



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월10일

(11) 등록번호 10-1525814

(24) 등록일자 2015년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/56 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0184345

(22) 출원일자 2014년12월19일

심사청구일자 2014년12월19일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010251311 A*

KR101289792 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신성소재 주식회사

충청북도 진천군 덕산면 신척리 신척산업단지 2-7블럭

신상규

경기 성남시 분당구 정자로 56, 110동 805호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)

(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

심사관 : 유창훈

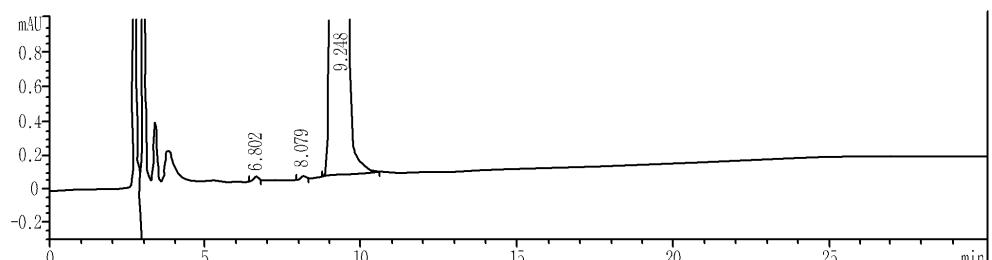
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법

(57) 요약

본 발명은 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 관한 것이다.

본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해한 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시킨 후, 활성탄으로 2차 흡착시켜 불순물을 제거하고 결정화함으로써, 활성탄의 사용량은 줄이면서 복합흡착제를 사용하여 단계적이고 선택적으로 불순물을 흡착시켜, 분리효율을 증대시키고 여과성을 개선하여, 최종 제품을 패널 증착용 유기발광재료로 재사용할 수 있다.

대표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 전공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해시킨 후,

활성백토 및 실리카겔로 이루어진 혼합형태; 또는 상기 혼합형태에, 알루미나 또는 카르복실기(-COOH)를 가지는 양이온 교환수지가 더 혼합된 형태;에서 선택되는 극성흡착제에 의한 1차 흡착과 활성탄에 의한 2차 흡착으로 이루어진 불순물 제거공정 및

상기 불순물 제거공정 이후의 여과액을 결정화하는 공정으로 수행한 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 극성흡착제가 활성백토 및 실리카겔 7:3 내지 3:7중량비율로 이루어진 혼합형태인 것을 특징으로 하는 유기발광재료의 분리정제방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 불순물 제거공정이 15 내지 40°C 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기발광재료의 분리정제방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 불순물 제거공정이 2 내지 3시간 동안의 1차 흡착 이후 2차 흡착이 수행된 것을 특징으로 하는 유기발광재료의 분리정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기용매가 메틸렌클로라이드, 틀루엔, 클로로포름, 디클로로에탄, 디에틸에테르, 클로로벤젠 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 혼합형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기발광재료의 분리정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 결정화공정이 여과액을 농축하여 결정화하거나, 아세톤, 에틸아세테이트, 이소프로판을 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매이거나 혼합해서 사용하여 결정화하는 것을 특징으로 하는 유기발광재료의 분리정제방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 전공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해한 후 극성흡착제로 1차 흡착하고 활성탄으로 2차 흡착하는 복합흡착제를 이용한 불순물 제거공정과 상기 불순물 제거 이후 얻은 여과액을 결정화하는 공정을 통해, 활성탄의 사용량은 줄이면서 복합흡착제 사용으로 단계적이고 선택적으로 불순물을 흡착시켜 재사용이 가능한 수준의 순도와 높은 수율로 수득하고, 흡착제들을 여과하여 제거할 때 여과성을 개선한 유기발광재료의 분리정제방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기발광재료를 패널에 증착시켜 색상을 구현하는 유기 발광 표시장치는 현재 표시장치의 새로운 시대를 구현하는 혁명적인 역할을 시작하고 있다.
- [0003] 모바일 분야에서는 성공적으로 대량 제품이 생산되고 있으나, 텔레비전 분야처럼 표시화면이 큰 경우는 증착시켜야 할 면적크기로 인해 균일한 증착이 관건이며, 이에 따라 생산 수율 향상이 더 요구되고, 아직도 높은 생산 원가가 단점으로 지적되고 있다.
- [0004] 일반적으로 유기발광재료에 의한 표시장치의 제조 공정에서 유기발광재료들은 200~400°C의 고온에서 진공 흡입력으로 패널에 증착되는데, 이들의 사용률이 10중량% 이하 정도로 낮고, 20 내지 40시간 동안 고온에서 머물면서 분해되어, 많은 종류의 불순물이 함유된 채 증착기구에 붙어 배출된다.
- [0005] 따라서 고가의 유기발광재료들이 변질되어 다량 버려지는데, 이를 회수하여 저비용 고효율의 방법으로 순수하게 정제하여 유기발광재료를 재사용하는 기술이 유기 발광 표시장치 산업발전에 필수적으로 요구된다.
- [0006] 이에, 본 출원인에 의해 보고된 대한민국특허 제1289792호에 의하면, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기 발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료로부터 불순물을 제거하는 경제공정, 결정화공정 및 승화 경제공정으로 이루어진 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서, 상기 불순물을 제거하는 경제공정에서 활성탄을 넣어 불순물을 흡착시킨 후 유기용매 상에서 결정화하는 방법을 제시하고 있다.
- [0007] 그러나 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기물로 이루어진 유기발광재료들이 고온에서 장시간 용융 후 증발되면서 분해되므로 즉, 도가니에 300°C 정도에서 장시간 동안 머물다 보면 머무는 시간에 따라 불순물의 함량이 달라지고 불순물의 개수도 20 내지 40여종으로 다양한 불순물을 포함하게 된다.
- [0008] 따라서, 이러한 불순물들을 물리흡착 및 화학흡착으로 흡착시켜 제거하고자 활성탄을 단독으로 사용할 경우, 많은 양의 활성탄을 사용해야 한다.
- [0009] 그러나 많은 양의 활성탄을 사용할 경우, 활성탄은 선택성이 없어 불순물뿐만 아니라 목적물도 흡착되므로 수율이 낮고, 분진이 많이 날려 작업환경이 열악해지고, 흡착 후 사용된 활성탄을 여과하여 제거할 때 입자크기가 0.5~20 μm 정도로 미세하고 압축성이 있어 여과가 용이하지 않을 뿐 아니라, 여과속도가 느리고 분리효율이 저하된다.
- [0010] 경우에 따라서, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 진공증착공정 이후 증착기구에서 회수된 유기발광재료의 순도가 지극히 낮을 경우에는, 본 출원인에 의한 대한민국특허 제1363241호에 개시된 유기발광재료의 고순도 경제방법에서 개시된 바와 같이, 유기용매에서 재결정하여 순도를 98% 이상으로 높인 후 흡착제를 사용하면 흡착제의 사용량을 줄일 수 있다. 또한, 순도를 높이기 위하여 흡착제 량을 증가시키거나 흡착공정을 반복하는 수단을 사용할 수도 있다.
- [0011] 이에, 본 발명자들은 선행된 유기발광재료의 분리정제방법에서의 문제점을 지속적으로 개선하고자 노력한 결과, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 증착기구에서 회수된 저순도의 유기발광재료를 유기용매에 용해 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시킨 후, 활성탄으로 2차 흡착하여 불순물을 제거하고 결정화시킴으로써, 활성탄의 사용량은 줄이면서 복합흡착제 사용으로 인해, 선택적으로 불순물을 흡착시켜 재사용 가능한 수준의 순도로 수득하고, 분리효율을 증대시켜 수율을 향상하고, 나아가 흡착제들을 여과하여 제거할 때 여과성을 개선할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 고온에서 열분해로 변질된 유기발광재료를 공정이 단순하고 적용이 용이하며, 재사용이 가능한 수준의 순도와 높은 수율로 수득하는 유기발광재료의 분리정제방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해시킨 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시

킨 후, 활성탄으로 2차 흡착하여 불순물을 제거하는 공정 및 상기 불순물 제거공정 이후의 여과액을 결정화하는 공정으로 수행하는 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법을 제공한다.

[0014] 상기 불순물 제거공정에서 극성흡착제는 활성백토, 실리카겔, 알루미나 및 카르복실기(-COOH)를 가지는 약 양이온 교환수지(이하, 약 양이온 교환수지라 함)로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 혼합형태를 사용한다.

[0015] 더욱 바람직하게는 상기 극성흡착제가 활성백토 및 실리카겔 7:3 내지 3:7중량비율로 이루어진 혼합형태를 사용하는 것이다.

[0016] 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서, 상기 1차 흡착 및 2차 흡착으로 이루어진 불순물 제거공정은 15 내지 40°C 조건에서 수행되는 것이 바람직하고 또한, 2 내지 3시간 동안의 1차 흡착 이후 2차 흡착이 수행되도록 하는 것이다.

[0017] 상기 불순물 제거공정에서 회수된 유기발광재료를 용해시키는 유기용매는 용해되는 범위에서 메틸렌클로라이드, 툴루엔, 클로로포름, 디클로로에탄, 디에틸에테르, 클로로벤젠 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 혼합형태를 사용하는 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서, 결정화공정은 상기 불순물 제거 공정 이후의 여과액을 농축하여 결정화하거나, 아세톤, 에틸아세테이트, 이소프로판을 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택되는 용매로 결정화할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따라, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 고온에서 진공증착되면서 열분해로 변질된 고가의 유기발광재료를 공정이 단순하고 적용이 용이하며, 재사용이 가능한 수준의 순도와 높은 수율로 수득할 수 있는 유기발광재료의 분리정제방법을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법은 진공증착공정 이후 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해시킨 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시킨 후, 활성탄으로 2차 흡착하는 불순물 제거공정과 결정화공정을 거쳐 수행된다.

[0021] 이에, 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법을 통해, 재사용 가능한 수준의 99.97% 이상의 고순도와 88% 이상의 고수율로 분리정제할 수 있으므로, 유기 발광 표시장치 분야 전반의 생산원가를 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 분리정제방법에 있어서, 단계 1의 복합흡착제를 이용한 불순물 제거공정 이후 유기용매에서 결정화하여 수득한 청색발광재료의 액체 크로마토그래피의 분석결과이고,

도 2는 본 발명의 분리정제방법에 있어서, 단계 1의 복합흡착제를 이용한 불순물 제거공정 이전의 청색발광재료에 대한 액체 크로마토그래피 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0024] 본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해한 후 극성흡착제에 의한 1차 흡착과 활성탄에 의한 2차 흡착으로 이루어진 불순물 제거공정 및 상기 불순물 제거공정 이후의 여과액을 결정화하는 공정으로 수행하는 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법을 제공한다.

[0025] 본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 고온에서 진공증착되면서 열분해로 변질되어 폐기되는 유기발광재료의 분리정제방법에 관한 것으로서, 증착기구에서 회수된 유기발광재료의 순도는 98.0 내지 99.8% 정도로 낮은 순도이며, 초기 사용률의 10중량%만 증착될 뿐 폐기되는 다량의 유기발광재료에 대한 재사용이 가능한 수준의 순도와 수율로 수득하는 분리정제방법을 제공하는 것이다.

[0026] 이에, 본 발명의 불순물 제거공정은 상기 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 유기용매에 용해시킨 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시킨 후, 활성탄으로 2차 흡착하는 것으로서, 복합흡착제를 이용하는 것

이다.

[0027] 활성탄은 무수한 미세공의 통로를 가지는 내부표면적으로 인해, 상대분자 크기에 따른 세공크기의 적합성에 따라 흡착능력이 좌우되는데, 유기물을 선택적으로 흡착하는 선택성이 낮다. 따라서, 목적물도 함께 흡착 제거되어 수율이 낮아진다.

[0028] 또한, 입자가 0.5 내지 20 μm 정도로 미세하고 압축성이 있어, 흡착 후 활성탄을 제거하는데 여과가 어렵고, 분말로 되어있어 투입 시 날리지 않도록 용매로 적셔서 사용해야 하는 등의 불편함이 있다.

[0029] 이에, 이러한 활성탄의 문제점을 개선하기 위하여, 본 발명의 불순물 제거공정은 활성탄 사용이전에, 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 제거함으로써, 선택적으로 불순물을 흡착 제거한다.

[0030] 상기 극성흡착제로는 활성백토, 실리카겔, 알루미나 및 약 양이온 교환수지로 이루어진 군에서 선택되는 2종의 혼합형태를 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 실시예에서는 극성흡착제의 바람직한 일례로 활성백토 및 실리카겔을 혼합하여 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 또한, 상기 활성백토 및 실리카겔로 이루어진 혼합형태의 극성흡착제에, 이온형태의 다양한 종류의 이온교환수지나 알루미나를 더 혼합할 수 있으나, 추가적으로 혼합한 경우는 오히려 불순물의 제거효과가 개선되지 않는바, 바람직하게는 상기 예시된 극성흡착제 중에서 선택되는 2종 혼합형태의 조합을 이용하는 것이다.

[0033] 더욱 구체적으로, 극성물질을 흡착시키는 흡착제로서, 실리카겔의 경우 입자크기가 5 내지 40 μm 이고 활성백토는 10 내지 80 μm 로 입자가 크면서도, 단단한 비압축성이라 여과성이 좋다. 이때, 활성백토 및 실리카겔의 혼합형태의 경우 바람직한 혼합비율은 활성백토 및 실리카겔 7:3 내지 3:7 중량비율로 이루어지며, 본 발명의 실시예에서는 5:5 중량비율로 혼합하여 사용하여 설명하나 이에 한정되지 아니할 것이다.

[0034] 상기 극성흡착제로 1차 흡착한 후, 활성탄으로 2차 흡착시켜 불순물을 제거한다.

[0035] 이에, 본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서 불순물의 제거공정은 활성탄의 사용량을 줄이면서 복합흡착제 사용으로 인해, 선택적으로 불순물을 흡착시켜 분리효율을 증대시켜, 재사용 가능한 수준의 순도로 수득할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 복합흡착제로 흡착시킨 후 이들을 동시에 여과하여 제거하면 여과성 개선 및 활성탄에 흡착되어 제거되는 목적물의 흡착량을 줄일 수 있어 수율 향상을 구현한다.

[0037] 다만, 활성탄 사용 시 활성탄 미세입자가 여과막을 투과하거나 여과막 표면에 형성되는 파울링을 억제하기 위해서 여과보조제인 규조토, 퍼라이트, 제올라이트, 규사 등을 여과물에 넣어 사용할 수 있으나, 여과보조제를 사용하면, 여과능은 개선되나 불순물제거 효과가 없어 활성탄의 사용량을 줄일 수 없다.

[0038] 이에, 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서, 불순물 제거공정을 상세히 설명하면, 증착기구에서 회수된 유기발광재료를 용해도가 높은 비극성 유기용매에 녹인 후 15 내지 40°C의 온도 조건에서 활성백토 및 실리카겔로 이루어진 혼합형태의 극성흡착제를 넣고 2 내지 3시간 동안 교반하여 1차 흡착한다.

[0039] 이때, 상기 극성흡착제의 사용량은 회수된 유기발광재료 100중량부에 대하여, 15 내지 30중량부를 사용하며, 15 중량부 미만이면 활성탄 사용량을 증가시켜야 하고, 30중량부를 초과하면 불순물 제거효과가 상승하지 않아 바람직하지 않다.

[0040] 상기 용해도가 높은 비극성 유기용매의 바람직한 일례로서, 메틸렌클로라이드, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로에탄, 디에틸에테르, 클로로벤젠 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 단독 또는 혼합형태를 사용할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 2 내지 3시간 동안의 1차 흡착 이후 활성탄에 의한 2차 흡착이 수행되도록 한다. 이때, 흡착시간은 충분히 불순물이 흡착되기 위해 필요한 시간으로 조절되며, 1차 흡착시 3시간을 초과하면 교반하더라도 불순물의 흡착량이 증가하지 않아 계속적인 교반은 바람직하지 않다.

[0042] 상기 2차 흡착은 회수된 유기발광재료 100중량부에 대하여, 활성탄 5 내지 15중량부를 추가로 투입하여 2 내지 3시간 교반하면서 불순물을 흡착시킨다.

[0043] 이상의 1차 흡착 및 2차 흡착으로 이루어진 불순물 제거공정은 40°C를 초과하는 온도에서는 흡착능력이 급격히

저하되므로, 바람직하게는 15 내지 40°C에서 수행한다.

[0044] 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 있어서, 결정화공정은 상기 불순물 제거공정 이후의 여과액을 농축하여 결정화하거나, 아세톤, 에틸아세테이트, 이소프로판올 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택되는 용매로 결정화할 수 있다.

[0045] 도 1은 본 발명의 분리정제방법에 있어서, 단계 1의 복합흡착제를 이용한 불순물 제거공정 이후 유기용매에서 결정화하여 수득한 청색발광재료의 액체 크로마토그래피의 분석결과로서, 순도 99.98%의 정제품 수득을 확인할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 복합흡착제를 이용한 유기발광재료의 분리정제방법에 의해 정제된 유기발광재료는 88% 이상의 높은 수율로 수득할 수 있다[표 1 및 표 2].

[0047] 본 발명의 실시예에서는 청색발광재료뿐만 아니라, 열분해된 불순물이 포함되어 있는 다양한 종류별 유기발광재료, 구체적으로 정공수송재료(HTL), 녹색발광재료(LGH), 적색발광재료(LRH14), 전자주입재료(CE10), 전자수송재료(LGC2), 캐핑재료(LCP) 및 도핑재료(NDP)에 대해서도 본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법을 통해 99.98% 이상의 순도 및 88% 이상의 수율로 순수하게 정제한 결과를 확인할 수 있다[표 2].

[0048] 이후, 본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법은 금속이온을 제거하기 위해서 승화에 의한 물리적 정제를 이행한 후, 순도 99.99% 이상의 완제품으로 수득하여 패널에 증착용 유기발광재료로 재사용될 수 있다.

[0049] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0050] 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1> 복합흡착제에 의한 정제방법

단계 1: 불순물을 제거하는 분리공정

[0053] 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구에서 불순물을 포함한 순도 99.63%의 청색발광재료(HT602) 50g을 회수하였다.

[0054] 상기 회수된 청색발광재료(HT602)를 20 내지 30°C에서 툴루엔 2,500mℓ에 용해시킨 후, 활성백토 10g과 실리카겔 10g을 넣고 2시간 동안 교반하였다. 이후 5g의 활성탄을 추가로 넣고 2시간 동안 교반한 후 여과하여 불순물을 흡착 제거하였다. 상기 복합흡착제를 사용하여 흡착시킨 후, 반응액 2,540mℓ를 진공도 720mmHg, 직경이 18cm이고 기공의 크기가 1μm인 여과지 위에 퍼라이트를 깔고 여과하였다.

단계 2: 결정화공정

[0056] 상기 흡착 반응시킨 후 여과하여 얻은 여과액을 700mℓ까지 농축하고 냉각한 후 여과하고 건조하여 45.3g의 정제품을 수득하였다. 이때, 순도는 99.98%이고, 수율은 90.6%이었다.

단계 3: 승화 정제공정

[0058] 상기 단계 2에서 얻은 순정제품을 고진공 하에서 250 내지 300°C에서 승화 정제하였다(순도 99.99%).

<비교예 1> 활성탄 다량에 의한 정제방법

[0060] 상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 순도 99.63%의 청색발광재료(HT602)를 툴루엔 2,500mℓ에 용해시킨 후, 활성탄 10g을 사용하여 실시하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정제품 43.4g을 수득하였다.

<비교예 2> 활성탄 소량에 의한 정제방법

[0062] 상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 순도 99.6%의 청색발광재료(HT602)를 툴루엔 2,500mℓ에 용해시킨 후, 활성탄 5g을 사용하여 실시하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정제품 45.4g을 수득하였다.

<실험예 1> 흡착반응 후의 물성측정

[0064] 상기 실시예 1 및 비교예 1~2에서 사용된 흡착제에 따라 정제된 정제품 단계의 유기발광재료의 순도 및 수율을

하기 표 1에 기재하였다.

[0065] 또한, 흡착 이후, 여과지를 이용한 여과 소요시간 및 여과속도를 측정하여 여과능을 평가하였다.

【표 1】

흡착제에 따른 정제품에 대한 순도 및 수율

구분	흡착제	순도(%)	수율(%)	여과시간 (분)	여과속도 (mL/cm ² .hr)
실시예 1	복합흡착제	99.98	90.6	7.1	84.4
비교예 1	단일흡착제	99.98	86.8	11.2	53.5
비교예 2	단일흡착제	99.86	90.8	7.7	76.6

[0066]

[0067] 상기 표 1의 결과로부터, 활성탄의 단일흡착제를 사용하는 비교예 1, 2 대비, 실시예 1의 복합흡착제를 이용하여 단계별 흡착을 수행한 결과, 선택적으로 불순물을 흡착시켜 수율을 향상시키고, 활성탄의 사용량은 줄이면서 그에 따라 여과성 개선과 분리효율 향상의 결과를 확인하였다.

[0068]

<실시예 2>

[0069]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)에 활성백토 10g과 활성 알루미나 10g을 넣고 2시간 동안 교반한 후 5g의 활성탄을 추가로 넣어 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.98%의 결정 45.1g을 수득하였다.

[0070]

<실시예 3>

[0071]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)에 실리카겔 10g과 약산으로 활성화된 약 양이온 교환수지 15g을 넣고 2시간 동안 교반한 후 5g의 활성탄을 추가로 넣어 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.98%의 결정 45.2g을 수득하였다.

[0072]

<비교예 3>

[0073]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 여과보조제로서, 규조토 20g을 더 첨가하여 수행하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.98%의 결정 44.9g을 수득하였다.

[0074]

<비교예 4>

[0075]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)에 활성백토 20g을 넣고 2시간 동안 교반한 후 5g의 활성탄을 추가로 넣어 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.91%의 결정 45.1g을 수득하였다.

[0076]

<비교예 5>

[0077]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)에 실리카겔 20g을 넣고 2시간 동안 교반한 후 5g의 활성탄을 추가로 넣어 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.92%의 결정 45.3g을 수득하였다.

[0078]

<비교예 6>

[0079]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)를 흡착제와의 교반시 50℃에서 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.81%의 결정 45.3g을 수득하였다.

[0080]

<비교예 7>

[0081]

상기 실시예 1의 단계 1의 불순물을 제거하는 분리공정에서, 회수된 청색발광재료(HT602)에 활성백토 10g과 실리카겔 10g을 넣고 교반할 때, 교반 시간을 4시간 동안 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 순도 99.98%의 결정 45.3g을 수득하였다.

[0082] <실시예 4~10> 복합흡착제에 의한 유기발광재료의 정제

[0083] 상기 실시예 1에서 사용된 미정제된 청색발광재료 대신에, 하기 표 2에 제시된 정공수송재료(HTL), 녹색발광재료(LGH), 적색발광재료(LRH14), 전자주입재료(CE10), 전자수송재료(LGC2), 캐핑재료(LCP) 및 도핑재료(NDP)를 적용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 정제공정을 수행하였다. 이때, 수득된 정제품의 순도 및 수율을 하기 표 2에 표기하였다.

【표 2】

유기발광재료에 따른 정제품에 대한 순도 및 수율

구분	유기발광재료	미정제된 시료 순도(%)	정제품	
			순도(%)	수율(%)
실시예 4	HTL	99.23	99.98	90.2
실시예 5	LGH	99.10	99.99	89.5
실시예 6	LRH14	98.97	99.99	88.8
실시예 7	CE10	99.32	99.99	91.3
실시예 8	LGC2	99.27	99.99	91.5
실시예 9	LCP	98.89	99.98	90.5
실시예 10	NDP	99.06	99.99	90.3

[0084]

[0085] 상기 표 2의 결과로부터, 미정제된 각각의 유기발광재료를 극성흡착제인 활성백토와 실리카겔을 사용하여 극성 불순물을 먼저 흡착시키고 활성탄으로 나머지 불순물을 흡착시켜 제거하는 정제공정을 수행한 결과, 미정제된 유기발광재료들을 순도 99.98% 이상과 수율 88% 이상으로 수득하였다.

[0086]

<실험예 2> 액체 크로마토그래피 분석

[0087]

유기발광재료의 공정별 샘플의 순도를 확인하기 위해서 액체 크로마토그래피 분석기기(Agilent 1260)와 컬럼(GL Sciences Inc., Intersil ODS3, 4.6×250mm, 5 μ m)을 사용하여 분석하였다. 이때, 이동상은 아세토나이트릴과 테트라하이드로퓨란을 부피비로 85 대 15로 섞어 사용하였으며 40°C, 254nm에서 측정하였다.

[0088]

도 1은 본 발명의 분리정제방법에 있어서, 단계 1의 복합흡착제를 이용한 불순물 제거공정 이후 유기용매에서 결정화하여 수득한 청색발광재료의 액체 크로마토그래피의 분석결과로서, 불순물이 제거된 스펙트럼을 확인하고, 순도 99.98%를 확인하였다.

[0089]

도 2는 본 발명의 분리정제방법에 있어서, 단계 1 이전의 중착기구에서 회수된 미정제의 청색발광재료의 액체 크로마토그래피의 분석결과로 순도가 99.63%임을 확인하였다.

산업상 이용가능성

[0090]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기발광층의 진공증착공정 이후 고온에서 진공증착되면서 열분해로 변질된 고가의 유기발광재료를 유기용매에 용해시킨 후 극성흡착제로 1차 흡착시켜 극성불순물을 흡착시킨 후, 활성탄으로 2차 흡착하는 불순물 제거공정과 결정화공정으로 이루어진 유기발광재료의 분리정제방법을 제공하였다.

[0091]

본 발명의 유기발광재료의 분리정제방법은 흡착제를 단계적으로 사용하는 복합흡착제를 이용함으로써, 활성탄의 사용량은 줄이면서 불순물을 선택적으로 흡착시켜 분리효율을 높이고, 재사용이 가능할 수준의 순도 99.98% 이상과 수율 88% 이상으로 수득하고, 흡착제들을 여과하여 제거할 때 여과성을 개선하였다.

[0092]

이에, 본 발명의 분리정제방법을 통해 정제된 유기발광재료를 패널에 증착용도로 재사용이 가능하므로 유기 발

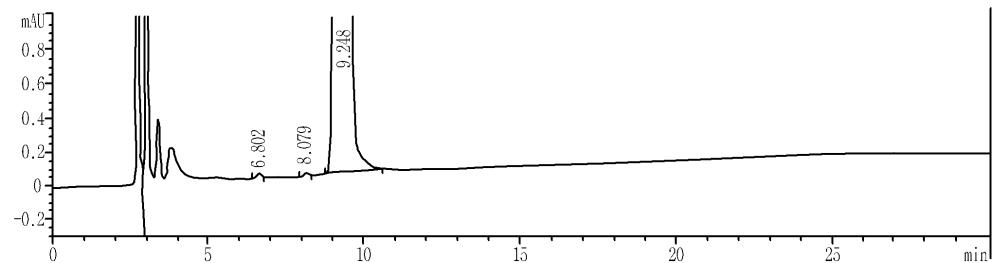
광 표시장치 분야 전반의 생산원가를 절감할 수 있다.

[0093]

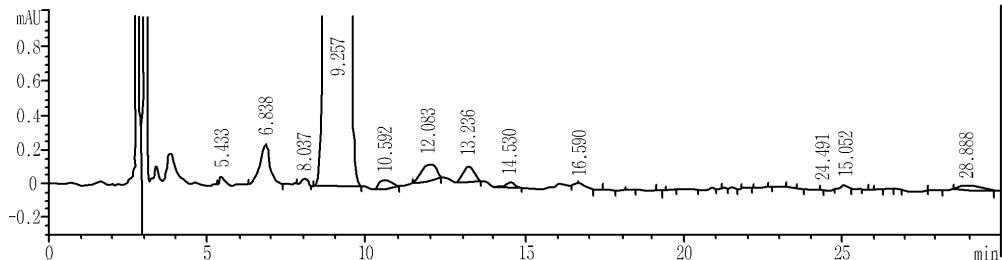
이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	发明名称 : 使用复合吸附剂的有机发光材料的分离和纯化方法		
公开(公告)号	KR101525814B1	公开(公告)日	2015-06-10
申请号	KR1020140184345	申请日	2014-12-19
[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	H01L51/56 C09K11/06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

该摘要目前正在准备中。更新的KPA将于2015年9月10日之后提供。*本标题 (54) 和代表图显示为申请人提交的。

