



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0124111
(43) 공개일자 2022년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/0545 (2022.01) B22F 1/07 (2022.01)
B22F 9/06 (2006.01) C01B 32/10 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/0545 (2022.01)
B22F 1/07 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0079163(분할)
(22) 출원일자 2022년06월28일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2021-0027670
원출원일자 2021년03월02일
심사청구일자 2021년03월02일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
박찬필
대전광역시 서구 도안동로 183, 1506동 304호 (도안동, 도안아이파크아파트)
이종원
대전광역시 유성구 대학로159번길 13, 203호(궁동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김원준

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 순수한 금속의 높은 반응성을 유지하면서 안전하고 편리하게 사용할 수 있는 금속 분말의 현탁액 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액 및 그 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B22F 9/06 (2013.01)

C01B 32/10 (2017.08)

(72) 발명자

박종민

대전광역시 유성구 농대로21번길 4, 105호(궁동)

장예슬

대전광역시 서구 갈마중로8번길 43, 304호(갈마동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711081676
과제번호	2014R1A6A9064166
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국가연구시설장비선진화지원(R&D)
연구과제명	연구장비 전문교육기관 지원
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속은 마그네슘, 아연, 칼슘, 리튬, 나트륨, 칼륨, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 알루미늄, 구리, 철로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 플루오로 오일은 과불소폴리에테르 또는 C6~C9의 플루오로카본인 것을 특징으로 하는 반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액.

청구항 4

플루오로 오일을 포함한 용매에서 금속 분말이 제조되는 것을 특징으로 하는 금속 분말 현탁액의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 현탁액은 플루오로 오일을 포함한 용매에서 금속 이온을 환원시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 금속 분말 현탁액의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 현탁액은 금속을 플루오로 오일 상태에서 분쇄 또는 마쇄하여 제조하는 것을 특징으로 하는 금속 분말 현탁액의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 금속 분말의 평균 입경은 50 μm 이하인 것을 특징으로 하는 금속 분말 현탁액의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 플루오로 오일의 점도는 2 cST 이하인 것을 특징으로 하는 금속 분말 현탁액의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 순수한 금속의 높은 반응성을 유지하면서 안전하고 편리하게 사용할 수 있는 금속 분말의 현탁액 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속은 석유화학산업과 특수 화학물질, 벌크 화학물질의 합성에 널리 사용되고 있고, 금속을 이용한 균질한 유기 금속 시약은 다양한 화학적 변형을 수행할 수 있어 많은 합성 반응에 유용하게 사용된다. 금속은 반응 용매에 용해되지 않은 불균일 상에서 반응이 진행되기 때문에 표면적이 높은 미세 금속 분말은 그 자체로, 혹은 새로운 유기 금속 화합물을 형성하여 각종 유기 화합물을 합성하는 강력한 도구로 활용이 가능하다. 그러나 금속 분말은 벌크 금속에 비해 일반적으로 점화하는데 더 작은 양의 에너지가 필요하기 때문에 공기 중에 노출되는 경우 가연성이 크고, 발화하기 쉬우며, 심지어는 대형 폭발 사고를 유발할 수 있다. 또한 반응성이 높은 금속들은 공기 중의 산소 또는 수분과 빠르게 반응하여 산화막을 형성하기 때문에 금속 고유의 반응성이 현저하게 낮아지고, 유기 합성 반응에서의 활용도를 떨어뜨리는 문제도 있다.

[0003] 미세 금속 분말은 기계적 분쇄 방법이나, 화학적 환원 방법에 의해 제조될 수 있다. 기계적 분쇄 방법은 벌크 금속의 입자 크기를 줄이기 위해 분쇄 또는 마쇄 과정을 거치는 것으로, 해당 과정에서 발생하는 마찰열로 인하여 공정 위험이 증가한다는 문제가 있다. 화학적 방법에 의해 제조되는 미세 금속 분말의 대표적인 예는 Reuben D. Rieke 교수의 이름에서 비롯된 리케(Rieke) 금속이다. 리케 금속은 무수 금속 염과 알칼리 금속의 반응에 의해 제조되는 금속 분말로 표면에 산화막이 없어 높은 반응성을 갖는다. 그러나 리케 금속은 제조 시 반응성이 매우 높은 알칼리 금속을 환원제로 사용하여야 하며, 환원 반응 또는 정제 과정에서 폭발의 위험성이 높고, 유통이 매우 제한적이라는 단점이 있다. 또한 두가지 방법 모두 대기와의 접촉을 피하기 위한 글로브 박스가 반드시 필요하며, 숙련된 인력에 의해 조심스럽게 다루어져야만 한다.

[0004] 마그네슘을 사용하는 그리냐르 시약(Grignard Reagent)은 가용성과 다양한 반응성으로 새로운 C-C 결합을 형성하거나, 유기 마그네슘에 C=O, C=NR, C≡N 다중 결합을 추가하여 알코올, 알데히드, 케톤, 케르복실산, 에스테르 및 아민 등의 합성에 이용하기도 한다. 그러나 시판되는 마그네슘의 표면에는 산화막이 형성되어 있기 때문에, 높은 반응성을 얻기 위해서는 산화막을 제거하는 개시과정이 반드시 필요하다. 또한 그리냐르 시약 제조 과정에서 급격한 발열이 있기 때문에 반응물을 매우 소량씩 첨가하여야 하며, 그리냐르 시약의 높은 반응성으로 인해 반응물에 존재하는 기타 작용기와 반응이 일어날 수 있다. 표면 산화막이 없고 표면적이 넓어 반응성이 높은 리케 마그네슘을 그리냐르 반응에 적용하면 -78°C 의 저온에서 아릴 브롬화물을 통해 다양한 작용기를 갖는 그리냐르 시약을 제조할 수 있다. 상기 그리냐르 시약은 낮은 온도에서 벤즈알데히드, 벤조일 클로라이드 또는 알릴 요오드화물과 같은 여러 친전자체와 커플링 반응에 의해 케톤을 생성할 수 있으며, 낮은 온도에서 커플링 반응이 이루어지는 경우 케톤기와 반응하는 후속 반응은 거의 진행되지 않는다. 따라서 리케 마그네슘을 사용하는 것에 의해 작용기를 갖는 케톤 화합물을 간단하게 합성할 수 있다.

[0005] 리케 아연을 이용하면 용해성, 가공성, 환경 안정성, 전기 활성 및 실용성을 갖춘 3-알킬싸이오펜(P3AT) 고분자의 중합위치를 체계적으로 제어하여 합성하는 것이 가능하다. 또한 리케 아연은 직접적인 산화적 첨가를 통해 2,5-디브로모싸이오펜으로부터 부산물인 비스(브로모 진시오)싸이오펜의 생성 없이 2-(브로모 진시오)-5-브로모싸이오펜으로 정량적으로 합성할 수 있다.

[0006] 최근에는 재생 가능한 에너지 자원이자 환경에 해를 끼치지 않는 수소에 관한 다양한 연구가 진행되고 있으나, 수소 가스 또는 액화 수소는 폭발성이 크기 때문에 저장 및 운송에 제약이 있어 다양한 분야에 적용하기 어렵다. 이를 해결하기 위하여 수소의 압축, 극저온에서의 수소 저장 및 금속 합금 등을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중 마그네슘 하이드라이드(MgH_2)는 적은 비용으로 7.7 mass%의 수소 기체를 저장할 수 있고 일반적인 온도와 압력에서는 수소 기체가 생성되지 않기 때문에 안전성이 크게 향상되어 잠재적인 수소 저장매체로 큰 주목을 받고 있다. Andrew W. McClain 등은 마그네슘 하이드라이드를 미네랄 오일과 같은 액체 캐리어에 분산제를 사용하여 분산시켜 슬러리의 형태로 제조하였다. 슬러리 형태의 마그네슘 하이드라이드는 대기 중의 수분으로부터 마그네슘 하이드라이드를 보호할 뿐만 아니라 펌프를 사용하여 하나의 컨테이너로부터 다른 컨테이너로 이동이 가능하여 수소의 저장 및 운반에 적용할 수 있다. 또한 대규모의 전기를 수소로 저장할 수 있으므로 전원의 백업 등 다양한 응용분야에 적용가능하다. McClain은 미리 제조된 마그네슘 하이드라이드

를 미네랄 오일과 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 마그네슘 하이드라이드는 1951년 촉매의 존재하에 금속 마그네슘과 수소를 500℃, 200 기압에서 반응시키는 것이 알려졌으며, 최근에는 마그네슘을 불밀로 마쇄하여 나노결정성 마그네슘을 제조한 후 수소와 반응시키면 좀 더 온화한 조건에서 마그네슘 하이드라이드를 제조할 수 있음이 보고되었다. 그러나 반응 속도가 매우 느릴 뿐만 아니라 반응조건이 매우 까다로워 이를 해결하기 위한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제공개특허 W09315086

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Science 1989, 246(4935), 1260-1264.

(비특허문헌 0002) J. Energy Resour. Technol. 2015, 137(6), 061201.

(비특허문헌 0003) J. Alloys and Compounds 1999, 288(29), 217-225.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 금속 표면의 산화막 형성을 방지하여 순수한 금속의 높은 반응성을 유지하면서 안전하고 편리하게 사용할 수 있는 금속 분말의 현탁액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 금속 분말 현탁액의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 진술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액에 관한 것이다.

[0012] 금속은 반응에 참여하는 금속 표면에 산화막이 형성되지 않고 금속 자체의 표면이 노출되어야 반응성이 유지된다. 또한, 금속은 유기 용매에서 불균일 상으로 존재하기 때문에 가능한 높은 비표면적을 나타내어야 하며, 따라서 작은 입径의 분말이 화학 반응용으로 보다 적합하다. 이에 본 명세서에서는 표면에 산화막이 형성되지 않고 유기물질에 대해 금속 고유의 반응성을 나타내는 금속 분말을 "반응성 금속 분말"이라 칭한다.

[0013] 본 발명에서 금속은 유기합성 또는 무기합성 반응에서 그 자체로 또는 유기금속 화합물의 형태로 반응하여 특정 산물을 제조하는데 사용되는 것을 대상으로 하며, 예를 들면, 마그네슘, 아연, 칼슘, 리튬, 나트륨, 칼륨, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 알루미늄, 구리, 철 등으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들면, 마그네슘이나 칼슘과 같은 금속과 유기 할라이드의 반응에 의한 유기금속 화합물의 제조나 마그네슘과 수소의 반응에 의한 마그네슘 하이드라이드의 제조 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 유기합성에서 유용하게 사용되기 위하여 금속 분말의 현탁액은 첫째 표면에 산화막 형성이 없고 반응성이 유지된 상태로 안정하게 존재하여야 하며, 둘째 금속을 사용한 반응 뿐 아니라, 더 나아가 그 후속 반응들에도 영향을 미치지 않아야 하고, 셋째, 반응 후 현탁액의 용매 제거가 용이해야 한다. 더 나아가 현탁액의 용매 중에서 금속 분말을 제조하는 경우, 금속 분말의 제조 공정에 영향을 미치지 않고 안전성을 담보할 수 있어야 한다.

[0015] 불소계 오일은 수소를 포함하지 않고 탄소와 불소로만 이루어진 플루오로카본과 불소 및 산소로만 구성된 과불소폴리에테르를 포함한다. 플루오로카본은 점도와 끓는점을 고려하면 C6-C9의 플루오로카본인 것이 바람직하다. 과불소폴리에테르(PFPE, Perfluoropolyether)는 분자량이 500~15,000 정도의 불소계 저분자량 폴리머이다. 불소계 오일은 상온에서 휘발성이 매우 적고, 안정한 탄소-불소 결합을 가지고 있어 화학적으로 매우 안정하여 100% 산소 분위기 하에서도 안정성을 유지할 수 있다. 이에 인화나 발화의 위험이 없이 사용할 수 있으며, 온도에 대한 점도 변화가 적고, 넓은 온도범위에서 액상 형태를 유지할 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 펌프나 기계의 윤활제에 주로 사용하고 있으나, 반응성 금속 분말의 화학반응이나 그 제조에 이용된 예는

없다.

- [0016] 불소계 오일은 금속 분말의 표면을 코팅하여 산소 또는 수분과의 반응을 차단하는 것에 의해 반응성 금속 분말의 활성을 유지하기 때문에 통상 금속 분말을 이용한 반응에서는 개시과정이 필요함에도 불구하고, 본 발명의 현탁액을 사용하는 경우에는 별도의 개시과정을 거치지 않더라도 금속 분말의 반응이 진행되었다. 예를 들어 그리나르 반응의 경우에는, 통상적으로 반응 개시를 위하여 개시제로 요오드나 디브로모메탄과 같은 개시제를 처리하여야 하나, 하기 실시예에서 확인할 수 있듯이 제조예의 금속 분말은 별도의 개시제를 처리하지 않아도 반응이 진행되었다.
- [0017] 하기 실시예에서 확인할 수 있는 것과 같이 불소계 오일은 금속의 유기 반응에서의 반응성에 영향을 미치지 않는다. 또한 불소계 오일은 일반적인 유기용매는 물론 물에도 불용성을 나타내기 때문에 반응이 종료되면, 플루오로 오일을 층분리에 의해 간단히 분리하여 재활용이 가능하여, 금속 분말 현탁액의 용매로서 요구를 모두 충족하였다.
- [0018] 상기 반응성 금속 분말의 플루오로 오일 현탁액은 플루오로 오일을 포함한 용매에서 금속 분말이 제조되는 것을 특징으로 한다. 금속 분말의 제조는 금속 이온을 환원시키는 화학적인 방법이나, 금속 조각을 분쇄 또는 마쇄하는 기계적인 방법을 모두 이용할 수 있다. 화학적인 방법은 플루오로 오일을 포함한 용매에서 금속염 용액에 상기 금속보다 이온화도가 높은 알칼리 금속을 처리하는 리케 금속의 제조방법을 이용하거나, 리튬 나프탈라이드, 리튬 바이페닐라이드와 같이 금속이온을 금속으로 환원시킬 수 있는 환원제를 사용할 수 있다. 그러나 화학적인 방법은 그 결과 제조된 금속 분말의 현탁액에 반응부산물인 불순물로 포함되어 있어, 필요에 따라서는 별도의 처리 공정이 필요할 수 있다.
- [0019] 플루오로 오일을 용매로 사용하면 금속을 분쇄기를 사용하여 분쇄하거나, 볼밀들의 방법으로 마쇄하는 경우에도 난연성인 플루오로 오일이 금속 분말의 발화나 폭발을 방지하여 글로브박스를 사용하지 않더라도 안전하게 분말을 제조할 수 있다. 이때 금속 분말은 평균 입경이 50 μm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하며, 30 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 금속 분말의 평균 입경이 클수록 비표면적이 낮아지므로, 반응성이 저하되는 것은 당연하다.
- [0020] 금속 분말의 평균 입경은 당연히 분쇄 또는 마쇄 시간에 의해서 영향을 받지만, 이외에도 플루오로 오일의 점도에 의해서도 영향을 받았으며, 플루오로 오일의 점도는 2 cST 이하인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0021] 이상과 같이 본 발명의 금속 분말 현탁액에 의하면 플루오로 오일이 금속분말과 공기 중의 수분 또는 산소와의 접촉을 차단하여 표면에 산화막이 형성되는 것을 방지하므로 반응성을 유지하는 것과 동시에 수분 또는 산소와의 반응에 의한 폭발을 예방하여 더욱 온화한 조건에서 높은 수율로 반응 생성물을 얻을 수 있어, 금속을 반응물로 하는 유기화학 반응에 유용하게 이용될 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명에 의하면 복잡한 화학반응을 거치지 않고 단순한 기계적인 분쇄 또는 마쇄 과정에서도 분진에 의한 폭발 위험성이 없이 안전하게 반응성 금속 분말 현탁액을 제조할 수 있어 경제성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하 첨부된 사전실험 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0024] [실시예]
- [0025] 실시예 1 : 플루오로 오일을 이용한 반응성 마그네슘 분말의 제조
- [0026] 제조예 1 : 알칼리 금속을 이용한 반응성 마그네슘 분말의 제조
- [0027] 칼륨(K) 1.76 g(45.0 mmol), 염화 마그네슘(MgCl_2) 2.01 g(21.1 mmol), 테트라하이드로퓨란(THF) 50 mL 및 플루오로 오일 140 mL를 3구 둥근 플라스크에 넣고 질소분위기 하에서 환류하며 2~3시간 교반하였다. 환류된 반응액은 상온으로 냉각하여 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

[0028] 비교예 1 : 알칼리 금속을 이용한 반응성 마그네슘 분말의 제조

[0029] 플루오로 오일을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 반응성 마그네슘 분말이 함유된 반응액을 제조하였다.

[0030] 제조예 2 : 리튬 나프탈라이드를 이용한 반응성 마그네슘 분말의 제조

[0031] 질소 분위기의 글로브박스 내에서 나프탈렌 6.31 g(49.2 mmol), 리튬 0.341 g(49.2 mmol), THF 50 mL 및 플루오로 오일 140 mL를 반응기에 넣고 상온에서 1~2시간 교반하여 리튬 나프탈라이드 용액을 제조하였다. 반응액에 무수 염화 마그네슘 2.01 g(21.1 mmol)을 210 mL THF에 녹인 용액을 적가하고, 상온에서 24시간 추가로 교반하였다. 환류된 반응액은 상온으로 냉각하여 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

[0032] 비교예 2 : 리튬 나프탈라이드를 이용한 반응성 마그네슘 분말의 제조

[0033] 플루오로 오일을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 반응성 마그네슘 분말이 함유된 반응액을 제조하였다.

[0034] 제조예 3 : 분쇄를 통한 반응성 마그네슘 분말의 제조

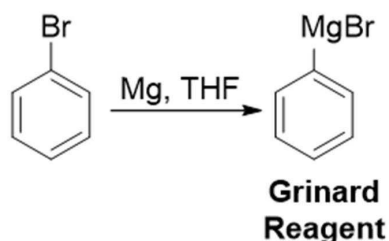
[0035] 건조된 분쇄기 안에 마그네슘 조각 0.51 g(크기 1 ~ 5 mm, 21.1 mmol)과 플루오로 오일 120 mL를 넣었다. 진공 탈포를 30분간 진행하여 질소 분위기를 만들어주고, 30분간 분쇄하였다. 분쇄된 혼합물은 튜브를 이용하여 질소 조건의 건조된 등근 플라스크로 옮기고, 추가적으로 플루오로 오일 20 mL로 용기를 세척하여 상기 플라스크에 합한 후 반응에 사용하였다.

[0036] THF를 단독 용매로 사용한 분쇄는 공정상의 위험성 때문에 비교 시료를 제조하지 않았다.

[0037] **사전실험 : 플루오로 오일이 금속 반응에 미치는 영향 평가**

[0038] 플루오로 오일이 금속 분말의 반응성을 저하시키거나, 금속 분말로부터 제조된 유기금속 화합물의 반응성에 영향을 미치는 지 다음 반응식 1의 그리냐르 시약 제조 반응을 사용하여 사전실험에서 평가하였다.

[0039] [반응식 1]



[0040]

[0041] 제조예 1, 제조예 2, 제조예 3, 비교예 1, 또는 비교예 2 에서 제조된 마그네슘 현탁액이 담긴 플라스크를 60℃로 승온하고, 브로모벤젠 3.31 g(21.1 mmol)을 주사기로 천천히 적가하였다.

[0042] 브로모벤젠의 적가가 완료되면 60℃에서 50분간 교반한 후, 70℃로 승온하여 20분간 추가로 교반하여 그리냐르 시약을 제조하였다.

[0043] 제조된 그리냐르 시약의 정량을 위하여, 60~80 mg의 정확하게 칭량된 살리실 아데히드 페닐 하이드라존을 상온의 질소 분위기에서 THF 10 mL에 용해시켰다. 상기 용액에 위에서 제조된 각각의 그리냐르 시약을 천천히 적가하면서 밝은 오렌지 색을 나타내는 종말점의 농도로 수율을 계산하고 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

Entry	반응성 Mg	플루오로 오일	수율 (%)
1	비교예 1	-	92
2	실시예 1	과불소폴리에테르(HT-170)	91
3		플루오로카본(C ₉ F ₂₀)	92
4	비교예 2	-	91
5	실시예 2	과불소폴리에테르(HT-170)	90
6		플루오로카본 (C ₉ F ₂₀)	91

[0044]

[0045]

표 1로부터 플루오로 오일의 존재에 의해 반응성 마그네슘의 반응성이나, 그로부터 제조된 유기금속 화합물인 그리냐르 시약의 반응성이 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다.

[0046]

실시예 2 : 분쇄에 의한 반응성 마그네슘 분말의 제조 시 플루오로 오일의 영향 평가

[0047]

1) 플루오로 오일 종류가 마그네슘 분말의 평균 입경 및 반응성에 미치는 영향 평가

[0048]

상기 제조예 3의 분쇄에 의한 반응성 마그네슘 분말의 제조 시 플루오로 오일의 종류에 따른 마그네슘 평균 입경을 비교하고, 상기 사전실험에 기재된 방법에 따라 그리냐르 시약을 제조한 후 정량하여 반응성 그리냐르 시약 합성 수율로 마그네슘 분말의 반응성을 확인하였다. 평균입경은 플루오로 오일에 분산되어 있는 마그네슘 현탁액 중 일부를 취해 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관측하여 측정하였다. 금속 시료는 도체이므로 금속 코팅 등의 전처리 없이 평균 입경을 측정할 수 있었다. 하기 표 2는 사용한 플루오로 오일의 종류 및 특성, 마그네슘 분말의 평균입경과 그리냐르 시약의 수율을 보여준다. 하기 표 2에 기재된 플루오로 오일은 (주) 준성폴리머에서 구매하여 사용하였다.

표 2

플루오로 오일분류	Entry	플루오로 오일	끓는점 (°C)	점도 (cST)	평균분자량(amu)	평균입경 (μm)	수율 (%)
-	비교예 1	-	-	-	-	15	92
	비교예 2	-	-	-	-	0.025	92
과불소 폴리에테르	1	HT-135	135	1.0	610	13.7	88
	2	HT-170	170	1.8	760	14.4	89
	3	HT-200	200	2.4	870	20	85
	4	HT-230	230	4.4	1,020	33.3	84
	5	HT-270	270	11.7	1,550	46	83
플루오로 카본	6	C ₆ F ₁₄	57.14	0.70	338.04	11.6	90
	7	C ₇ F ₁₆	82	0.94	388.05	12.1	89
	8	C ₈ F ₁₈	103	1.26	438.06	12.8	88
	9	C ₉ F ₂₀	125	1.79	488.03	14.1	88

[0049]

[0050]

표 2에서 플루오로 오일의 점도가 작을수록 마그네슘은 효율적으로 분쇄되어 입자의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 점도가 비슷한 과불소폴리에테르 오일과 플루오로카본 오일을 사용하여 분쇄를 진행하였을 때, 플루오로카본 계 오일이 상대적으로 작은 입경의 미세 분말로 분쇄되었다. 또한 마그네슘 입자의 평균 입경이

작을수록 마그네슘 분말의 반응성은 증가하였으며, 크기가 30 μm 이하일 경우에는 그리냐르 시약 제조에서 수율 차이가 크지 않았다. 플루오로카본 계 오일은 과불소 폴리 에테르 오일보다 끓는점이 낮아 다루는데 주의가 필요하고, 상대적으로 가격이 높다는 단점이 있으므로 하기 실시예에서는 과불소폴리에테르 계 오일을 사용하여 실험을 실시하였다.

[0051] 2) 플루오로 오일 사용량이 마그네슘 분말의 평균 입경에 미치는 영향 평가

[0052] 플루오로 오일로서 HT-170을 사용하여 제조예 3의 방법에서 플루오로 오일의 사용량 만을 달리하여 마그네슘 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하여 표 3에 기재하였다.

표 3

Entry	HT-170 사용량(mL)	평균 입경(μm)
1	140	14.4
2	120	14
3	100	13.9
4	80	13.3
5	60	12.7

[0053]

[0054] 표 3으로부터 사용된 용매의 양이 작을수록 분쇄된 마그네슘 분말의 평균 입경이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 용매 양의 감소에 따라 금속이 분쇄 칼날에 접촉하는 횟수가 증가하기 때문으로 예측된다. 이하 실험에서는 반응 스케일이 작기 때문에 분쇄의 안정성을 위하여 140 mL의 용매량을 사용하였으나, 반응 스케일이 증가하거나 분쇄기의 상대적인 크기가 감소한다면 용매량을 줄이는 경우 더 우수한 효과를 얻을 것으로 기대된다.

[0055] **실시예 3 : 그리냐르 시약 제조 온도 및 시간에 따른 수율 평가**

[0056] 1) 반응 온도에 따른 그리냐르 시약 제조 수율 평가

[0057] 제조예의 반응성 마그네슘 분말을 사용하여, 반응온도를 하기 표 4의 온도로 조절한 것을 제외하고는 사전실험과 동일한 방법으로 반응온도에 따른 수율을 평가하여 표 4에 나타내었다.

표 4

Entry	반응성 마그네슘 분말	플루오로 오일	반응온도(°C)	수율(%)
1	제조예 1	HT-170	0	49
			25	51
			70	91
2	제조예 2	HT-170	0	44
			25	51
			70	90
3	제조예 3	HT-135	0	57
			25	59
			70	88
4	제조예 3	HT-170	0	54
			25	58
			70	89
5	제조예 3	HT-200	0	50
			25	52
			70	85
6	제조예 3	HT-230	0	49
			25	51
			70	84
7	제조예 3	HT-270	0	52
			25	54
			70	83

[0058]

[0059]

표 4는 반응온도가 증가할수록 마그네슘 분말의 반응성이 증가하여 그리냐르 시약의 수율이 높음을 보여준다. 또한 HT-135와 HT-170이 상대적으로 높은 수율을 보여주었다.

[0060]

2) 반응 시간에 따른 그리냐르 시약 제조 수율 평가

[0061]

반응온도를 60°C로 고정하고 반응시간을 30분, 70분, 120분 또는 180분으로 설정한 것을 제외하고는 사전실험과 동일한 방법에 의해 반응시간에 따른 그리냐르 시약 제조 수율을 평가하였다.

[0062]

표 5는 그 결과를 보여주는 것으로, 70분 이후로는 반응시간이 더욱 증가하여도 수율에 큰 변화는 없었다.

표 5

Entry	반응성	마그네슘 분말	플루오로 오일	반응시간(분)	수율(%)
1	제조예 1		HT-170	30	49
				70	91
				120	91
				180	91
2	제조예 2		HT-170	30	55
				70	90
				120	91
				180	89
3	제조예 3		HT-135	30	52
				70	88
				120	89
				180	88
4	제조예 3		HT-170	30	51
				70	89
				120	88
				180	88
5	제조예 3		HT-200	30	54
				70	85
				120	86
				180	87
6	제조예 3		HT-230	30	49
				70	84
				120	84
				180	83
7	제조예 3		HT-270	30	50
				70	83
				120	82
				180	83

[0063]

[0064] 3) 플루오로 오일 사용량에 따른 그리냐르 시약 제조 수율 평가

[0065] 마그네슘 분말의 현탁액이 10 mL의 THF와 함께 하기 표 6에 기재된 부피의 플루오로 오일을 함유하도록 플루오로 오일을 첨가하거나, 혹은 제거한 후 승온하여 반응한 것을 제외하고는 사전실험과 동일한 방법에 의해 그리냐르 시약 제조 수율을 평가하였다. 플루오로 오일로는 HT-170을 사용하였다.

표 6

Entry	반응성 마그네슘 분말	플루오로 오일 사용량(mL)	수율(%)
1	제조예 1	5	92
		25	90
		100	92
		140	91
		200	89
2	제조예 2	5	90
		25	91
		100	90
		140	91
		200	90
3	제조예 3	5	90
		25	90
		100	88
		140	89
		200	89

[0066]

[0067]

그 결과를 보여주는 표 6으로부터 플루오로 오일의 양이 많을수록 교반 효율의 감소로 인하여 반응 수율이 다소 저하되기는 하였으나, 그 차이는 미미함을 확인할 수 있었다.

[0068]

실시예 4 : 플루오로 오일을 사용한 반응성 마그네슘 분말의 저장 안정성 평가

[0069]

플루오로 오일 내에서 반응성 마그네슘 분말의 저장 안정성을 평가하기 위하여 반응성 마그네슘 분말의 플루오로 오일 현탁액을 제조하였다. 먼저 실시예 1과 비교예 1의 방법에 의해 제조된 현탁액은 원심분리하고 THF로 3회 세척한 후, 진공 감압 펌프로 용매를 제거하여 반응성 마그네슘 분말(리케 마그네슘)을 수득하였다. 여기에 불소계 오일을 추가하여 마그네슘 분말 현탁액을 제조하였다. 제조예 3의 현탁액은 플루오로 오일과 금속 분말 이외에는 다른 조성을 갖지 않으므로 별도의 정제공정 없이 그대로 사용하였다.

[0070]

저장 기간에 따른 마그네슘 분말의 저장 안정성을 소정 시간 저장 후 그리냐르 시약 제조 수율로 평가하였다. 하기 표 7은 그 결과를 정리한 것으로, 저장 온도가 40℃의 가속조건에서도 2개월 후 반응성 마그네슘 분말은 그리냐르 시약 제조 수율에 큰 변화가 없어 저장 안정성이 우수함을 확인할 수 있다.

표 7

Entry	마그네슘 분말	플루오로 오일	저장 온도 (°C)	저장기간에 따른 수율(%)			수율 차이 (%)
				0.5개월	1개월	2개월	
1	제조예 1	HT-170	25	91	90	90	1%
2		C ₆ F ₁₄	25	92	91	91	1%
3		HT-170	0	91	91	91	1%
4		HT-170	40	90	90	89	1%
5	비교예 1	HT-170	25	90	89	89	1%
6		C ₆ F ₁₄	25	93	92	92	1%
7		HT-170	0	90	90	89	1%
8		HT-170	40	89	89	87	2%
9	제조예 3	HT-135	25	88	89	88	1%
10		HT-170	25	89	88	88	1%
11		HT-200	25	85	83	83	2%
12		HT-230	25	84	84	82	2%
13		HT-270	25	84	83	81	3%
14		C ₆ F ₁₄	25	91	89	88	3%
15		HT-170	0	90	89	89	1%
16		HT-170	40	89	89	87	2%

실시예 5 : 플루오로 오일을 사용한 반응성 금속 분말의 분쇄 제조

마그네슘 이외에도 반응성 금속 분말의 제조 가능성을 확인하기 위하여 화학 반응에서 사용되는 금속들을 사용하여 금속 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하였다. 플루오로 오일은 HT-170 140 mL에 하기 표 8에 기재된 금속의 해당량을 넣고 30분간 분쇄하였으며, 분쇄기의 분쇄날은 모스 경도 6인 티타늄 재질이었다.

표 8

Entry	금속	모스 경도	금속(g)	평균 입경(μm)
1	마그네슘	2.5	10.7	14.4
2	칼슘	1.75	17.6	9
3	주석	1.5	52.2	8.8
4	아연	2.5	28.8	13.5
5	철	4.0	24.6	17

표 8의 결과로부터 전반적으로는 모스 경도가 클수록 평균 입경이 큰 것을 알 수 있다.

실시예 6 : 반응성 아연 분말의 제조

제조예 4 : 리튬 나프탈라이드를 이용한 반응성 아연 분말의 제조

질소 분위기의 글로브박스 내에서 나프탈렌 0.28 g(2.20 mmol), 리튬 0.650 g(9.36 mmol), THF 20 mL 및 플루오로 오일 140 mL를 반응기에 넣고 1~2시간 교반하여 리튬 나프탈라이드 용액을 제조하였다. 반응액에 염화 아연 1.50g(11.0 mmol)을 20 mL THF에 녹인 용액을 10분에 걸쳐 적가하고, 상온에서 24시간 추가로 교반하여 검은

색의 반응성 아연 분말이 형성되는 것을 확인하였다. 반응액은 정제없이 다음 반응에 사용하였다.

제조예 5 : 분쇄를 통한 반응성 아연 분말의 제조

건조된 분쇄기 안에 아연 조각 0.72 g(크기 0.2 ~ 5 mm, 20 mmol)과 플루오로 오일 120 mL를 넣었다. 진공 탈포를 30분간 진행하여 질소 분위기를 만들어주고, 30분간 분쇄하였다. 분쇄된 혼합물은 튜브를 이용하여 질소 조건의 건조된 둥근 플라스크로 옮기고, 추가적으로 플루오로 오일 20 mL로 용기를 세척하여 상기 플라스크에 합한 후 반응에 사용하였다.

실시예 7 : 분쇄에 의한 반응성 아연 분말의 제조 시 플루오로 오일의 영향 평가

1) 플루오로 오일 종류에 따른 아연 분말의 평균 입경 평가

하기 표 9에 기재된 플루오로 오일을 사용하여 제조예 5의 방법에 따라 반응성 아연 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하여 함께 나타내었다. 표 9의 결과는 마그네슘 분말에 대한 표 2의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

표 9

플루오로 오일분류	Entry	플루오로 오일	끓는점 (°C)	점도 (cST)	평균분자 량(amu)	평균입경 (μm)
과불소 폴리 에테르	1	HT-135	135	1.0	610	11.6
	2	HT-170	170	1.8	760	13.5
	3	HT-200	200	2.4	870	18.8
	4	HT-230	230	4.4	1,020	28
	5	HT-270	270	11.7	1,550	37.3
플루오로 카본	6	C ₆ F ₁₄	57.14	0.70	338.04	10.2
	7	C ₇ F ₁₆	82	0.94	388.05	11.8
	8	C ₈ F ₁₈	103	1.26	438.06	12.6
	9	C ₉ F ₂₀	125	1.79	488.03	13

2) 플루오로 오일 사용량이 아연 분말의 평균 입경에 미치는 영향 평가

플루오로 오일로서 HT-170을 사용하여 제조예 5의 방법에서 플루오로 오일의 사용량 만을 달리하여 아연 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하여 표 10에 기재하였다. 플루오로 오일의 사용량에 대해서도 마그네슘 분말의 제조 시와 유사한 경향을 나타내었다.

표 10

Entry	HT-170 사용량(mL)	평균 입경(μm)
1	140	13.5
2	120	12.6
3	100	12.1
4	80	11.3
5	60	11.1

[0088] 실시예 8 : 반응성 아연 분말을 이용한 반응성 평가

[0089] 아릴 아연 브로마이드의 제조

[0090] 제조예 4 및 5에서 제조된 반응성 아연 분말이 담긴 2구 둥근 플라스크에 코발트(II) 브로마이드 0.12 g(0.55 mmol)과 아세트나이트릴 3.3 mL, 아릴클로라이드 0.13 mL(1.65 mmol) 및 트리플루오르아세트산 55 μ L를 주입 후 상온에서 강하게 교반시켰다. 교반이 진행되면 온도가 상승하고 이로 인해 가스가 생성되며 혼합물의 색상이 파란색, 주황색, 짙은 회색 순으로 변화했다. 주황색이 완전히 사라지면 브로모 아니솔 4.12 mmol을 첨가하였다. 모든 브롬이 소비되면 반응이 종결되며 아세트 나이트릴 5.5 mL를 넣고 주사기를 이용하여 여과하고 3.3 mL의 아세트나이트릴로 세척하여 코발트가 함유된 아릴 아연 브로마이드 용액을 얻었다.

[0091] 1-메톡시-4-페닐에티닐 벤젠 합성

[0092] 위에서 제조된 코발트가 함유된 아릴 아연 브로마이드 용액을 0℃로 냉각시킨 뒤 트리 페닐 포스핀 1.1 mmol를 넣고 5분간 교반하였다. 1-브르모-2-페닐아세틸렌(아릴 아연 브로마이드의 0.58 당량)을 추가하고 1-브르모-2-페닐아세틸렌이 완전히 소모될 때 까지 상온에서 2시간 교반하였다. 반응이 완료되면 2M 염산 10 mL를 넣고 다이에틸에테르 10 mL로 4회 추출하였다. 유기층을 합하여 물 10 mL와 소금물 10 mL로 순차적으로 세척한 뒤 황산 마그네슘을 이용해 건조시켰다. 용매를 제거한 후 NMR로 수율을 확인하였다.

[0093] 1) 플루오로 오일의 종류에 따른 반응성 아연 분말의 반응성 평가

[0094] 표 11은 플루오로 오일의 종류에 따라 상기 반응에 의해 얻어진 1-메톡시-4-페닐에티닐 벤젠의 수율을 보여주는 것이다. 표 11로부터 화학적 환원에 의해 얻어진 반응성 아연 분말과 분쇄에 의해 얻어진 반응성 아연 분말의 반응성이 동일하며, 플루오로 오일의 종류에 따른 수율로부터 평균 입경이 반응성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 그러나 제조예 4는 분쇄 방법을 사용한 것이 아니기 때문에 반응 용매의 점도와 수율 간의 상관관계를 찾기 어려웠다.

표 11

Entry	반응성 아연 분말	플루오로 오일	수율 (%)
1	제조예 4	HT-170	88
2		C ₆ F ₁₄	84
3		C ₇ F ₁₆	85
4		C ₈ F ₁₈	85
5		C ₉ F ₂₀	83
6	제조예 5	HT-135	89
7		HT-170	89
8		HT-200	84
9		HT-230	81
10		HT-270	79
11		C ₆ F ₁₄	89
12		C ₇ F ₁₆	87
13		C ₈ F ₁₈	88
14		C ₉ F ₂₀	88

[0095]

[0096] 2) 플루오로 오일의 사용량에 따른 반응성 아연 분말의 반응성 평가

[0097] 상기 아릴 아연 브로마이드의 제조를 위하여 제조예 4 또는 5에서 제조된 반응성 아연 분말이 담긴 플라스크에

아세트나이트릴 3.3 mL를 주입한 후, 교반 전에 플루오로 오일의 양을 더하거나 줄인 후 반응을 진행하여 1-메톡시-4-페닐에티닐 벤젠을 제조하였다. 플루오로 오일로는 HT-170을 사용하였다. 표 12는 그 결과를 보여주는 것으로 플루오로 오일의 사용량에 의한 수율 차이는 미미하였다.

표 12

Entry	반응성 아연 분말	플루오로 오일 (mL)	수율 (%)
1	제조예 4	5	87
2		25	88
3		100	85
4		140	87
5		200	87
6	제조예 5	5	89
7		25	85
8		100	88
9		140	89
10		200	84

실시예 9 : 플루오로 오일을 사용한 반응성 아연 분말의 저장 안정성 평가

제조예 5의 방법에 의해 제조된 반응성 아연 분말의 현탁액을 상온에서 저장하면서, 저장 기간에 따른 아연 분말의 안정성을 1-메톡시-4-페닐에티닐 벤젠 제조 수율로 평가하였다.

표 13

Entry	플루오로 오일	저장기간에 따른 수율(%)			수율 차이 (%)
		0.5개월	1개월	2개월	
1	HT-170	89	90	88	1%
2	C ₆ F ₁₄	89	89	87	2%

표 13의 결과로부터 상온에서 2개월 간 저장하여도 아연 분말의 반응성이 저하되지 않으며, 플루오로 오일의 종류에 따라서도 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다.

실시예 10 : 반응성 칼슘 분말의 제조

제조예 6: 리튬 바이페닐라이드를 이용한 반응성 칼슘 분말의 제조

리튬 41.7 mg(6.01 mmol), 바이페닐 1.020 g(6.61 mmol), THF 15 mL 및 불소계 오일 140 mL를 둥근 플라스크에 넣고 아르곤 분위기 하에서 리튬이 완전히 소비될 때 까지 약 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응액에 15 mL의 THF에 분산시킨 칼슘 브로마이드 1.213g(6.07 mmol)을 적가하여 상온에서 1시간 교반하여 반응성 칼슘 분말 현탁액을 제조하였다.

제조예 7 : 분쇄를 통한 반응성 칼슘 분말의 제조

건조된 분쇄기 안에 칼슘 조각 0.49 g(크기 0.2 ~ 5 mm, 12.2 mmol)과 플루오로 오일 120 mL를 넣었다. 진공 탈포를 30분간 진행하여 질소 분위기를 만들어주고, 30분간 분쇄하였다. 분쇄된 혼합물은 튜브를 이용하여 질

소 조건의 건조된 둥근 플라스크로 옮기고, 추가적으로 플루오로 오일 20 mL로 용기를 세척하여 상기 플라스크에 합한 후 반응에 사용하였다.

실시예 11 : 분쇄에 의한 반응성 칼슘 분말의 제조 시 플루오로 오일의 영향 평가

1) 플루오로 오일 종류에 따른 칼슘 분말의 평균 입경 평가

하기 표 14에 기재된 플루오로 오일을 사용하여 제조예 7의 방법에 따라 반응성 칼슘 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하여 함께 나타내었다. 표 14의 결과는 전반적으로 마그네슘이나 아연에 비해 평균 입경이 현저히 작았으며, 플루오로 오일 종류에 따른 경향은 마그네슘 분말에 대한 표 2 및 아연에 대한 표 6의 결과와 유사하였다.

표 14

플루오로 오일분류	Entry	플루오로 오일	끓는점 (°C)	점도 (cST)	평균분자 량(amu)	평균입경 (μm)
과불소 폴리 에테르	1	HT-135	135	1.0	610	8.1
	2	HT-170	170	1.8	760	9
	3	HT-200	200	2.4	870	12
	4	HT-230	230	4.4	1,020	26
	5	HT-270	270	11.7	1,550	31
플루오로 카본	6	C ₆ F ₁₄	57.14	0.70	338.04	7.8
	7	C ₇ F ₁₆	82	0.94	388.05	8
	8	C ₈ F ₁₈	103	1.26	438.06	8.3
	9	C ₉ F ₂₀	125	1.79	488.03	8.8

2) 플루오로 오일 사용량이 칼슘 분말의 평균 입경에 미치는 영향 평가

플루오로 오일로서 HT-170을 사용하여 제조예 7의 방법에서 플루오로 오일의 사용량 만을 달리하여 아연 분말을 제조하고, 평균 입경을 측정하여 표 15에 기재하였다. 플루오로 오일의 사용량에 대해서도 마그네슘 분말의 제조 시와 유사한 경향을 나타내었다.

표 15

Entry	HT-170 사용량(mL)	평균 입경(μm)
1	140	9
2	120	8.8
3	100	8.2
4	80	7.8
5	60	7.6

실시예 12 : 반응성 칼슘 분말을 이용한 반응성 평가

1-(1-아다만틸)사이클로헥사논의 합성

[0117] 제조예 6과 제조예 7에서 제조된 반응성 칼슘 분말 현탁액이 담긴 플라스크를 -78℃로 냉각하였다. 반응액에 20 mL THF에 녹인 1-브로모아다만탄 10.9 g(5.04 mmol)을 -78℃를 유지하며 적가하고, 추가로 20분간 교반하였다. 혼합물에 주사기를 이용해 사이클로헥사논 10.4 g(10.5 mmol)을 첨가한 후 -20 ℃ 까지 승온한 뒤 30분간 교반하였다. 반응이 완료되면 40 mL의 물을 첨가하고 온도를 상온으로 승온하였다. 상온이 되면 셀라이트를 이용해 반응액을 여과하고 디에틸에테르 200 mL로 세척하였다. 수층을 디에틸에테르 150 mL로 3회 추출하고 유기층을 합하여 물 30 mL로 세척하였다. 유층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후, 용매를 제거하여 1-(1-아다만틸)사이클로헥사논을 얻었다. 1-(1-아다만틸)사이클로헥사논의 수율은 NMR로 측정하였다.

[0118] 1) 플루오로 오일의 종류에 따른 반응성 칼슘 분말의 반응성 평가

[0119] 표 16은 플루오로 오일의 종류에 따라 상기 반응에 의해 얻어진 1-(1-아다만틸)사이클로헥사논의 수율을 보여주는 것이다. 표 16으로부터 분쇄에 의해 얻어진 반응성 칼슘 분말의 반응성이 화학적 환원에 의해 얻어진 반응성 칼슘 분말의 반응성과 유사함을 확인할 수 있다.

표 16

Entry	반응성 칼슘 분말	플루오로 오일	수율 (%)
1	제조예 6	HT-170	80
2		C ₆ F ₁₄	80
3		C ₇ F ₁₆	80
4		C ₈ F ₁₈	78
5		C ₉ F ₂₀	79
6	제조예 7	HT-135	81
7		HT-170	82
8		HT-200	78
9		HT-230	77
10		HT-270	74
11		C ₆ F ₁₄	82
12		C ₇ F ₁₆	82
13		C ₈ F ₁₈	81
14		C ₉ F ₂₀	80

[0120]

[0121] 2) 플루오로 오일의 사용량에 따른 반응성 칼슘 분말의 반응성 평가

[0122] 상기 1-(1-아다만틸)사이클로헥사논의 제조를 위하여 제조예 6 또는 7에서 제조된 반응성 칼슘 분말이 담긴 플라스크에 THF 20 mL를 주입한 후, 교반 전에 플루오로 오일의 양을 더하거나 줄인 후 반응을 진행하여 1-(1-아다만틸)사이클로헥사논을 제조하였다. 플루오로 오일로는 HT-170을 사용하였다. 표 17은 그 결과를 보여주는 것으로 분쇄에 의해 제조된 칼슘 분말은 플루오로 오일의 사용량이 증가함에 따라 수율이 감소하는 경향을 나타내었지만, 그 차이는 크지 않았다.

표 17

Entry	반응성 아연 분말	플루오로 오일 (mL)	수율 (%)
1	제조예 6	5	81
2		25	80
3		100	82
4		140	79
5		200	80
6	제조예 7	5	83
7		25	81
8		100	82
9		140	81
10		200	79

[0123]

[0124] 실시예 13 : 플루오로 오일을 사용한 반응성 칼슘 분말의 저장 안정성 평가

[0125] 제조예 7의 방법에 의해 제조된 반응성 칼슘 분말 현탁액을 상온에서 저장하면서, 저장 기간에 따른 아연 분말의 안정성을 1-(1-아다만틸)사이클로헥산은 제조 수율로 평가하였다.

표 18

Entry	플루오로 오일	저장기간에 따른 수율(%)			수율 차이 (%)
		0.5개월	1개월	2개월	
1	HT-170	82	82	82	0%
2	C ₆ F ₁₄	82	80	81	1%

[0126]

[0127] 표 18의 결과로부터 상온에서 2개월 간 저장하여도 칼슘 분말의 반응성이 저하되지 않으며, 플루오로 오일의 종류에 따라서도 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다.