었음을 확인하였다. 이는 도 2의 GC/MS 데이터에서도 확인이 가능하다. 실시예 2 ~ 7 및 비교예 1에서 제조한 고체 카르바즈 산 유도체 분말도 상기 방식과 같이 측정하였다. 그 결과는 실시예 2 ~ 7 및 비교예 1에 각각 나타내었다.

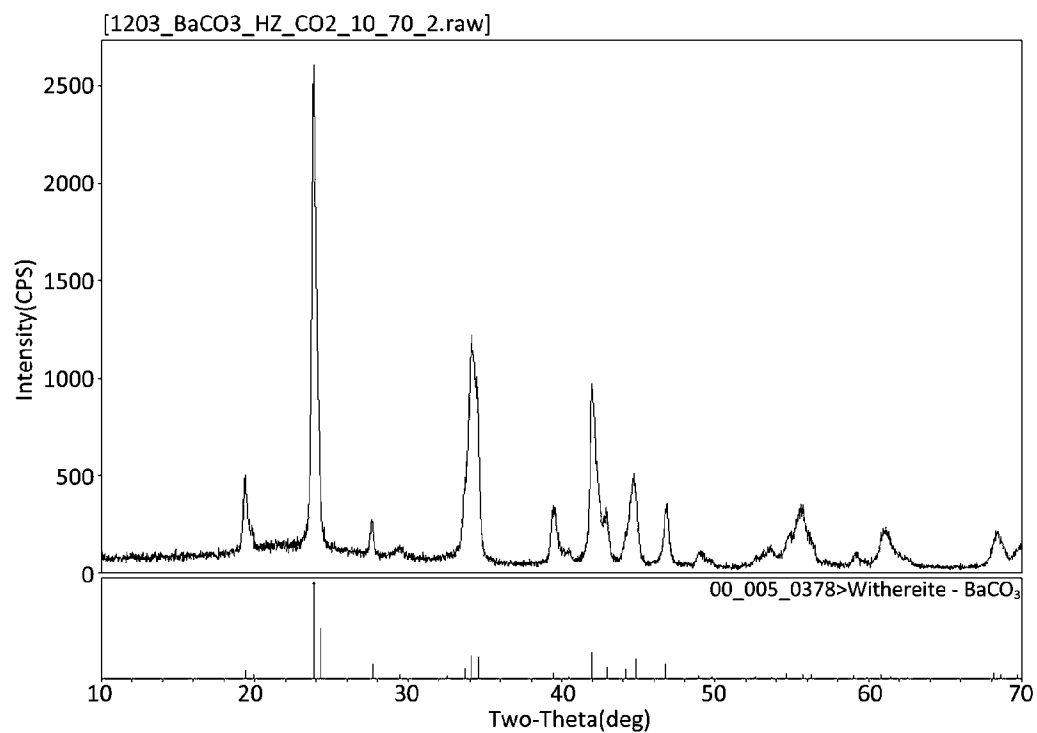
[0097]

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 액상의 히드라진 유도체 및 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa의 고압조건에서 반응시키는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [화학식 1]
- $$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{H} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{N} \text{---} \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \text{R}_3 \end{array}$$
- 단 상기 화학식 1에서 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로 알킬기, 페닐기, 니트로페닐기 또는 아릴기 이다.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 고압조건에서의 반응은 무용매 조건 하에서 또는 물, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 알콜, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 에테르, 또는 이들의 혼합 용매 하에서 이루어지는 것임을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 고압조건은 1 ~ 50 MPa인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 반응에서의 온도는 -10 ~ 500 °C인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 히드라진 유도체는 무수(anhydrous) 히드라진 유도체 이거나 또는 이의 수화물인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 히드라진 유도체는 히드라진, 모노-메틸 히드라진, 디메틸 히드라진, 페닐히드라진 또는 니트로-페닐 히드라진 또는 이들의 유도체들인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서, 상기 히드라진 유도체 수화물의 수분 함량은 1 ~ 99 중량%인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 이산화탄소는 기상 이산화탄소, 액상 이산화탄소, 초임계 상태의 이산화탄소, 또는 고상의 드라이아이스인 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서, 상기 고압조건에서의 반응이후에 압력을 0.01 ~ 0.1 MPa로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 1항 또는 제 9항에 있어서, 상기 고체 카르바즈 산 유도체

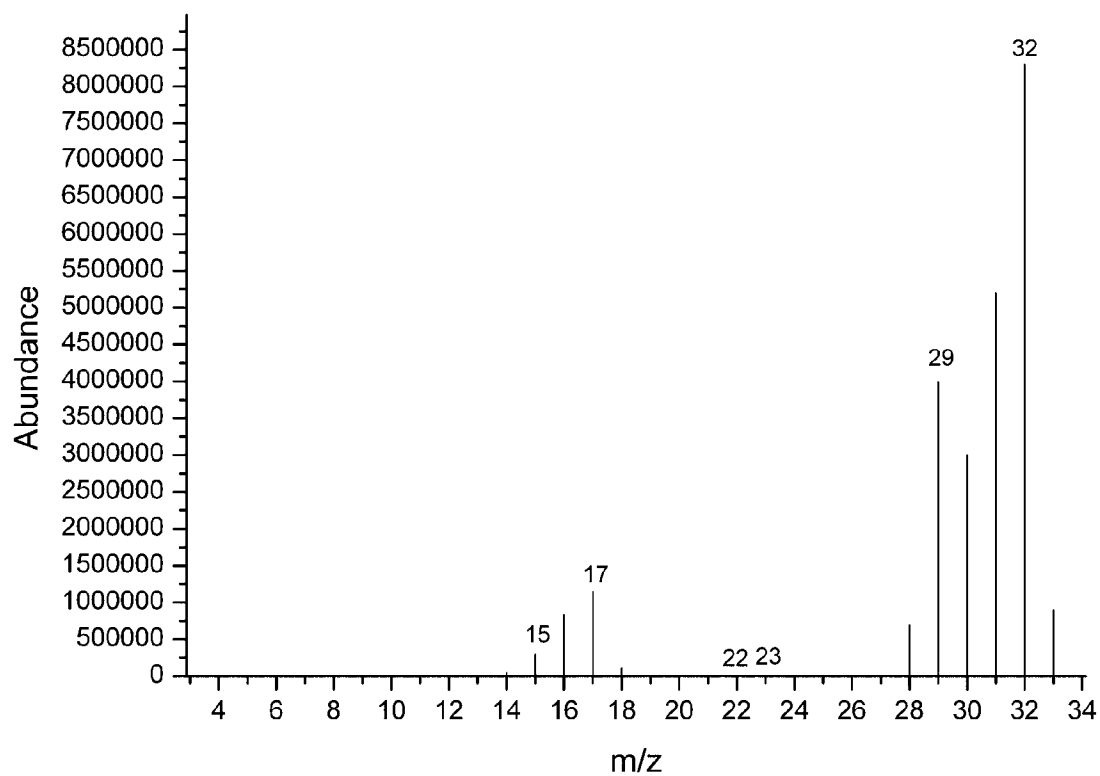
분말의 정제과정으로서 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜, 테트라하이드로퓨란, 에테르류, 디메틸포름아마이드류 또는 이들의 혼합액으로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 제조 방법.

[Fig. 1]



[MATERIAL-JADE|Material Chem]<E:\XRD\LBN> (MDI/JAD88)

[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/007573**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07C 281/02(2006.01)i, B01J 10/00(2006.01)i, B01J 16/00(2006.01)i, B01D 11/02(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 281/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), Google & Keywords: hydrazine derivative, carbon dioxide, carbazic acid derivative

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-134038 A (OTSUKA CHEM CO LTD) 28 May 1996 See claims 1 to 2; examples 1 to 5	1-10
A	AGARWAL R. K. et al., "Oxocation complexes of carbazic acids", Oriental Journal of Chemistry, Vol. 1 (2), pp. 85-8 (1985) See the entire document	1-10
A	STAAL E. et al., "Carbamates. IV. The carbamate of hydrazine", Dansk Tidsskrift for Farmaci, Vol. 25 (1), pp. 1-12 (1951) See the entire document	1-10
A	US 2865714 (JOHN ROBELL et al.) 23 December 1958 See column 2, lines 37-44	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 MAY 2012 (07.05.2012)

Date of mailing of the international search report

08 MAY 2012 (08.05.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/007573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 08-134038 A	28.05.1996	JP 2993856 B2	27.12.1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C07C 281/02(2006.01)i, B01J 10/00(2006.01)i, B01J 16/00(2006.01)i, B01D 11/02(2006.01)i</i>																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07C 281/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), Google & 키워드: 히드라진 유도체, 이산화탄소, 카르바즈 산 유도체																	
C. 관련 문헌 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">카테고리*</th> <th style="width: 70%;">인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th style="width: 20%;">관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>JP 08-134038 A (OTSUKA CHEM CO LTD) 1996.05.28 청구항 제1항 내지 제2항; 실시예 1 내지 5 참조</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>AGARWAL R. K. 외 3명, 'Oxocation complexes of carbazic acids', Oriental Journal of Chemistry, Vol. 1(2), pp. 85-8 (1985) 전문 참조</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>STAAL E. 외 1명, 'Carbamates. IV. The carbamate of hydrazine', Dansk Tidsskrift for Farmaci, Vol. 25(1), pp. 1-12 (1951) 전문 참조</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 2865714 (JOHN ROBELL et al.) 1958.12.23 컬럼 2, 라인 37-44 참조</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 08-134038 A (OTSUKA CHEM CO LTD) 1996.05.28 청구항 제1항 내지 제2항; 실시예 1 내지 5 참조	1-10	A	AGARWAL R. K. 외 3명, 'Oxocation complexes of carbazic acids', Oriental Journal of Chemistry, Vol. 1(2), pp. 85-8 (1985) 전문 참조	1-10	A	STAAL E. 외 1명, 'Carbamates. IV. The carbamate of hydrazine', Dansk Tidsskrift for Farmaci, Vol. 25(1), pp. 1-12 (1951) 전문 참조	1-10	A	US 2865714 (JOHN ROBELL et al.) 1958.12.23 컬럼 2, 라인 37-44 참조	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
X	JP 08-134038 A (OTSUKA CHEM CO LTD) 1996.05.28 청구항 제1항 내지 제2항; 실시예 1 내지 5 참조	1-10															
A	AGARWAL R. K. 외 3명, 'Oxocation complexes of carbazic acids', Oriental Journal of Chemistry, Vol. 1(2), pp. 85-8 (1985) 전문 참조	1-10															
A	STAAL E. 외 1명, 'Carbamates. IV. The carbamate of hydrazine', Dansk Tidsskrift for Farmaci, Vol. 25(1), pp. 1-12 (1951) 전문 참조	1-10															
A	US 2865714 (JOHN ROBELL et al.) 1958.12.23 컬럼 2, 라인 37-44 참조	1-10															
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																	
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																	
국제조사의 실제 완료일 2012년 05월 07일 (07.05.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 05월 08일 (08.05.2012)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김중호 전화번호 042 481 8657 															

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 08-134038 A

1996.05.28

JP 2993856 B2

1999.12.27