



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월11일
(11) 등록번호 10-1403470
(24) 등록일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) B01D 9/00 (2006.01)
B01D 7/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0126841
(22) 출원일자 2013년10월23일
심사청구일자 2013년10월23일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009007287 A
JP2005149924 A
KR101319822 B1
KR101268916 B1

(73) 특허권자
신상규
경기 성남시 분당구 정자로 56, 110동 805호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
신성소재 주식회사
충청북도 진천군 덕산면 신척리 신척산업단지 2-7블럭
(72) 발명자
신상규
경기 성남시 분당구 정자로 56, 110동 805호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
김광식
경기도 안산시 상록구 중보로 22, 102동 101호(사동, 늘푸른아파트)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오세주

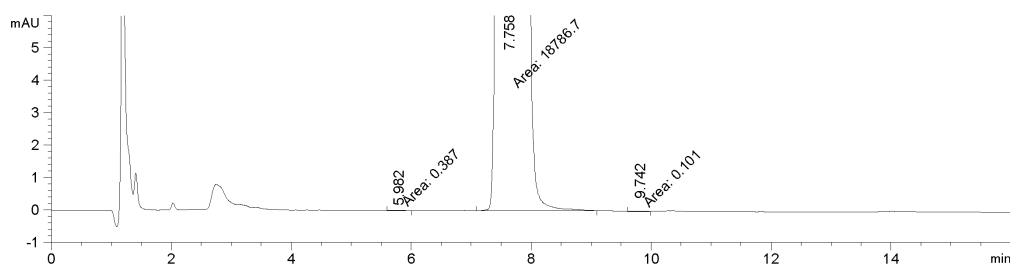
(54) 발명의 명칭 회수된 유기발광재료의 정제방법

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 유리기판에 진공증착시킨 후 증착기구로부터 회수된 유기발광재료의 정제방법에 관한 것이다.

본 발명의 정제방법은 상기 유기발광재료를 용해도가 높은 추출유기용매인 비극성 유기용매의 슬러리 상태에서 환류시키는 전처리공정과 실리카겔 흡착분리공정 및 승화정제공정을 수행하여 공정의 단순화 및 적용의 용이성을 구현하면서도 재사용이 가능할 수준의 99.97% 이상의 순도와 90% 이상의 고수율로 유기발광재료를 정제할 수 있다. 이에, 본 발명의 정제방법은 종래에 동일목적으로 사용하던 방법대비 용매 사용량이 적고, 여과의 편리성 등의 적용이 간편하고, 회수된 유기발광재료의 품질은 안정적으로 고순도로 유지할 수 있으므로 유기 발광 표시장치의 산업화에 기여할 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 유리기판에 진공증착시킨 이후, 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 추출유기용매의 슬러리 상태에서 환류시켜 불순물을 용출하고, 상기 슬러리 상태에서 환류시킨 후, 유기발광재료에 대한 용해도가 낮은 유기용매를 첨가하여 순도 99.0% 이상의 준정제된 유기발광재료를 석출하는 전처리공정;

상기 준정제된 유기발광재료를 추출유기용매에 재용해시킨 후, 실리카겔 흡착제를 이용하여 불순물을 흡착시켜 정제하되, 실리카겔 흡착제를 혼합 교반한 혼합액에 비극성용매를 첨가하여, 상기 준정제된 유기발광재료에 함유된 극성의 불순물을 실리카겔에 흡착시키고 상기 흡착된 실리카겔을 여과 제거하여, 순도 99.95% 이상의 정제된 유기발광재료를 수득하는 흡착분리공정; 및

승화정제공정;을 수행하여 순도 99.97% 이상의 순정재료를 수득하는 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전처리공정에서 추출유기용매가 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태의 비극성 유기용매인 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기발광재료에 대한 용해도가 낮은 유기용매가 아세톤, 초산에틸, 이소프로판올 및 메틸에틸케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태인 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 추출유기용매가 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 그 혼합형태인 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 비극성용매가 탄소수가 C_5 내지 C_8 인 포화탄화수소의 선형 구조, 그의 환형 구조 또는 그의 이성질체에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태인 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 흡착분리공정이 실리카겔 흡착제에, 활성탄 또는 활성 알루미늄에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 더 혼합사용된 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 흡착분리공정에서 불순물을 흡착시킨 실리카겔을 여과 제거한 후, 여액에 펜탄, 시클로헥산, 헥산, 시클로헥산, 펩탄, 시클로헥탄 및 옥탄으로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 그 혼합형태의 비극성

유기용매를 첨가하여 정제된 재료를 석출시키는 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 회수된 유기발광재료의 정제방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 기판에 진공증착시킨 후 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 용해도가 높은 추출유기용매인 비극성 유기용매의 슬러리 상태에서 환류시키는 전처리공정과 실리카겔 흡착분리공정 및 승화정제공정을 수행하여 공정의 단순화 및 적용의 용이성을 구현하면서도 재사용이 가능할 수준의 99.97% 이상의 순도와 공정별 90% 이상의 고수율로 수득하는 회수된 유기발광재료의 정제방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 정보기술의 발달로 전자기기의 발전이 눈부시게 빠른 속도로 진행되고 있는 중에서도 영상을 보여주는 표시장치가 혁신적으로 변화하고 있다.

[0003] “스스로 빛을 낸다”라는 개념을 갖는 유기발광소자(organic light emitting diode: OLED)를 이용한 유기 발광 표시장치는 두께가 얇고, 색감이 진하며, 응답속도가 빨라 잔상이 거의 없고, 시야각이 넓으며, 휘어지게 만들 수 있고, 에너지 효율 등이 좋아 차세대 꿈의 표시장치로 기대되고 있다. 그러나 현재 대형화가 어렵고, 수명이 짧으며, 단가가 비싼 단점이 있어 이의 개선이 요구되고 있다.

[0004] 유기 발광 표시장치의 구조는 양극과 음극 사이에 유기발광재료가 샌드위치와 같이 들어가 있다. 양극에서 공급되는 정공과 음극에서 공급되는 전자가 주발광층에서 결합하여 여기상태로 되었다가 안정한 기저상태로 돌아올 때 에너지 차이에 의한 에너지가 빛으로 발생하는 자체 발광형 표시장치이다.

[0005] 유기발광재료는 정공주입층, 정공수송층, 적색/녹색/청색발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 구성하는 재료로 사용되고 있으며 형광 또는 인광 유기화합물로 되어있다.

[0006] 최근에는 유기발광재료가 종래 형광재료에서 발광효율이 좋고, 적은 전력으로 선명한 화면을 긴 시간 구현할 수 있으며, 열에 안정한 인광재료로 바뀌는 추세이다.

[0007] 이러한 유기발광재료는 고진공 하에서 증발에 의해 기판에 증착된다. 200 내지 300℃의 도가니에서 증발되어 고진공의 흡입력에 의해서 기판에 증착되는데 기판에 증착되는 사용율이 투입량의 5 내지 10%로 낮고 나머지는 증착기구, 즉 방착판이나 마스크에 증착되고 사용 후 일부는 도가니에 남아서 배출되어 버려진다.

[0008] 따라서, 유기 발광 표시장치의 단가가 비싼데 유기발광재료의 원가율이 20 내지 30%를 차지하고 있어 이렇게 버려지는 고가의 유기발광재료를 회수하고 순수하게 정제하여 재사용하는 시도는 필연적인 숙제이다. 이에 유기 발광 표시장치의 원가절감에 크게 기대되고 산업화되는 과정에서 해결해야 할 과제임이 분명하다.

[0009] 더욱이, 발광효율을 높이기 위해 단일목적 층에 도판트 또는 복합재료를 사용하고 있어 배출되는 유기발광재료의 순도의 폭이 유기발광층의 종류에 따라 넓어지고 있으며, 재료에 따라 200 내지 300℃의 도가니에서 수십 시간 동안 열을 받아 여러 종류의 분해물질이 발생하여 대체적으로 도가니에 머무는 시간에 따라서 다르지만 배출 시 순도가 94 내지 98% 정도로 낮다. 따라서, 이러한 낮은 순도로 회수된 유기발광재료를 재사용하기 위해서는 순도 99.97% 이상으로 정제되어야 한다.

[0010] 이러한 노력의 일례로, 본 출원인에 의한 대한민국특허 제1268916호에 개시한 유기발광재료의 회수방법에서는 유기발광재료가 증착된 증착기구를 용출조에 용해시킨 후 미정제된 유기발광재료를 회수한 후 고분자 흡착수지로 분리정제하는 방법을 제시한 바 있다.

[0011] 또한, 본 출원인에 의한 대한민국특허 제1289792호에는 상기 발명에서 고분자 흡착수지로 증진된 칼럼을 사용함에 수반되는 낮은 수율과 공정의 복잡성에 대한 문제점을 개선하고자 활성탄 흡착제를 이용하여 불순물을 흡착시켜 제거하여 정제하는 방법을 제시한 바 있다.

[0012] 그러나 상기 발명에서 활성탄 흡착법을 사용할 경우는 활성탄이 흡착물의 특성에 따라 불순물을 선택적으로 흡착하여 제거하는 것이 아니라 활성탄 산소에 의한 강한 흡착력이 무작위로 흡착되어 목적물까지 흡착시켜 제거되어 낮은 수율의 문제점은 여전히 남게 된다. 또한 분말 활성탄의 입자크기가 0.2 내지 75 μ m로 작은 입자가 사용되기에 분말이 날려 반응부가 겹게 오염되며, 사용 후 이를 다시 여과하여 제거 할 때는 높은 여과압력에

건디는 두껍고 세공이 작은 0.2 μ m 이하의 여과지를 사용해야 하는 등의 어려움이 있다.

[0013] 또한 활성탄 흡착제는 극성물질의 흡착력이 약해 특징적인 극성불순물을 흡착시켜 제거할 때는 많은 양을 사용해야 하는 어려움이 있다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 낮은 순도로 회수된 유기발광재료를 재사용이 가능한 순도로 정제하는 방법에 대하여 꾸준히 연구한 결과, 증착기구에서 회수하여 부위별 품질이 94 내지 98%로 불균일한 미정제의 유기발광소재를 용해도가 높은 소량의 유기용매를 사용하여 슬러리(slurry) 상태에서 환류하면서 용액 상으로 불순물을 추출한 후, 공정이 단순하고 극성물 흡착에 효율적인 실리카겔 흡착제를 사용하여 99.95%이상으로 순도와 수율을 향상시키고, 이후 승화정제하며 최종품질을 99.97% 이상으로 순수 정제 가능함을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 기관에 진공증착시킨 후 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 공정이 단순하고 적용이 쉬우며, 재사용이 가능할 수준의 순도와 높은 수율을 구현하는 회수된 유기발광재료의 정제방법을 제공하는 것이다.

[0016] 이에, 본 발명의 목적은 회수된 미정제의 유기발광재료를 전처리공정과 실리카겔 흡착분리공정을 최적화하고, 승화정제공정을 통해 고순도와 고수율을 구현한 유기발광재료의 정제방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 기관에 진공증착시킨 이후, 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 소량의 추출유기용매에 넣어 슬러리 상태에서 환류시켜 불순물을 용출하여 순도 99.0% 이상의 준정제된 재료를 석출하는 전처리공정;

[0018] 실리카겔 흡착제를 이용하여 상기 준정제된 재료에 함유된 불순물을 흡착시킨 실리카겔을 여과 제거하여 순도 99.95% 이상의 정제된 재료를 수득하는 흡착분리공정; 및

[0019] 승화정제공정;을 수행하여 순도 99.97% 이상의 순정제된 재료를 수득하는 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법의 전처리공정에서 사용되는 추출유기용매는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태의 비극성 유기용매를 사용하는 것이다.

[0021] 상기 전처리공정은 슬러리 상태에서 환류시킨 후, 유기발광재료에 대한 용해도가 낮은 유기용매를 첨가하여 유기발광재료를 석출시켜 순도 99.0% 이상의 준정제된 재료를 수득한다.

[0022] 이때, 상기 유기발광재료에 대한 용해도가 낮은 유기용매로 바람직하게는 아세톤, 초산에틸, 이소프로판올 및 메틸에틸케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태를 사용하는 것이다.

[0023] 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법의 흡착분리공정은 전 공정에서 준정제된 재료를 추출유기용매에 재용해시킨 후 실리카겔 흡착제를 혼합 교반한 혼합액에 비극성용매를 첨가하여 극성의 불순물을 실리카겔에 흡착시켜 이를 여과 제거한다.

[0024] 이때 상기 추출유기용매가 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 그 혼합형태이며, 비극성용매는 탄소수가 C₅ 내지 C₈인 포화탄화수소의 선형 구조, 그의 환형 구조 또는 그의 이성질체에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태로서, 더욱 바람직하게는 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 펩탄, 시클로헥탄 및 옥탄으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태이다.

[0025] 본 발명의 정제방법에서, 흡착분리공정은 실리카겔 흡착제에, 활성탄 또는 활성 알루미늄에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 더 혼합 사용될 수 있다.

[0026] 또한, 상기 흡착분리공정에서 불순물을 흡착시킨 실리카겔을 여과 제거한 후, 여액에 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 펩탄, 시클로헥탄 및 옥탄으로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 그 혼합형태의 비극성 유기용매

를 첨가하여 정제된 재료를 석출시켜 순도 99.95% 이상의 정제된 재료를 수득한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 기관에 진공증착시킨 후 배출될 때 다수의 불순물이 포함된 채 회수된 미정제의 유기발광재료를 재사용이 가능할 수준의 99.97% 이상의 순도와 공정별 90% 이상의 고수율로 수득할 수 있는 정제방법을 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법은 특정의 전처리공정과 실리카겔 흡착분리공정의 단순한 공정을 수행하면서도 품질이 개선되며, 순도와 동시에 수율이 향상되어 고가의 유기발광재료를 재사용함으로써 유기 발광 표시장치의 제조원가를 크게 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서 증착기구로부터 회수된 미정제 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과이고,

도 2는 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서, 제 1의 전처리공정을 통해 준정제된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과이고,

도 3 은 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서, 제2의 흡착분리공정을 통해 정제된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0031] 본 발명은 1) 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광재료를 기관에 진공증착시킨 이후, 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 소량의 추출유기용매에 넣어 슬러리 상태에서 환류시켜 불순물을 용출하여 순도 99.0% 이상의 준정제된 재료를 석출하는 전처리공정;

[0032] 2) 실리카겔 흡착제를 이용하여 상기 준정제된 재료에 함유된 불순물을 흡착시킨 실리카겔을 여과 제거하여 순도 99.95% 이상의 정제된 재료를 수득하는 흡착분리공정; 및

[0033] 3) 승화정제공정;을 수행하여 순도 99.97% 이상의 순정재료를 수득하는 것을 특징으로 하는 회수된 유기발광재료의 정제방법을 제공한다.

[0034] 이하, 각 공정별 특징을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서 제1공정은 일차적으로 증착기구에서 주격으로 끊어 모으거나 용출액으로 추출하여 미정제의 유기발광재료를 회수한다. 이때, 회수된 미정제의 유기발광재료에는 도가니에서 증발될 때 200 내지 300℃의 높은 온도에서 분해된 많은 종류의 불순물과 발광효율을 높이기 위해 첨가된 도판트 등의 복합물질이 포함되어 순도는 94 내지 98%를 보인다.

[0036] 특히, 유기발광재료가 높은 온도에서 20 내지 30시간 동안 증발되어 증착될 때 처음에 증발된 재료와 나중에 증발된 재료가 높은 온도의 도가니에서 머문 체류시간에 따라 순도의 차이가 많이 발생한다. 따라서 회수된 시간과 부위에 따라서 순도가 일정하지 않아 우선 회수된 미정제의 유기발광재료를 균일하면서 일정수준 이상으로, 즉 실리카겔 흡착제로 불순물을 제거하는 미세정제를 수행하기 위해서는 99.0% 이상으로 정제하는 전처리공정이 필요하다.

[0037] 도 1은 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서 증착기구로부터 회수된 미정제 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서, 18 종류의 불순물이 관찰되고 순도 97.53%를 보이고 있다.

[0038] 일반적으로 유기발광재료는 열에 안정하고 반응성이 없는 특성을 갖고 있어 분자의 말단기 구조가 선형사슬이 아니고 포화된 환형 구조의 분자량 500 내지 1,000인 비극성 유기물로 되어있다. 이러한 특징 때문에 제1공정에서는 용해도가 높은 비극성 유기용매를 추출유기용매로 사용하여 유기발광재료를 용해시킨다.

[0039] 또한 분해된 불순물들도 목적물의 유기발광재료에 비교해서 극성도의 차이는 있지만 비극성물질들이 많아 비극성용매 상에서 불순물을 용해시켜 제거할 수 있다.

[0040] 이러한 목적에 사용되는 전처리공정에서의 추출유기용매로는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로

로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 사용되는 것이 바람직하다.

- [0041] 구체적으로, 전처리공정은 미정제된 유기발광재료를 용해도가 높은 비극성용매에 완전히 용해시키지 않고 재료가 잠길 정도의 슬러리(slurry) 상태로 넣고 용매의 비점에서 3 내지 5시간 동안 충분히 환류시킨다. 이때 환류하는 동안, 입자들이 용해와 석출을 반복적으로 수행하면서, 얻고자 하는 목적물인 유기발광재료보다 용해도가 높은 불순물들이 용액상으로 용출된 상태로 남아 제거됨으로써, 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 전처리공정은 슬러리 상태에서 사용된 추출유기용매가 불순물뿐 아니라 목적물에 대해서도 용해도가 높아, 상기 슬러리 상태에서 환류시킨 후, 추출용액에 유기발광재료가 용해되어 있다.
- [0043] 이에, 추출용액에 용해되어 있는 유기발광재료에, 상대적으로 용해도가 낮은 유기용매를 첨가하여 순도 99.0% 이상의 준정제된 재료로 석출시켜 수득한다[표 1].
- [0044] 이때, 상기 유기발광재료에 대한 용해도가 낮은 유기용매는 환류에 사용된 추출유기용매보다는 약간 극성이지만 극성과 비극성용매의 중간 정도의 유기용매를 사용한다.
- [0045] 바람직하게는 아세톤(acetone), 초산에틸(ethyl acetate), 이소프로판올(isopropanol) 및 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태를 사용하는 것이다.
- [0046] 이때, 에탄올과 메탄올과 같은 극성용매를 사용하면 불순물이 모액으로 제거되지 않고 같이 석출하여 순도의 개선이 미미하게 된다[표 2]. 상기와 같이 추출유기용매와 석출을 목적으로 한 용매간의 혼합용매의 구성으로 볼 때, 전체적으로 비극성용매 상에서 결정화하여 품질을 99.0% 이상으로 균일하게 수득할 수 있다.
- [0047] 도 2는 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서, 제 1의 전처리공정을 통해 준정제된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서, 순도 99.52%를 제시하고 있다.
- [0048] 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서 제2공정은 전처리공정을 통해 수득한 준정제된 재료를 실리카겔 흡착제로 미세정제하는 공정이다.
- [0049] 구체적으로는, 상기 전처리공정에서 수득된 순도 99.0% 이상으로 향상된 준정제된 재료에 함유된 불순물을 실리카겔 흡착제에 흡착시킨 후 이를 여과 제거하여 순도 99.95% 이상의 정제된 재료를 수득하는 흡착분리공정이다.
- [0050] 제2공정에서 사용되는 실리카겔은 실리카 표면에 수 많은 실라놀(silanol) 말단기로 인해 극성을 나타내므로 극성의 불순물 성분이 잘 흡착된다.
- [0051] 또한 입자의 크기가 40 내지 60 μ m로 균일하고, 세공직경이 4 내지 6nm이고, 비표면적이 500 내지 600m²/g이며, 세공용적이 0.6 내지 0.8ml/g으로 다공성의 구조로 인해, 입자크기가 활성탄에 비해 균일하게 커서, 사용 후 물리적인 방법으로 여과하기 쉬운 장점이 있다.
- [0052] 일반적으로, 실리카겔을 이용하여 불순물을 흡착시켜 정제하는 방법은 칼럼에 실리카겔을 충전하고 혼합물을 용매에 용해시킨 후 이를 통과시키면 비극성물질은 용리되어 통과되고 극성물질은 실리카겔에 흡착시켜 분리하는데, 이때 목적물과 불순물의 극성도 차이가 커야 효과적으로 분리가 이루어진다.
- [0053] 그러나 본 발명의 회수된 유기발광재료의 경우는 극성도 차이가 미미하거나 유사한 유사체들이 많아 충전된 칼럼에 의한 크로마토그래피 방법의 적용이 어렵고, 단일 반응조(batch)에 전처리공정을 거친 유기발광재료를 용해도가 높은 비극성 용매에 재용해시킨 후 실리카겔을 넣고 교반한다.
- [0054] 이 과정에서 실리카겔의 극성과는 반대의 강한 비극성용매를 첨가함으로써, 용액상 용매의 극성정도가 더욱 비극성화되면서 용해되어 있던 극성 불순물들이 극성인 실리카겔에 흡착되고 이를 여과 제거하여, 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0055] 제2공정에서, 준정제된 재료를 재용해시킬 때 사용되는 추출유기용매로는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 사용되는 것이 바람직하다[표 3].
- [0056] 부연하면, 상기 추출유기용매로 준정제된 재료를 완전히 용해한 후 실리카겔을 넣고 고체/액체 상태로 교반하면서 강한 비극성용매를 첨가해주면 액상이 비극성화되면서 극성 불순물의 용해도가 낮아져 극성표면을 갖는 실리카겔에 극성 불순물이 전이되면서 흡착이 일어난다.
- [0057] 이때, 강한 비극성용매는 포화탄화수소(saturated hydrocarbon)의 구조로 되어 있으며, 더욱 구체적으로는 탄소

수가 C₅ 내지 C₈인 포화탄화수소의 선형 구조, 그의 환형 구조 또는 그의 이성질체에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 바람직하다.

[0058] 본 발명의 실시예에서는 바람직한 일례로 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 펩탄, 시클로헥탄 및 옥탄으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용하나 이에 한정되지는 아니할 것이며, 상기의 비극성용매를 첨가하여 제2흡착분리공정을 통해, 99.95%의 고순도와 90% 이상의 고수율로 정제된 재료를 석출한다[표 4].

[0059] 상기에서 강한 비극성용매를 첨가할 때 유기발광재료의 평형농도에서 불순물이 최대로 흡착되지만 용해도 이상의 과포화농도가 되면 유기발광재료가 석출되어 손실이 발생하므로 용해도 이하의 농도가 유지되도록 한다.

[0060] 불순물이 흡착된 실리카겔을 여과하여 제거하면 불순물을 분리할 수 있으며, 여과된 여액에 상기의 강한 비극성용매를 첨가하면서 유기발광재료를 석출시켜 수득할 수 있다. 또한 유기발광재료가 석출될 때 비극성 불순물이 모액으로 용해되어 제거되고, 실리카겔 흡착에 의해 극성 불순물이 제거됨으로써 순수하게 유기발광재료를 순도 99.95% 이상으로 수득할 수 있다.

[0061] 본 발명의 제2공정은 실리카겔 흡착제 단독 사용뿐만 아니라, 상기 실리카겔 흡착제에, 활성탄 또는 활성 알루미늄에서 선택되는 단독 또는 그 혼합형태가 더 혼합 사용될 수 있다.

[0062] 본 발명의 실시예에서는 상기 실리카겔 흡착제에, 활성탄 또는 활성 알루미늄을 혼합 사용하여 99.98%의 고순도를 실현하고 있다.

[0063] 도 3은 본 발명의 회수된 유기발광재료의 정제방법에서, 제 2의 흡착분리공정을 통해 정제된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서, 순도 99.98%의 순정재료를 수득한다.

[0064] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0065] 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] <실시예 1> 회수 유기발광재료의 정제

[0067] 제 1의 슬러리 상태에서 환류하는 전처리공정

[0068] 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 배출되는 증착기구에서 회수한 미정제 유기발광재료의 순도가 97.53%인 청색발광재료(GBHX6) 20g을 테트라하이드로퓨란 50ml에 넣은 슬러리 상태에서 비점인 66℃에서 3시간 동안 환류시킨 후 상온에서 아세톤 40ml을 넣고 교반하면서 청색발광재료를 추가로 석출시키고, 여과하고 건조하여 전처리공정을 거친 순도 99.52%의 준정제품 18.3g을 수득하였다.

[0069] 제2의 실리카겔 흡착에 의한 흡착분리공정

[0070] 상기 제1의 전처리공정에서 수득된 순도 99.52%의 청색발광재료 15g을 취하여 톨루엔 200ml에 용해한 후 실리카겔 8.5g을 넣고 상온에서 교반하면서 시클로헥산 80ml를 2시간에 걸쳐 서서히 주입하고 2시간을 교반한 후 여과하여 실리카겔을 제거한다. 이때, 여과된 여액에 시클로헥산 120ml를 추가로 주입하여 석출시켜 여과한 후 건조된 순도 99.98%의 청색발광재료 13.8g을 수득하였다.

[0071] 제3의 승화정제공정

[0072] 상기 제 2의 흡착분리공정에서 수득된 청색발광재료 10g을 취하여 고진공 10⁻⁸ 내지 10⁻¹⁰ torr, 260 내지 280℃에서 승화정제하여 순도 99.99% 순수 완제품 9.0g을 수득하였다.

[0073] <실시예 2~7> 환류시 추출유기용매에 따른 정제

[0074] 상기 실시예 1의 제 1의 전처리공정에서 사용된 테트라하이드로퓨란 대신에, 하기 표 1에 제시된 추출유기용매의 슬러리 상태의 비점에서 환류하면서 불순물성분을 용해시켜 추출하고 석출시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0075] 실시예 7에서 사용되는 혼합용매는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디에틸에테르, 클로로포름, 디클로로에탄 및 염화메틸렌 각각을 동일 부피비로 혼합하여 조제한 용매이며, 42 내지 45℃에서 환류하였다.

【표 1】

구분	추출유기용매	슬러리 전처리 후(GBHX6)	
		순도(%)	수율(%)
실시예 1	테트라하이드로퓨란	99.52	91.5
실시예 2	톨루엔	99.63	90.4
실시예 3	디에틸에테르	99.63	90.2
실시예 4	클로로포름	99.44	92.6
실시예 5	디클로로에탄	99.57	90.9
실시예 6	염화메틸렌	99.50	92.2
실시예 7	혼합용매	99.49	91.8

[0076]

[0077]

상기 표 1에서 확인되는 바와 같이, 증착기구로부터 회수된 미정제의 유기발광재료를 비극성 유기용매를 이용한 슬러리 상태에서 환류시킨 전처리공정 이후, 순도 99.0% 이상과 수율 90% 이상으로 정제되었음을 확인하였다.

[0078]

<실시예 8~10> 환류 후 추출액에서 석출시키기 위한 유기용매에 따른 정제

[0079]

상기 실시예 1의 제 1의 전처리공정에서 유기용매를 사용하여 환류시켜 불순물을 추출한 후, 추출액에 녹아있는 청색발광재료를 석출시키기 위하여 사용된 아세톤 대신에, 하기 표 2에서 제시된 유기용매를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0080]

<비교예 1~2> 환류 후 추출액에서 석출시키기 위한 유기용매에 따른 정제

[0081]

상기 실시예 1의 제 1의 전처리공정에서 유기용매를 사용하여 환류시켜 불순물을 추출한 후, 추출액에 녹아있는 청색발광재료를 석출시키기 위하여 사용된 아세톤 대신에, 하기 표 2에서 제시된 극성 유기용매를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

【표 2】

구분	석출유기용매	슬러리 전처리 후(GBHX6)	
		순도(%)	수율(%)
실시예 8	초산에틸	99.63	90.6
실시예 9	이소프로판올	99.49	91.2
실시예 10	메틸에틸케톤	99.59	90.8
비교예 1	메탄올	98.22	93.2
비교예 2	에탄올	98.45	92.9

[0082]

[0083]

상기 표 2에서 확인된 바와 같이, 추출액에 녹아있는 청색발광재료를 석출시키기 위하여 비극성용매 대신에, 극성이 강하며 용해도가 낮은 용매인 메탄올과 에탄올을 사용하여 석출한 경우, 불순물이 다시 석출하여 순도개선이 미흡하여 품질의 개선효과가 낮다.

[0084]

<비교예 3>농축에 의한 전처리공정에 따른 정제

[0085]

상기 실시예 1의 제 1의 전처리공정에서 환류에 의한 추출이 아니라 다량의 유기용매를 사용한 후 농축에 의한 석출방법과 비교하기 위하여, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 배출되는 증착기구에서 회수한 미정제의 순도가 97.53%인 청색발광재료(GBHX6) 20g을 테트라하이드로퓨란 140ml에 넣고 완전히 용해한 후 용액의 부피가 50ml이 될 때까지 농축하고, 상온에서 아세톤 40ml을 넣고 교반하면서 청색발광 재료를 추가로 석출시키고, 여과하고 건조하여 전처리공정을 거친 순도 98.92%의 준정제품 18.2g을 수득하였다.

[0086]

이상으로부터 수득된 준정제품의 순도가 환류에 의한 불순물 추출방법 대비, 낮은 결과를 확인하였다.

[0087]

<실시예 11~15> 실리카겔 흡착 시 유기용매에 따른 정제

[0088] 상기 실시예 1의 제 2의 흡착분리공정에서 실리카겔 흡착 시 사용된 유기용매 톨루엔 대신에, 하기 표 3에 제시된 유기용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1와 동일하게 수행하였다.

【표 3】

구분	용해용매	실리카겔 흡착정제 후(GBHX6)	
		순도(%)	수율(%)
실시예 11	테트라하이드로퓨란	99.97	92.3
실시예 12	디에틸에테르	99.98	91.6
실시예 13	클로로포름	99.96	92.2
실시예 14	디클로로에탄	99.97	91.9
실시예 15	염화메틸렌	99.96	92.4

[0089]

[0090] 상기 표 3에서 확인된 바와 같이, 실리카겔 흡착시 비극성용매를 사용하여 액상을 비극성화시킴으로써 불순물은 실리카겔에 흡착 분리 제거되어 순도 99.95% 이상으로 정제됨을 확인하였다.

[0091]

<실시예 16~21> 실리카겔 흡착 시 용해도 평형농도화 용매에 따른 정제

[0092]

상기 실시예 1의 제 2의 흡착분리공정에서 실리카겔 흡착 시 청색발광재료를 용해도가 높은 비극성용매에 용해시키고 실리카겔을 넣은 후 강한 비극성용매로 용해도 평형농도로 만들 때 사용하며, 또한 불순물이 흡착된 실리카겔을 제거하고 목적물을 석출시킬 때 사용된 시클로헥산 대신에, 하기 표 4에 제시된 유기용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

【표 4】

구분	평형농도화 용매	실리카겔 흡착정제 후(GBHX6)	
		순도(%)	수율(%)
실시예 16	<i>n</i> -펜탄	99.96	92.0
실시예 17	시클로펜탄	99.96	92.1
실시예 18	<i>n</i> -헥산	99.97	91.0
실시예 19	<i>n</i> -헵탄	99.98	91.9
실시예 20	시클로헵탄	99.97	92.2
실시예 21	<i>n</i> -옥탄	99.96	91.2

[0093]

[0094] 상기 표 4에서 확인된 바와 같이, 강한 비극성용매를 사용하여 목적물질이 석출되지 않게 평형농도를 만들어 불순물을 흡착시켜 제거함으로써, 순도 99.95% 이상과 수율 91% 이상으로 수득하였다.

[0095]

<실시예 22> 흡착제 혼합에 따른 정제

[0096]

상기 실시예 1의 제2의 흡착분리공정에서 사용된 실리카겔 흡착제 8.5g에, 활성탄 1g과 활성 알루미나 1g을 함께 사용하여 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 제 2공정과 동일하게 수행하여, 순도 99.98%의 청색발광재료 13.5g을 수득하였다.

[0097]

이상의 순도를 확인함으로써, 실리카겔, 활성탄 및 활성 알루미나를 혼합하여 사용하는 흡착분리공정을 통한 정제가 가능함을 확인하였다.

[0098]

<실시예 23~31> 회수 유기발광재료 종류에 따른 정제

[0099]

상기 실시예 1에서 사용된 증착기구로부터 회수된 미정제 유기발광재료로서, 청색발광재료(GBHX6) 대신에, 하기 표 5에 제시된 정공수송재료(HT211), 전자주입재료(Liq), 전자수송재료(ET2X4), 발광층 정공보조재료(HTX51),

적색발광재료(GRH3X), 도판트재료(NDP9 및 RD20X), 캐핑재료(CPL) 및 녹색발광재료(UDX)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 제 1의 전처리공정과 제 2의 흡착분리공정을 동일하게 수행하였다.

【표 5】

구분	유기발광재료	미정제품 순도(%)	슬러리 전처리 후		실리카겔 흡착정제후	
			순도(%)	수율(%)	순도(%)	수율(%)
실시예 23	정공수송재료(HT211)	97.4	99.62	90.2	99.96	91.2
실시예 24	전자주입재료(Liq)	98.0	99.41	90.1	99.96	92.1
실시예 25	전자수송재료(ET2X4)	98.4	99.39	91.4	99.97	90.3
실시예 26	발광층 정공보조재료(HTX51)	98.1	99.67	91.7	99.98	90.7
실시예 27	적색발광재료(GRH3X)	97.3	99.66	90.8	99.97	90.6
실시예 28	도판트재료(NDP9)	97.8	99.70	90.5	99.97	90.5
실시예 29	도판트재료(RD20X)	97.5	99.28	90.0	99.95	91.6
실시예 30	캐핑 재료(CPL)	98.2	99.46	91.0	99.96	91.5
실시예 31	녹색발광재료(UDX)	96.9	99.18	90.1	99.95	90.3

상기 표 5에서 확인된 바와 같이, 회수된 유기발광재료별로 고순도와 동시에 90% 이상의 고수율로 순수 정제물을 획득하였다.

<실험예 1> 액체 크로마토그래피 분석

각 공정에서 수득한 유기발광재료의 순도를 확인하기 위해서 액체 크로마토그래피 분석기기(Agilent 1260)와 칼럼(ZORVAX ECLIPSE Plus C18, 4.6×150mm, 3.5 μ m)을 사용하여 분석하였다. 이때, 칼럼 이동상은 테트라하이드로퓨란과 순수(55:45 용량비율)간의 혼합액을 사용하였으며, 시료는 테트라하이드로퓨란에 용해시켜 주입하고, 40℃에서 분리하여 254nm 파장에서 측정하였다.

도 1은 기관에 유기발광재료를 진공증착시킨 이후, 증착기구로부터 회수된 미정제 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서, 18 종류의 불순물을 포함하고 있으며 순도는 97.53%이다.

도 2는 본 발명의 회수 유기발광재료의 정제방법에서 제1의 전처리공정을 거쳐 수득된 준정제된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서, 13 종류의 불순물을 포함하고 있으며 순도는 99.52%이다.

도 3은 본 발명의 회수 유기발광재료의 정제방법에서 제 2의 흡착분리공정을 거쳐 수득된 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과로서 순도 99.98%로 순수 정제물을 확인하였다.

산업상 이용가능성

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 값비싼 유기발광재료가 유리기관에 진공증착된 후 증착기구에 부착되어 배출되는데 이를 회수하고 전처리한 후 흡착분리시켜 순수하게 정제하는 방법을 제공하였다.

본 발명의 정제방법은 회수된 미정제의 유기발광재료를 용해도가 높은 추출유기용매로서 비극성 유기용매의 슬러리 상태에서 환류시키면서 불순물 성분을 추출시켜 제거하여 99% 이상으로 수득하는 전처리공정, 실리카겔 흡착분리공정 및 승화정제공정을 수행하여, 최종적으로 유기발광재료를 순도 99.97% 이상의 순수정제된 재료를 수득할 수 있다.

이에, 본 발명의 정제방법은 종래에 동일목적으로 사용하던 방법대비 용매 사용량이 적고, 여과의 편리성 등의 적용이 간편하고, 99.97% 이상의 순도와 공정별 90% 이상의 고수율로 수득할 수 있다.

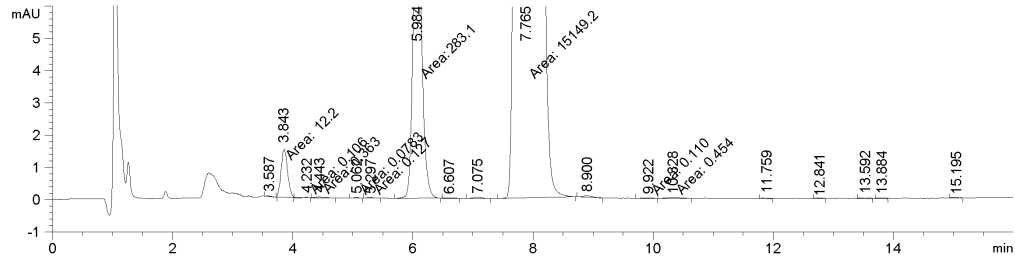
본 발명의 정제방법을 통해, 회수된 유기발광재료의 품질은 안정적으로 고순도로 유지할 수 있어 유기 발광 표시장치의 산업화를 보편화시키는데 크게 기여할 수 있다.

이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형 및 수

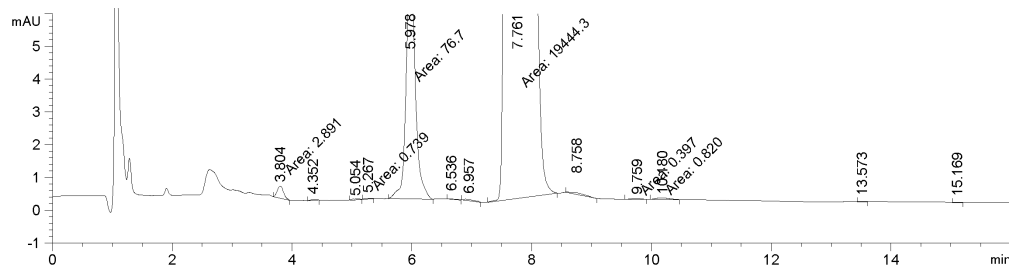
정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

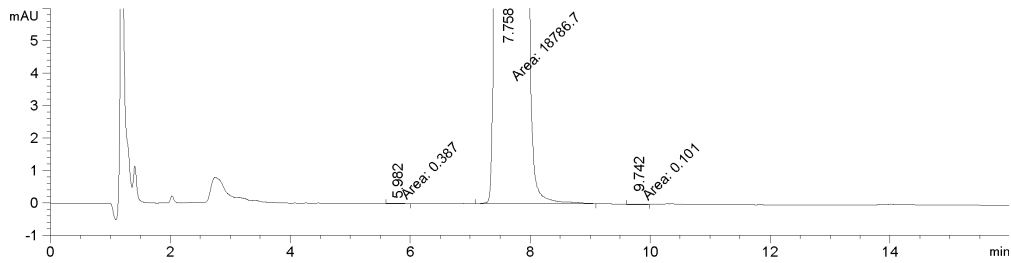
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	发明名称：回收的有机发光材料的纯化方法		
公开(公告)号	KR101403470B1	公开(公告)日	2014-06-11
申请号	KR1020130126841	申请日	2013-10-23
[标]申请(专利权)人(译)	新星材料 SHIN SANG KYU 신상규		
申请(专利权)人(译)	신상규		
当前申请(专利权)人(译)	신상규		
[标]发明人	SHIN SANG KYU 신상규 KIM KWANG SHIK 김광식		
发明人	신상규 김광식		
IPC分类号	C09K11/06 B01D9/00 B01D7/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 B01D7/00 B01D9/00 C09K11/06 H01L51/0001 H01L51/0025		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及在有机发光二极管显示器的制造过程中将有机发光材料真空沉积到玻璃基板上之后，从气相沉积设备中回收的有机发光材料的纯化方法。本发明的纯化方法通过进行预处理过程实现了该方法的简化和应用，其中有机发光材料在作为具有高溶解度的萃取有机溶剂的非极性有机溶剂的浆液状态下回流，硅胶吸附分离过程和升华纯化过程有机发光材料可以以可再利用的水平纯化，纯度为99.97%或更高，纯度高达90%或更高。因此，与常规用于相同目的的方法相比，本发明的纯化方法具有更小的溶剂消耗，并且易于应用如过滤方便性，并且回收的有机发光材料的质量可以稳定地保持在高纯度，从而有助于显示装置的工业化。

