



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0134856
(43) 공개일자 2010년12월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0053198

(22) 출원일자 2009년06월16일

심사청구일자 2009년06월16일

(71) 출원인

케이엔디티앤아이 주식회사

서울특별시 구로구 구로동 170-5 우림 이비지센터
8층 805호, 806호

(72) 발명자

홍중팔

서울특별시 노원구 월계3동 삼호아파트 35동 706
호

강혜련

서울특별시 중랑구 중화3동 331-112 선경아트빌라
302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

신진만

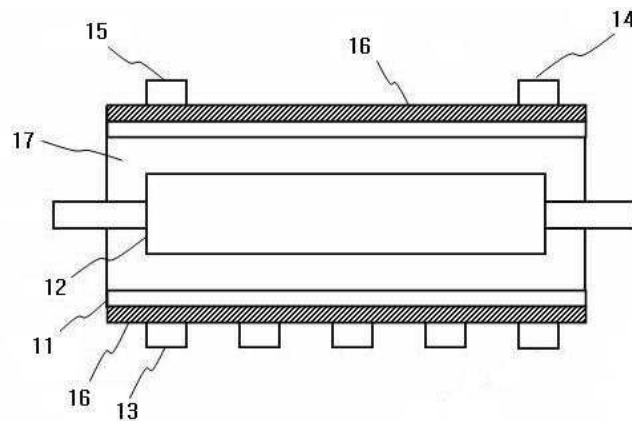
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 고순도 유기발광재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 쿼트-테일러 결정화기에 반응물로 유기발광재료를 원료투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액분리하여 고순도의 유기발광재료를 분리하는 단계를 포함하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김다영

서울특별시 은평구 갈현2동 505-1

이창훈

서울특별시 종로구 명륜동1가 36-56 양지빌라 101
동 402호

특허청구의 범위

청구항 1

쿠에트-테일러 결정화기에 반응물로 유기발광재료를 반응물 투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액 분리하여 고순도의 유기발광재료를 분리하는 단계를 포함하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서, 결정화 반응은 냉각결정화, 염석결정화, drowning-out 결정화, 용융결정화, 또는 반응결정화 반응인 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법

청구항 3

제 1항에 있어서, 유기발광재료는 유기발광소자를 구성하는 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층 및 발광층을 구성하는 재료에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법

청구항 4

제 3항에 있어서, 유기발광재료는 NPB인 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법

청구항 5

제 1항에 있어서, 유기발광재료는 쿠에트-테일러 결정화기에 형성된 복수의 투입구에서 분할주입되어지는 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광재료의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 유기발광소자에 적용되는 유기발광재료를 99% 이상의 고순도로 대량으로 생산할 수 있는 유기발광재료의 제조방법을 제공함에 있다.

배 경 기 술

[0002] 합성된 고체 유기물질의 정제에 있어서 기존에는 재결정 방법, 크로마토그래피법, 승화법 등을 사용하여 왔다.

[0003] 상기에서 재결정 방법은 고체를 용매에 가열하여 녹여서 과포화 상태를 만든 후 냉각시키면 순수한 물질들이 결정으로 떨어지게 되며 불순물은 용매에 남아있게 되는 방법이다. 하지만 이 방법에 의하면 고순도의 화합물의 획득이 가능하나 이물질이 다량 포함된 용액을 교체시켜야 하기 때문에 생산성이 떨어진다.

[0004] 그리고 상기 크로마토그래피법은 불순한 물질이 포함된 용질을 극성이 높은 정지상을 지나게 하여 혼합물의 극성차에 의해 물질을 분리하는 방법이다. 이때 물질이 흘러나오도록 하는 것을 이동상이라고 하는데 보통 정지상은 실리카겔, 알루미나 등을 사용하며 이동상으로 유기 용매를 사용한다. 이 방법도 소량의 유기물 정제에는 아주 효과적인 방법이지만, 생산성이 떨어지는 단점이 있다.

[0005] 다음으로 Hans J, Wagner 등이 고안한 승화법이 있다(Journal of Materials Science 17(1982)2781~2791). 이와 같은 승화법은 혼합물의 다른 물질간에 극성이 유사하여 크로마토그래피법이나, 재결정으로 분리가 어렵지만 녹는점의 차이가 크게 날 때 사용하는 방법으로, 도 4에 기존에 일반적으로 사용되어 오던 승화정제기의 구조가 도시되어 있다. 이를 참조하여, 정제 시료는 셀(4)내에 담기고, 셀(4)은 내부관(1) 내의 일측에 배치된다. 내부관(1)은 연결부재(3)에 의해서 상호 연결된 것이며, 내부관(1)의 외측을 외부관(2)이 감싸고 있다. 가열기(5)는 외부관(2)의 일측을 둘러싸듯이 설치되는데, 가열기(5)가 배치된 곳은 셀(4)이 배치된 위치에 대응된다. 한편, 진공 펌프(6)는 내부관(1) 타측에 배치되어 내부관(1)의 내부를 진공화시킨다. 가열기(5)를 이용하여 온도를 서서히 올리면 내부관(1)의 전체에 걸쳐서 온도 기울기가 형성되는데 이때 형성되는 온도 분포는 정규 분포 곡선

의 모양을 보인다. 셀(4)의 온도가 그 안에 담긴 정제 대상 물질의 승화점보다 높아지면 물질은 승화되기 시작하며, 이때 형성된 기체 분자는 셀(4)의 구멍을 통해서 외부로 나온 뒤에 압력의 기울기에 의해 진공 펌프(6)가 설치된 방향으로 이동하기 시작한다. 이때, 정제 대상 물질보다 승화점이 높은 불순물은 셀(4)의 내부에 잔류한다. 이동하는 기체 분자는 승화점 이하의 온도를 가진 내부관(1)의 구간에서 다시 고체상으로 전이되어, 내부관(1)의 내표면에 결정 상태로 맺힌다. 충분한 시간이 지나고 나면 가열을 멈추고 서서히 냉각시켜서 상온과 같아지면 내부관(1)을 해체하여 결정 상태의 정제 물질을 긁어내서 회수한다.

[0006] 통상적으로 유기발광소자에 사용되는 물질은 불순물 함유량이 극히 적은 고순도 상태여야 하므로, 단 한번의 정제로는 필요한 순도의 물질을 얻기 어렵다. 따라서 도 4를 참조하여 설명된 장치를 이용하는 정제 방법은 1 회 이상의 승화 정제 과정을 반복하여 순도가 높은 물질을 얻어내야만 한다. 이때 정제 대상 물질을 긁어내는 과정에서 양적손실이 발생하게 된다. 또한 정제를 되풀이할 때마다 외부관(2)을 해체하여야 하므로 정제 대상 물질이 공기 중에 노출되어 산소나 수증기에 의한 오염 또는 변질 현상이 일어날 수 있으며, 전체적으로 정제에 소요되는 시간이 길어진다는 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 고순도 및 고수율의 유기물을 획득하기 위한 새로운 유기물의 정제기가 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 바와 같이 종래기술이 가지는 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로, 그 목적은 유기발광소자에 사용되는 유기발광재료를 99% 이상의 고순도로 대량으로 생산할 수 있는 결정화 방법을 이용한 유기발광재료의 제조방법을 제공함에 있다.

과제 해결수단

[0009] 상기한 바와 같은 기술적 과제는 본 발명에 따른 다음과 같은 구성에 의해 달성된다.

[0010] (1) 쿠에트-테일러 결정화기에 반응물로 유기발광재료를 원료투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액 분리하여 고순도의 유기발광재료를 분리하는 단계를 포함하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법.

[0011] (2) 상기 제 1항에 있어서, 결정화 반응은 냉각결정화, 염석결정화, drowning-out 결정화, 용융결정화, 또는 반응결정화 반응인 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법.

[0012] (3) 상기 제 1항에 있어서, 유기발광재료는 유기발광소자를 구성하는 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층 및 발광층을 구성하는 재료에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법.

[0013] (4) 상기 제 3항에 있어서, 유기발광재료는 NPB인 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법.

[0014] (5) 상기 제 1항에 있어서, 유기발광재료 함유 용액과 반응매는 쿠에트-테일러 결정화기에 형성된 복수의 투입구에서 분할주입되어지는 것을 특징으로 하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법.

효 과

[0015] 본 발명의 상기 구성에 의하면, 유기발광소자에 사용되는 유기발광재료를 고순도로 대량으로 생산할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 결정화 방법에 의하면 99% 이상의 순도를 가지는 유기발광재료를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 쿠에트-테일러 결정화기에 반응물로 유기발광재료를 원료투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액분리하여 고순도의 유기발광재료를 분리하는 단계를 포함하는 고순도의 유기발광재료의 제조방법을 포함한다.

- [0017] 본 발명에서 「유기발광재료」라 함은 발광층 뿐만 아니라, 유기발광소자를 구성하는 유기물층 즉, 전공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 및 전자수송층에 사용될 수 있는 고분자 내지는 저분자의 유기물을 말한다.
- [0018] 본 발명에서 적용가능한 결정화 반응으로는 냉각결정화, 염석결정화, drowning-out 결정화, 용융결정화, 및 반응결정화에서 선택되는 1종의 반응을 들 수 있으며, 2종 이상의 결정화 반응을 혼용하여 적용할 수도 있다.
- [0019] 이하, 본 발명의 내용을 결정화 반응 중 drowning out 결정화 방법을 예를 들어 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0020] 도 1은 본 발명 결정화 반응에 사용될 수 있는 결정화 반응기의 구성을 예시하고 있다. 상기 반응장치는 반응조(11), 로터(12), 원료투입구(13), 생성물 배출구(14), 필요에 따라 결정화를 위한 시드, 첨가제 또는 반응매의 투입구(15), 반응조에 열을 공급하는 열공급부(16)를 포함하고 있다. 부호 17은 반응조 내부 공간을 나타낸다.
- [0021] 결정화 원료인 유기발광재료는 반응조(11)의 일측에 구비된 원료투입구(13)를 통해 투입된다. 이때 원료투입구(13)는 반응조의 일측에 구비되는 것 뿐만 아니라, 반응조의 중앙에 위치하여도 좋으며, 두개 이상 설치되어도 좋다. 원료투입구(13)를 복수개로 하여 일정간격으로 설치할 경우에는 반응물을 일정 분율로 분할하여 투입할 수도 있다. 이와 같이 반응물을 분할하여 투입하는 것은 결정의 성장을 우세하게 하여 거대결정입자를 제조하는 경우에 보다 유리하다.
- [0022] 반응조(11) 내부로 투입되는 유기발광재료 함유 용액의 농도는 10~25g/L 정도가 바람직하다. 상기한 농도범위를 벗어나는 경우에는 결정화 반응이 지연되거나 원하는 순도를 얻기가 곤란한 경우가 있다.
- [0023] 상기 본 발명에 따른 결정화 반응을 수행함에 있어 유기발광재료 함유 용액에 사용될 수 있는 용매로 극성 용매 또는 무극성 용매 모두 사용될 수 있다. 또한, 상기 본 발명의 반응을 수행하기 위해 반응매로서 물 또는 유기 용매가 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용부피(working volume)를 대략 20ml로 할 때, 상기 반응매는 반응기내에 분당 1 내지 2ml의 비율로 투입하면 좋다. 이는 고순도의 결정을 얻기 위해 적합하다.
- [0024] 도 2는 본 발명 결정화 반응기를 포함하는 유기발광재료의 분리공정시스템의 전체 구성도를 예시하고 있다. 부호 20은 결정을 포함하는 용액으로부터 결정을 분리하기 위한 고액분리기, 도면부호 30은 고액분리 후 얻어진 용액으로부터 용매와 반응매를 분리회수하기 위한 증류탑이며, 부호 40은 용매를 회수하는 용기를 나타내고, 부호 21~23은 펌프를 나타낸다.
- [0025] 이와 같이 유기발광재료(예: NPB)를 용매에 원하는 농도로 녹인 후 용액상태의 유기발광재료 함유 용액을 펌프(21)를 이용해 반응조(11) 내부로 주입하며 동시에 반응매는 펌프(22)를 이용해 반응매 투입구(15)를 통해 주입한다. 이와 같이 반응조(11)내에 주입된 유기발광재료 함유 용액과 반응매는 로터(12)가 회전함에 따라 쿠테-테일러 반응기(10) 내에서 교반이 이루어지게 된다.
- [0026] 상기 로터(12)는 외부에 회전모터 (미도시)에 의해 회전된다. 로터(12)의 회전속도가 임계치 이상을 나타내면 로터(12) 주위의 유기발광재료를 함유한 유체들이 회전축으로부터 연직방향으로 원심력을 받아 이동하고 이에 의해 테일러 와류가 형성된다. 이에 의해 유기발광재료를 함유한 용액의 유동은 매우 규칙적이고 온도분포가 매우 균일한 상태를 얻을 수 있으며, 또한 균일한 결정의 입자크기를 얻는 것이 가능해진다. 본 발명의 유기발광재료의 결정화 반응에서의 상기 로터(12)의 회전수는 특히 한정되는 것은 아니나, 150~300rpm, 바람직하게는 180~230rpm, 보다 바람직하게는 190~210rpm의 범위에서 정해진다.
- [0027] 로터(12)의 회전운동에 따라 용액에서 테일러 와류가 형성되는 과정은 도 3에 제시되어 있다. 이에 의하면 반응조 내에서의 유체의 흐름은 로터(12)의 축을 따라 주기적으로 배열되는 와류 셀들로서 특성화되어질 수 있다. 예를 들어, 로터(12)와 반응조(11)의 사이에 유체가 흐를 때 로터(12)가 회전함에 따라 원심력에 의해 로터 부근의 유체들이 고정된 반응조(11) 방향으로 나가려는 경향을 가지게 된다. 이로 인해 유체층이 불안정하게 되어 테일러 와류가 형성된다. 와류 영역은 로터의 회전속도가 임계치 이상일 때 나타난다. 각 흐름요소는 서로 반대 방향을 회전하는 고리모양의 와류쌍으로 이루어져 있고, 각 셀의 축방향 길이는 로터(12)와 외부 반응조(11) 사이의 거리와 거의 같다. 따라서 본 발명에 따른 반응장치는 각각 같은 부피와 체류 시간을 갖게 된다.
- [0028] 이와 같이 본 발명의 반응장치에서는 테일러 와류를 이용함으로써 유동이 매우 규칙적이고 균일한 혼합을 얻을 수 있으며, 온도분포가 모든 영역에서 균일하여 균일한 입자크기를 나타낸다.
- [0029] 본 발명의 실시예에서는 바람직하게는 반응조(11)의 내부에 설치되는 상기 로터(12)는 원통형상을 가지는 것으로 하였으나, 하지만 이외에도 열전달을 효율적으로 수행할 수 있으면서 결정화를 위한 충분한 표면적을 제공할 수 있다면 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 거대분자의 생산을 목적으로 하는 것이라면 로터(12)의 형태는

테이퍼 형상을 가지거나, 직경이 다른 복수의 원통이 직경이 점차 감소하는 순서로 직렬로 연결된 형상을 가질 수도 있다.

[0030] 또한 상기 실시형태는 로터(12)가 외부 회전모터(미도시)에 의해 회전하는 것으로 설명되어 있지만, 이에 한정되는 것은 아니며 역으로 반응조(11)가 외부 회전모터에 회전하도록 구현하는 것에 의해서도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

[0031] 반응온도의 제어는 반응조(11)에 설치된 열공급부(16)에 의해 공급되는 열량의 제어를 통해 조절될 수 있다. 바람직하게는 상기 열공급부(16)는 자켓형태로 구현될 수 있다. 본 발명의 결정화 반응을 위한 반응온도는 특히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 20~60℃의 범위내에서 균일하게 유지된다.

[0032] 상기 과정에 의해 반응조 내부에서는 균일하게 혼합된 유기발광재료 함유 용액과 반응매의 작용에 의해 유기발광재료 함유 용액의 과포화도가 낮아져 유기발광재료의 결정을 석출시킨다. 상기와 같이 얻어진 유기발광재료의 결정은 배출구(14)를 통해 배출되어지고, 고액분리기(20)로 전송되어 고순도로 정제된 유기발광재료의 결정을 얻을 수 있다.

[0033] 고액분리기(20)에 의해 분리된 유기발광재료의 결정 이외의 용액 즉, 용매 와 반응매는 증류탑(30)에서 각각 회수된다. 회수된 용매에 녹아있는 잔류 유기발광재료는 회수용기(40)에 보내지고 여기서 유기발광재료의 농도를 조절하여 다시 펌프(23)에 의해 결정화 반응기(10)로 보내진다.

[0034] 이상 설명한 결정화 방법은 drowning out 결정화 방법에 관한 것이지만, 냉각결정화 반응을 수행하기 위해서라면 반응매를 사용하지 않고, 유기발광재료가 용해 또는 용융된 반응물을 원료투입구에 투입하고, 반응기내의 온도를 냉각하여 결정화 반응을 수행하면 된다. 이때 반응기내의 온도는 반응기를 구성하는 로터(12) 내에 냉매를 흐르게 하는 방법으로 조절할 수 있다.

[0035] 이때 로터(12)의 회전속도는 반응물의 효율적인 냉각을 위해 대략 50~70rpm의 범위에서 수행하는 것이 좋으며, 반응기의 온도는 결정화하고자 하는 유기발광재료의 종류에 따라 정해진다.

[0036] 상기한 바와 같이 본 발명에 의하면 유기발광재료의 정제에 사용하는 장치의 규모가 작고 (0.5 L의 반응기가 월 1 kg 이상 생산할 수 있음), 정제 횟수를 기존 3~6회에서 1~4회로 감소시킬 수 있다. 또한 일반적인 승화정제기가 250℃ 이상의 고온영역에서 정제과정이 진행되는 반면, 본 발명에서는 상온과 같은 저온영역에서도 정제가 가능하다.

[0037] 또한, 정제에 소요되는 시간을 절약하여 생산성은 20~30배 정도 향상되며(승화기는 24~32시간 이상 소요되는데 1시간 이내 정제 완료), 용매를 재활용 할 수 있어서 경제적이고, 더욱이 금속 및 이온을 매우 효과적으로 제거할 수 있다 (Pd 이온을 0.2 ppm 이하로 제거).

[0038] 이하 본 발명의 내용을 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 다만 하기 예시된 실시예는 유기발광소자의 제작에 많이 사용되는 NPB(N, N-다이(나프탈렌-1-일)-N, N-다이페닐-벤지딘)를 예를 들어 설명하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시되는 것일 뿐 이에 의해 본 발명의 권리범위가 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0039] <실시예 1> 용석결정화 방법에 의한 NPB 결정의 제조

[0040] 하기와 같은 조건에 따라 각 원료를 쿼트-테일러 반응장치에 투입하고, 반응을 진행하여 고순도의 NPB 결정을 회수하였다.

[0041] (1) 실험 조건:

	용매/반응매	NPB용액농도 (g/L)	교반속도	온도조건 ℃	working volume (mL)
1	THF/water	10	200rpm	25	20 (분당 2mL 물 주입)
2	THF/water	22		60	25 (분당 1mL 물 주입)

(2) 실험 결과 (HPLC 분석):

	회수율 (%)	순도 (%)
1	10분:94.44 30분:94.83	99.83
2	10분:87.90 60분:97.04	100

기존의 승화정제기를 이용하여 얻은 NPB 순도는 97.81%이었던 것이 본 발명에 따른 결정화 반응을 수행한 후의 NPB 순도는 99.83%, 100% 로 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다.

<실시예 2> 냉각결정화 방법에 의한 NPB 결정의 제조

하기와 같은 조건에 따라 원료를 쿼트-테일러 반응장치에 투입하고, 반응을 진행하여 고순도의 NPB 결정을 회수하였다.

(1) 실험 조건:

	용매	NPB용액농도 (g/L)	교반속도	온도조건 ℃	working volume (mL)
1	THF	27	60rpm	60→ -20	20
2	THF	30		60→ -20	25

(2) 실험 결과 (HPLC 분석):

	회수율 (%)	순도 (%)
1	38.7	99.81
2	38.8	99.82

따라서, 본 발명 실시예에 따른 결정화 반응은 OLED, 토너 등의 제작시 요구되는 고순도의 NPB 결정을 제공할 수 있다.

상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시 예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 사용된 쿼트-테일러 반응기의 단면도

도 2는 본 발명에 따른 고순도 NPB 결정의 제조공정 시스템의 구성도

도 3은 본 발명에 사용된 쿼트-테일러 반응기 내부에서의 와류특성을 보여주는 설명도

도 4는 종래 승화정제기의 일반적인 구성도

<도면의 주요부분에 대한 부호설명>

11: 반응조

12: 로터

13: 반응물 투입구

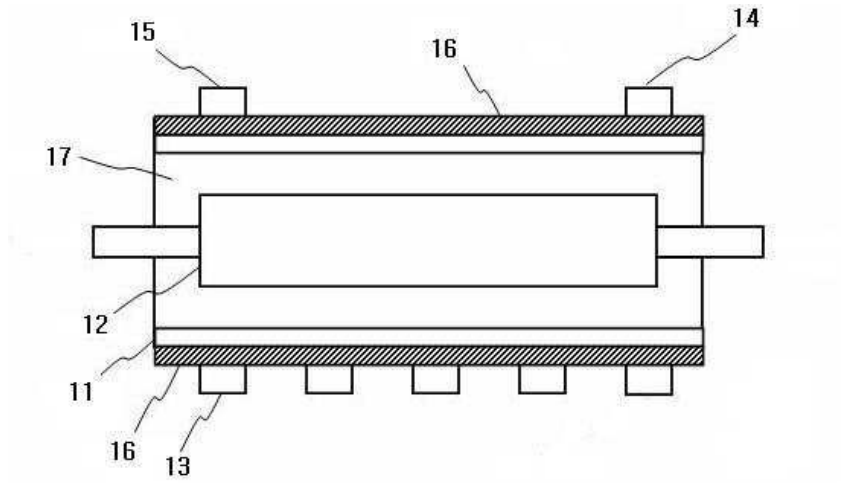
14: 생성물 배출구

16: 열공급부

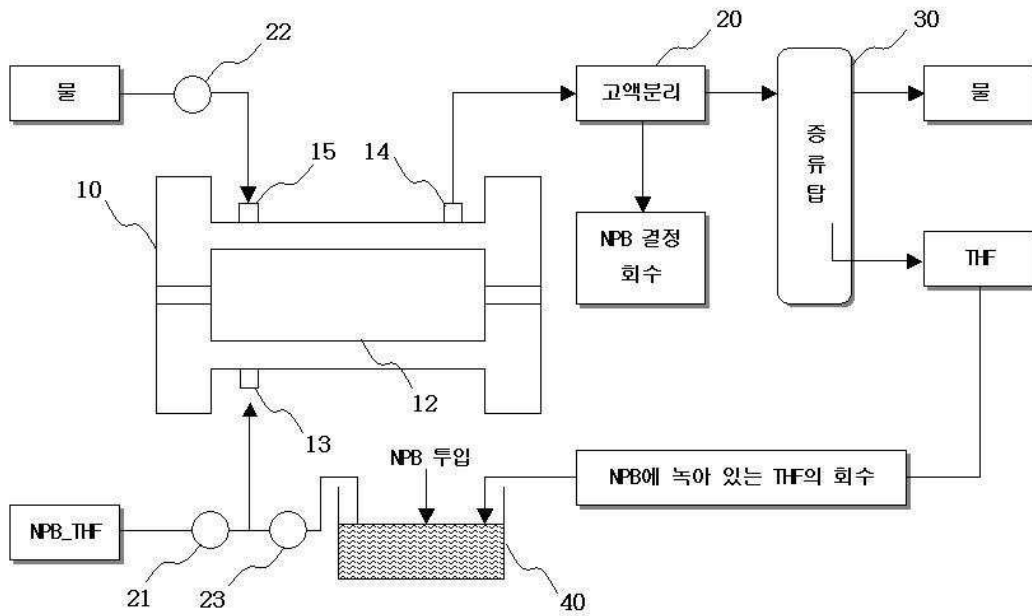
[0064] 17: 반응조의 내부공간

도면

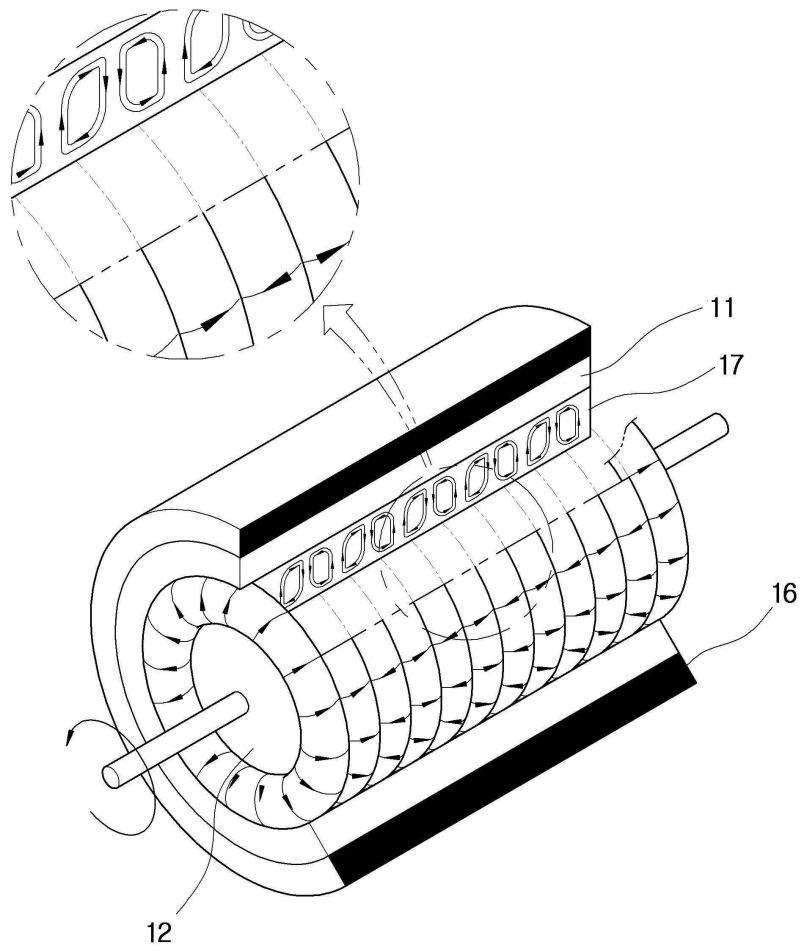
도면1



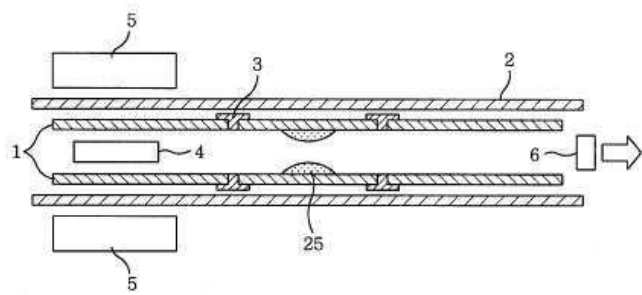
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	制造高纯度有机发光材料的方法		
公开(公告)号	KR1020100134856A	公开(公告)日	2010-12-24
申请号	KR1020090053198	申请日	2009-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	KNDT & I		
申请(专利权)人(译)	非贸易股份有限公司.		
当前申请(专利权)人(译)	非贸易股份有限公司.		
[标]发明人	HONG JONG PAL 홍종팔 KANG HYE RYEON 강혜련 KIM DA YOUNG 김다영 LEE CHANG HOON 이창훈		
发明人	홍종팔 강혜련 김다영 이창훈		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	新进的人		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种制备石英 - 钛结晶器的方法，包括步骤：将有机发光材料作为Kuett-Taylor结晶器中的反应物注入原料入口；旋转转子以在反应的材料中形成泰勒涡旋以进行结晶反应；并通过溶液与结晶器出口的固液分离来分离高纯度有机发光材料。

