



등록특허 10-2305504



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월27일
(11) 등록번호 10-2305504
(24) 등록일자 2021년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) B01D 3/36 (2006.01)
B01J 39/00 (2006.01) B01J 41/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0025 (2013.01)
B01D 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0061745
(22) 출원일자 2020년05월22일
심사청구일자 2020년05월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070044018 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 유라마
서울특별시 양천구 목동동로 233-1, 602-2호(목동, 현대드림타워)
(72) 발명자
유정복
서울특별시 노원구 월계로45길 21, 101동 301호(월계동, 롯데캐슬루나 아파트)
박영인
서울특별시 양천구 목동서로 280, 812동 1201호(목동신시가지아파트8단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 4 항

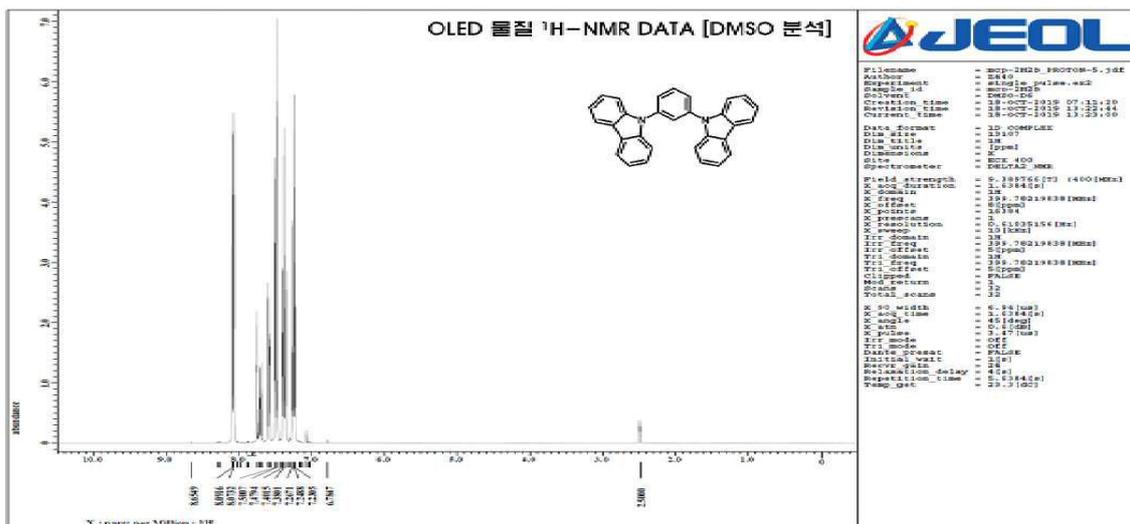
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법

(57) 요약

본 발명은 유기소재 정제에 사용된 이온성액체와 이소프로필알코올이 혼합된 혼합용액을 준비하는 단계(S100); 상기 혼합용액을 이온교환수지에 통과시키는 단계(S200); 및 이온교환수지를 통과한 혼합용액에 포함된 이소프로필알코올과 수분을 공비증류법으로 제거하는 단계(S300);를 포함하는 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 관한 것이며, 이는 유기발광소재(OLED) 등의 정제에 사용된 이온성액체를 회수하여 저비용의 신속하고 간단한 공정을 통하여 이를 재사용 가능하도록 고순도 및 고수율로 정제가 가능한 장점을 갖는다. 또한, 본 발명에 의하면, 유기 소재 정제에 사용된 고가의 이온성 액체를 회수하여 이온교환수지를 이용하여 저비용으로 고순도의 이온성 액체를 얻을 수 있으며, 이온성 액체의 변성이 없어 이를 재사용할 수 있는 바, 친환경적으로 이온성 액체의 정제가 가능한 장점을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 39/00 (2013.01)

B01J 41/00 (2013.01)

(72) 발명자

박재형

서울특별시 양천구 목동서로 280, 810동 1101호 (신정동, 목동신시가지아파트)

육덕수

서울시 강서구 초록마을로22길 103, B02호 (화곡동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090057381 A

JP2015224247 A

KR1020190037385 A

JP2015096255 A

JP2001040030 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20008189

과제번호 10008189

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기업맞춤형기술개발사업

연구과제명 OLED유기발광소재 정제용 고순도 이온성액체의 저비용 국산화 기술개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국생산기술연구원

연구기간 2019.11.01 ~ 2020.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

유기발광소재 정제에 사용된 이온성액체와 이소프로필알코올이 혼합된 혼합용액을 준비하는 단계(S100);

상기 혼합용액을 이온교환수지에 통과시키는 단계(S200); 및

이온교환수지를 통과한 혼합용액에 포함된 이소프로필알코올과 수분을 공비증류법으로 제거하는 단계(S300);를 포함하며,

상기 이온성액체는 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(EMIM-TFSI), 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(BMIM-TFSI), 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(OMIM-TFSI), 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(BMIM-BF₄), 또는 1-Octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(OMIM-BF₄)인 것을 특징으로 하는 유기발광소재 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 이온교환수지는 음이온교환수지 또는 양이온교환수지인 것을 특징으로 하는 유기발광소재 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 단계(S200)는 일정 시간 간격을 두고, 2회 이상 반복수행되는 것을 특징으로 하는 유기발광소재 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액에는 알코올이 더욱 포함되는 것을 특징으로 하는 유기발광소재 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 관한 것이며, 구체적으로 유기발광소재(OLED) 등의 정제에 사용된 이온성액체를 회수하여 저비용으로 신속하고 간단한 공정을 통하여 이를 재사용 가능하도록 고순도 및 고수율로 정제가 가능한 장점을 갖는 이온성액체의 정제방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광(EL, Electroluminescence) 소자, 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가하고 있으며, 이로 인해 유기 전자 소자 제조의 원료로 사용하기 위한 고품질의 유기재료를 저비용으로 제공하는 것이 점점 중요해지고 있다.

[0003] 특히 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층(Electron Injection Layer), 전자 전달층(Electron Transfer Layer), 정공 주입층(Hole Injection Layer), 정공 전달층(Hole Transfer Layer), 발광층(Emission Layer), 유기 광전

변환 소자의 광 흡수층, 유기 반도체 소자의 유기 반도체층 등에 사용되는 전도성 유기 재료는 불순물이 포함되어 있으면 유기 전자 소자의 성능에 심각한 악영향을 주게 되므로 적어도 99% 이상, 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 정제하는 과정이 반드시 필요하다.

[0004] 현재 유기 전계 발광 소자 등 유기 전자 소자 제조에 사용되는 고순도의 전도성 유기 재료를 실용화 가능한 수준으로 대량 정제하기 위한 방법으로는 논문 [H.J. Wanger, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)]에 개시된 승화정제법이 유일하게 사용되고 있다.

[0005] 그러나, 이러한 승화정제법만을 이용할 경우 고순도로 전도성 유기재료를 정제하는 것이 어렵고, 공정이 복잡하며, 정제대상 전도성 유기재료의 유실률이 높으며, 장치의 대형화가 요구된다는 문제점이 있었다.

[0006] 따라서, 이와 같은 승화정제법의 문제점을 해결하기 위하여 OLED 등의 유기발광소자의 재료를 고순도 및 저비용으로 신속하고 효율적으로 정제하여 재사용할 수 있는 기술에 대한 개발이 절실히 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

[0007] 특허문헌 1: 등록특허 제10-1267747호 (2013.05.24)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 유기발광소재(OLED) 등의 정제에 사용된 이온성 액체를 회수하여 저비용으로 신속하고 간단한 공정을 통하여 이를 재사용 가능하도록 고순도 및 고수율로 정제가 가능한 장점을 갖는 이온성액체의 정제방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법은 유기소재 정제에 사용된 이온성액체와 이소프로필알코올이 혼합된 혼합용액을 준비하는 단계(S100); 상기 혼합용액을 이온교환수지에 통과시키는 단계(S200); 및 이온교환수지를 통과한 혼합용액에 포함된 이소프로필알코올과 수분을 공비증류법으로 제거하는 단계(S300);을 포함한다.

[0010] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 이온교환수지는 음이온교환수지 또는 양이온교환수지인 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 단계(S200)는 일정 시간 간격을 두고, 2회 이상 반복수행되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 혼합용액에는 알코올이 더욱 포함되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법은 유기발광소재(OLED) 등의 정제에 사용된 이온성액체를 회수하여 저비용으로 신속하고 간단한 공정을 통하여 이를 재사용 가능하도록 고순도 및 고수율로 정제가 가능한 장점을 갖는다. 또한, 본 발명에 의하면, 유기 소재 정제에 사용된 고가의 이온성 액체를 회수하여 이온교환수지를 이용하여 저비용으로 고순도의 이온성 액체를 얻을 수 있으며, 이온성 액체의 변성이 없어 이를 재사용할 수 있는 바, 친환경적으로 이온성 액체의 정제가 가능한 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene의 ¹H-NMR 데이터이다.

도 2는 이온성 액체인 OMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전후의 HPLC 분석 데이터이다.

도 3은 이온성 액체인 OMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전 ¹H-NMR 데이터이다.

도 4는 이온성 액체인 OMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 후 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 5는 이온성 액체인 OMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전후의 HPLC 분석 데이터이다.

도 6은 이온성 액체인 OMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 7은 이온성 액체인 OMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 후 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 8은 이온성 액체인 BMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전후의 HPLC 분석 데이터이다.

도 9는 이온성 액체인 BMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 10은 이온성 액체인 BMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 후 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 11은 이온성 액체인 BMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전후의 HPLC 분석 데이터이다.

도 12는 이온성 액체인 BMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 13은 이온성 액체인 BMIM-BF₄를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 후 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 14는 이온성 액체인 EMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전후의 HPLC 분석 데이터이다.

도 15는 이온성 액체인 EMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 전 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 16은 이온성 액체인 EMIM-TFSI를 이용하여 본 발명에 따라 OLED 물질을 정제한 경우, OLED 물질의 정제 후 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이다.

도 17은 본 발명에서 사용되는 정제 후 이온성 액체 내의 수분 및 유기용제 제거에 사용되는 증류 장치를 나타낸다.

도 18은 본 발명에서 사용되는 이온성 액체 내에 포함된 OLED 유기소재 제거에 사용되는 이온교환수지 컬럼장치를 나타낸다.

도 19은 도 17을 사용한 후 측정된 이온성 액체의 수분 데이터이다.

도 20은 정제 전 이온성 액체의 정상 사진이다.

도 21은 정제 후 이온성 액체의 정상 사진이다.

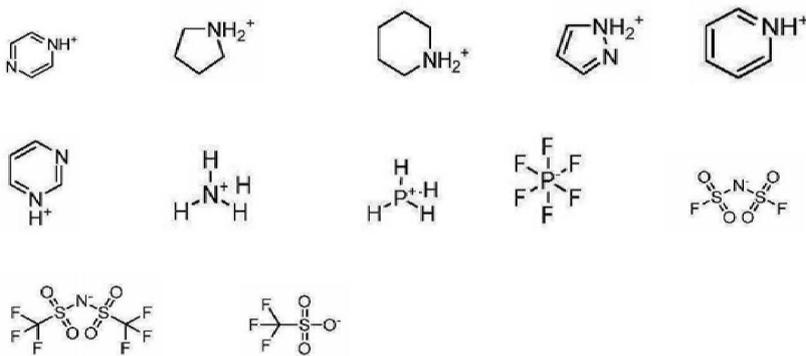
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0016] 본 발명은 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 관한 것이며, 구체적으로 유기발광소재(OLED) 등의 정제에 사용된 이온성액체를 회수하여 저비용으로 신속하고 간단한 공정을 통하여 이를 재사용 가능하도록 고순도 및 고수율로 정제가 가능한 장점을 갖는 이온성액체의 정제방법에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법은 유기소재 정제에 사용된 이온성액체와 이소프로필알코올이 혼합된 혼합용액을 준비하는 단계(S100); 상기 혼합용액을 이온교환수지에 통과시키는 단계(S200); 및 이온교환수지를 통과한 혼합용액에 포함된 이소프로필알코올과 수분을 공비증류법으로 제거하는 단계(S300);을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 이온교환수지는 음이온교환수지 또는 양이온교환수지인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 단계(S200)는 일정 시간 간격을 두고, 2회 이상 반복수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일구현예에 따른 유기발광소재(OLED) 정제용 이온성액체의 재사용을 위한 정제방법에 있어서, 상기 혼합용액에는 알코올이 더욱 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명은 유기발광 재료의 정제 과정에서 사용되었던 이온성 액체를 재사용이 가능하도록 정화시킬 수 있는 이온성 액체의 재사용을 위한 정제 방법에 관한 것으로서, 유기발광 재료의 정제에 사용되었던 이온성 액체를 간단한 방법으로 재처리하여 산업적으로 고순도의 이온성 액체로 재사용할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0024] 유기 전계 발광(EL, Electroluminescence) 소자, 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가하고 있으며, 이로 인해 유기 전자 소자 제조의 원료로 사용하기 위한 고품질의 유기재료를 저비용으로 제공하는 것이 점점 중요해지고 있다.
- [0025] 특히 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층(Electron Injection Layer), 전자 전달층(Electron Transfer Layer), 정공 주입층(Hole Injection Layer), 정공 전달층(Hole Transfer Layer), 발광층(Emission Layer), 유기 광전 변환 소자의 광 흡수층, 유기 반도체 소자의 유기 반도체층 등에 사용되는 전도성 유기 재료는 불순물이 포함되어 있으면 유기 전자 소자의 성능에 심각한 악영향을 주게 되므로, 적어도 99% 이상, 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 정제하는 과정이 반드시 필요하다.
- [0026] 현재 유기 전계 발광 소자 등 유기 전자 소자 제조에 사용되는 고순도의 전도성 유기 재료를 실용화 가능한 수준으로 대량 정제하기 위한 방법으로는 논문 [H.J. Wanger, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)]에 개시된 승화정제법이 유일하게 사용되고 있다.
- [0027] 승화정제법은 전도성 유기 재료와 그 안에 포함된 불순물들의 차이를 이용한 정제 방법으로, 진공 상태로 유지되는 관 내부의 길이 방향 일단부에 배치된 전도성 유기재료를 승화점 이상으로 가열하여 승화시키고 관 내부의 길이 방향 하단부 영역에서 전도성 유기 재료가 냉각되어 재결정화되도록 함으로써 불순물이 제거된 고순도의 전도성 유기재료를 얻는 방법이다.
- [0028] 한편, 관 외부에 배치된 복수 개의 히터를 이용하여 관의 길이 방향으로 온도구배를 형성하게 되면, 전도성 유기 재료와 그 안에 포함된 불순물이 재결정화되는 위치가 달라지게 되므로 전도성 유기 재료와 불순물을 분리해 내는 것이 가능하다.
- [0029] 그러나 승화정제법에 의하면 재결정화되어 정제된 유기 재료가 관 내벽에 증착되므로 이를 수작업으로 긁어내어 채취하고 일반적으로 전도성 유기 재료와 불순물의 승화점 차이가 충분히 크지 않을 뿐만 아니라, 채취 과정에서도 불순물이 혼입되기 때문에 1회 공정만으로는 원하는 정도의 고순도 전도성 유기재료를 얻을 수 없어, 통상 3회 이상 동일한 공정을 반복하여 최종 정제된 유기재료를 얻는 등 공정이 복잡한 문제가 있다.
- [0030] 또한, 승화정제법은 관의 길이 방향 타단부에 연결된 진공 펌프에 의한 펌핑 동작 및 분위기 조절을 위해 관 내부로 유입시키는 불활성 가스의 흐름으로 인해 상당량의 전도성 유기 재료가 관 내벽에 증착되지 않은 채 유실되고, 이에 더하여 관 내벽에 증착된 전도성 유기재료를 불순물과 섞이지 않도록 채취하는 과정에서도 전도성 유기재료의 손실을 막기 어려워, 결과적으로 정제 수율이 60~70% 정도에 그치는 한계가 있다.
- [0031] 또한, 기상법의 특성상 고온, 고진공 및 긴 공정 시간이 소요되고 대량 정제를 위해서는 승화정제시를 대형화하여야 하므로 정제 효율 면에서 한계가 있을 뿐만 아니라, 승화 온도 차이를 이용하는 방법이기 때문에 정제 대상이 바뀌게 되면 안정적인 수율이 얻기까지 오랜 기간의 공정 및 장비 최적화가 필요하다는 문제가 있다.

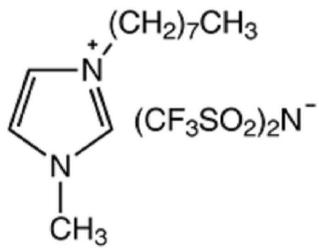
- [0032] 더불어 이러한 문제점들은 결국 비용 상승의 원인이 되므로, 승화정제법은 저비용으로 전도성 유기재료를 고순도로 정제하는 데에는 한계가 있는 방법이다.
- [0034] 본 발명자는 이온성 액체를 사용하여 이와 같은 상기 승화정제법의 문제점을 해결할 수 있음을 발견하였다.
- [0035] 이온성 액체(ionic liquids)는 헥테로 고리의 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 염(salt)이다.
- [0036] 일반적으로 대표적인 무기염 NaCl을 용융 시키는데 800℃ 이상의 온도가 필요하지만, 이온성 액체는 100℃이하의 낮은 용융점을 갖는다.
- [0037] 이온성 액체는 일반적인 유기 용매에 비해 독성이 적고 증기압이 거의 없어 비휘발성의 특징을 가질 뿐만 아니라, 극성이 커서 무기 및 유기화합물을 잘 용해 할 수 있는 바, 유기용매를 대체할 친환경 용매 (Green Solvent)로 주목받고 있다.
- [0038] 특히 이온성 액체는 높은 이온전도성을 가지고 있고, 전기화학적 범위가 넓으며, 우수한 열적 안정성을 가지고 있다.
- [0039] 또한, 이러한 이온성 액체의 우수한 성질을 이용하여 2차 전지의 전해질, 촉매, 액체-액체 추출 용매, 이산화탄소 포집, 열 유체 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 또한, 이온성 액체의 가장 큰 장점으로 양이온과 음이온의 크기와 구조의 변화에 따라 이온성 액체의 성질이 변화는 것에 있는 바, 두 이온의 다양한 조합을 통해 산업 공정의 사용목적에 맞게 설계할 수 있어 연구소나 기업에서 활발한 연구가 이루어 지고 있다.
- [0040] 본 발명자는 이러한 이온성액체를 이용하여 전도성 유기재료를 정제하는 방법을 연구하던 도중, 이온성 액체를 이용한 전도성 유기재료를 정제하는 과정에서 이온성 액체에 불순물이 포함되거나 이온성 액체가 변성되면 정제 성능이 저하되므로, 새로운 이온성 액체를 사용하거나 고순도로 정제하는 방법이 필요함을 알게 되었다.
- [0041] 특히, 이온성 액체를 고순도로 정제하기 위해서는 추가적인 정제 시스템 및 방법이 필요하여 공정상의 비용이 매우 증가하는 문제점이 발생하였다.
- [0042] 따라서 본 발명자는 불순물이 포함되거나 변성된 이온성 액체를 간단한 방법으로 고순도로 정제하여 재사용할 수 있는 새로운 기술을 연구하게 되었다.
- [0044] 이러한 연구의 결과로, 본 발명자는 이를 위하여 유기재료를 정제하는 과정에 사용되었던 이온성 액체를 새로운 유기재료를 정제하는 과정에서 재사용할 수 있도록 손쉽게 정화시킬 수 있는 이온성 액체의 재사용을 위한 정제 기술을 완성하였다.
- [0045] 특히, 본 발명자는 유기재료를 정제하는 과정에 사용되었던 이온성 액체를 재사용 가능한 형태로 최대한 회수할 수 있는 이온성 액체의 재사용을 위한 방법 및 정제 기술의 방법 및 장치를 완성하였다.
- [0046] 또한, 본 발명자는 고순도의 정제된 유기재료를 손쉽게 수득할 수 있으면서도 이온성 액체의 재사용을 위하여 소요되는 비용 및 소요시간을 줄일 수 있는 이온성 액체의 재사용을 위한 정제 방법 및 장치를 완성하였다.
- [0047] 또한, 본 발명자는 구조가 간단하면서도 이온성 액체의 회수율을 높일 수 있고, 다양한 이온성 액체에 적용 가능한 이온성 액체의 재사용을 위한 정제 장치를 완성하였다.
- [0049] 즉, 본 발명자는 이온성 액체와 이온교환수지를 이용함으로써, 이온성 액체의 회수율을 높일 수 있고, 고순도의 정제된 유기재료를 손쉽게 수득할 수 있으면서도 이온성 액체의 재사용을 위하여 소요되는 비용 및 소요시간을 줄일 수 있는 신규한 기술을 개발하게 되었다.
- [0050] 이온교환수지는 미세한 3차원 구조의 고분자 기체에 이온 교환기(functional group)를 결합 시킨 것으로 이는 극성, 비극성 용액 중에 녹아있는 이온성 물질을 교환, 정제하여 주는 고분자 물질이다.
- [0051] 본 발명자는 이러한 이온교환수지를 이용함으로써 OLED 등과 같은 전도성 유기발광소재의 정제에 사용된 이온성 액체를 고순도로 반복적으로 정제하여 재사용가능함을 발견하였으며, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.
- [0052] 즉, 본 발명자는 범용으로 사용되어지고 있는 이온교환수지를 이용하여 유기소재 정제에 사용되어진 이온성 액체를 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 용해 시킨 후 각각의 수지에 일정시간의 간격을 두고 여러 번 통과 시키는 과정을 반복하여 얻어진 정제된 이온성 액체 내의 유기 용매인 이소프로필알코올과 수분을 제거하기 위하여 공비 증류법(azeotropic distillation)을 사용하여 최종적으로 고순도의 이온성 액체를 얻을 수 있었다.
- [0054] 이온교환수지 컬럼을 이용한 정제는 다음과 같은 과정으로 수행될 수 있다.

- [0056] 이온교환수지는 미세한 3차원 구조의 고분자 기체에 이온 교환기(functional group)를 결합시킨 것으로 극성, 비극성 용액 중에 녹아있는 이온성 물질을 교환, 정제하여주는 고분자 물질이다. 즉, 이온교환수지가 가지고 있는 가동 이온이 용액 중의 다른 이온과 서로 치환하여 주는 합성수지라고 할 수 있다.
- [0057] 이온교환수지는 교환기에 따라서 이온 교환성이 다르며 양이온을 교환하는 양이온 교환수지(cation exchange resin)와 음이온을 교환하여 주는 음이온 교환수지(anion exchange resin)로 크게 나눌 수 있다.
- [0058] 본 발명에서는 범용으로 사용되고 있는 약산성 양이온 교환수지와 약 염기성 음이온 교환수지를 이용하여 유기 소재 정제에 사용된 이온성 액체를 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 용해시킨 후 각각의 수지에 일정시간의 간격을 두고 여러 번 통과시키는 과정을 반복하여 얻어진 정제된 이온성 액체 내의 유기 용매인 이소프로필알코올과 수분을 완벽하게 제거하기 위하여 공비 증류법(azeotropic distillation)을 사용하여 최종적으로 고순도의 이온성 액체를 얻을 수 있었다.
- [0060] 도 17은 본 발명에서 사용되는 정제 후 이온성 액체 내의 수분 및 유기용제 제거에 사용되는 공비증류(azeotropic distillation, 共沸蒸溜)를 이용한 증류 장치를 나타낸다.
- [0061] 공비혼합물이나 끓는점이 비슷하여 분리하기 어려운 액체 혼합물의 성분을 완전히 분리시키기 위해 이용되는 증류법이다. 공비혼합물을 구성하는 성분의 혼합물은 보통 증류법으로는 순수한 성분으로 분리시킬 수 없으므로, 이들 성분과 혼합하여 별개의 공비혼합물을 만드는 제3의 성분을 첨가하여 새로운 공비혼합물의 끓는점이 원 용액의 끓는점보다 충분히 낮아지도록 한 다음 증류시킴으로써 증류잔류물이 순수한 성분이 되게 하는 증류 방법이다.
- [0062] 본 발명에 사용되는 이온성 액체는 아래와 같은 분자구조를 갖는 여러 양이온과 음이온으로 구성되는 것일 수 있다.



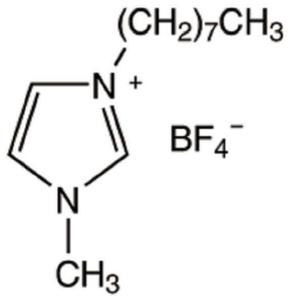
- [0063]
- [0064] 즉, 위와 같이 여러 종류의 양이온과 음이온으로 구성된 이온성 액체는 비 휘발성 유기용매로서 이온성 액체 내에서 유기물질과 불순물이 용해-재결정화를 수 없이 반복하는 과정에서 과포화도에 더 빨리 도달하는 유기 소재가 우선 재결정화되는 메커니즘으로 인해 다양한 유기 소재를 재결정화 하는데 사용이 가능하다.
- [0066] 한편, 본 발명에 사용되는 이온성 액체로는 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(EMIM-TFSI), 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(BMIM-TFSI), 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(OMIM-TFSI), 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(BMIM-BF₄), 1-Octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(OMIM-BF₄)를 사용하는 것이 가능하며, 이들은 저 융점(low melting point), 저 증기압(low vapor pressure), 불연성(nonflammable), 유기분자 이온의 구성(consist of organic molecular ions), 음-양이온 간 조합 비율의 조절 성질(controllable properties by combinations of anions and cations)등의 특성을 지닌다.

[0068] 본 발명에 사용되는 이온성 액체의 몇 가지 분자구조의 예시는 아래와 같다.



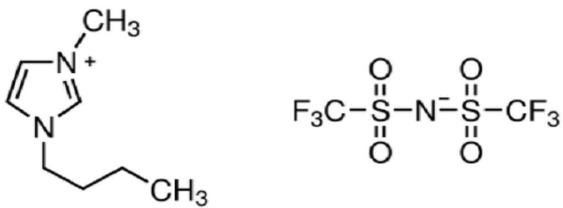
[0069]

[0070] [OMIM-TFSI]



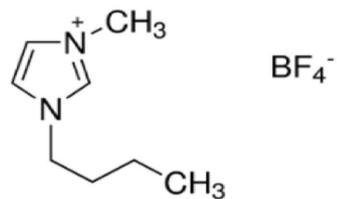
[0072]

[0073] [OMIM-BF₄]



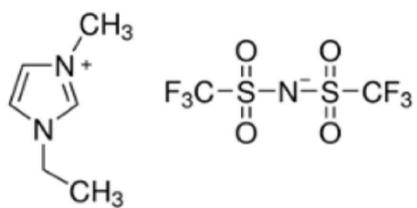
[0075]

[0076] [BMIM-TFSI]



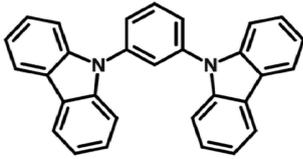
[0078]

[0079] [BMIM-BF₄]



[0081]

[0082] [EMIM-TFSI]



[0084]

[0085] [1,3-Bis(*N*-carbazolyl)benzene]

[0087] 한편, 본 발명자는 본 발명에 대한 연구와 관련하여 아래와 같은 분석장비를 사용하였다.

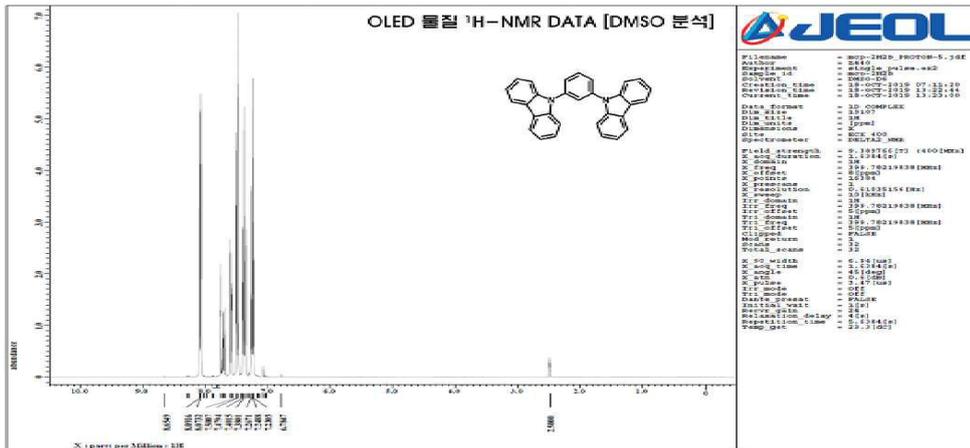
[0088] NMR 스펙트럼은 600MHz Bruker Advance spectrometer 과 400MHz Jeol JNM-LA400 with LFG 로 측정하였다.

[0089] 고속 액체 크로마토그래프(High-performance liquid chromatography, HPLC) Dionex Ultimate 3000으로 분석을 진행하였다.

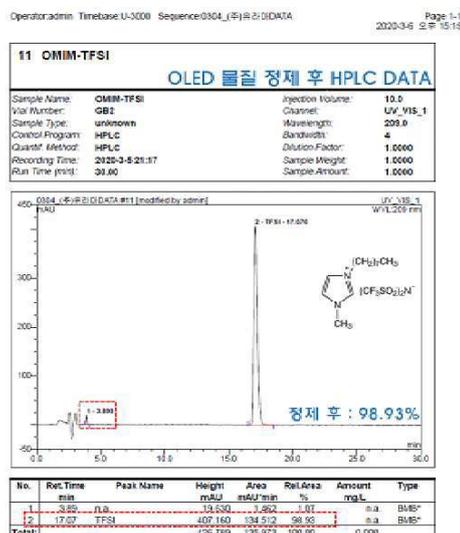
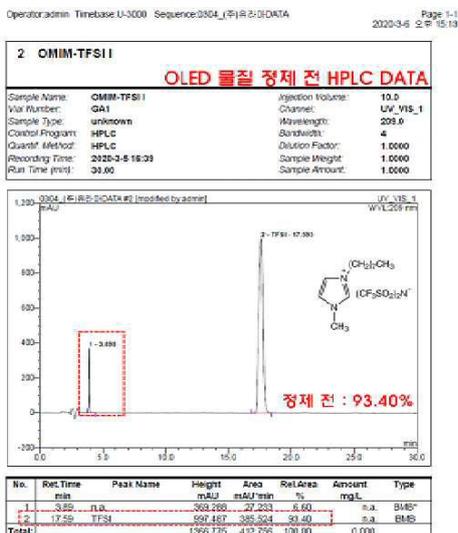
[0090] 수분 측정 테스트는 Metrohm(社)의 870KF Titrino plus을 사용하였다.

도면

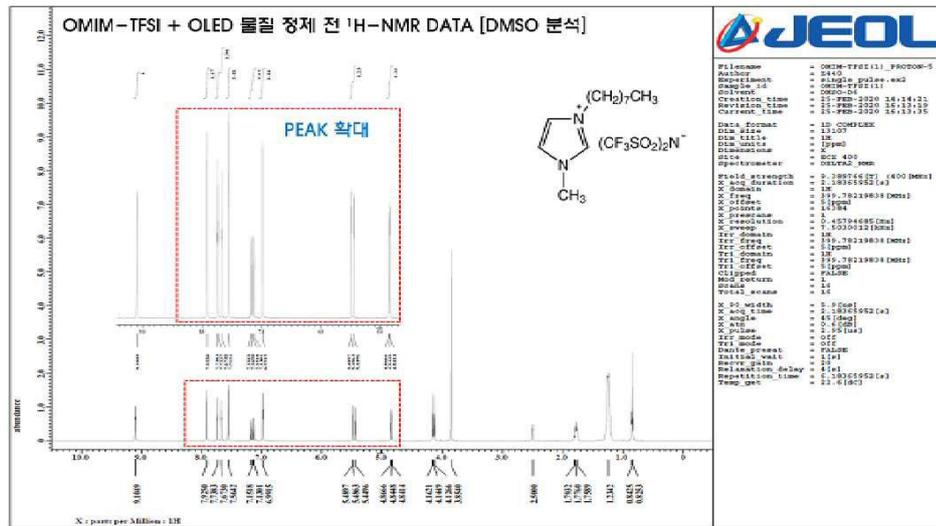
도면1



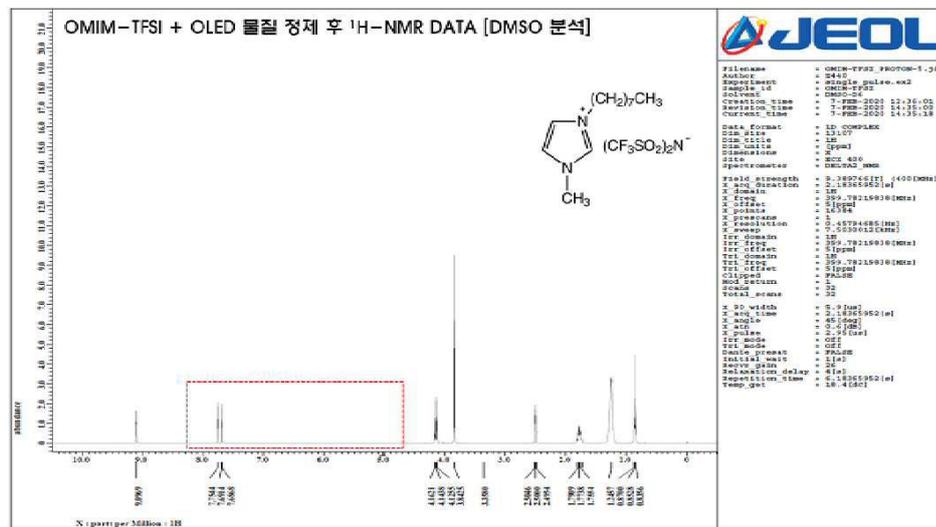
도면2



도면3



도면4



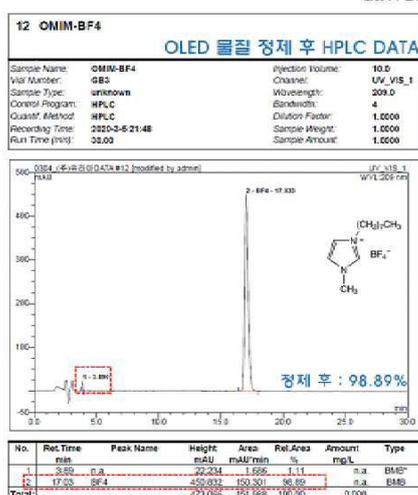
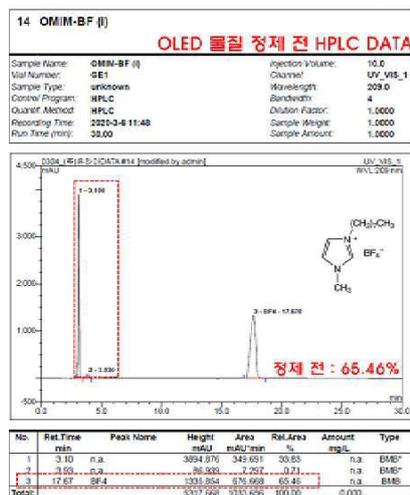
도면5

Operator: admin Timebase: U-3000 Sequence: 0304_1(주)R2(1) DATA

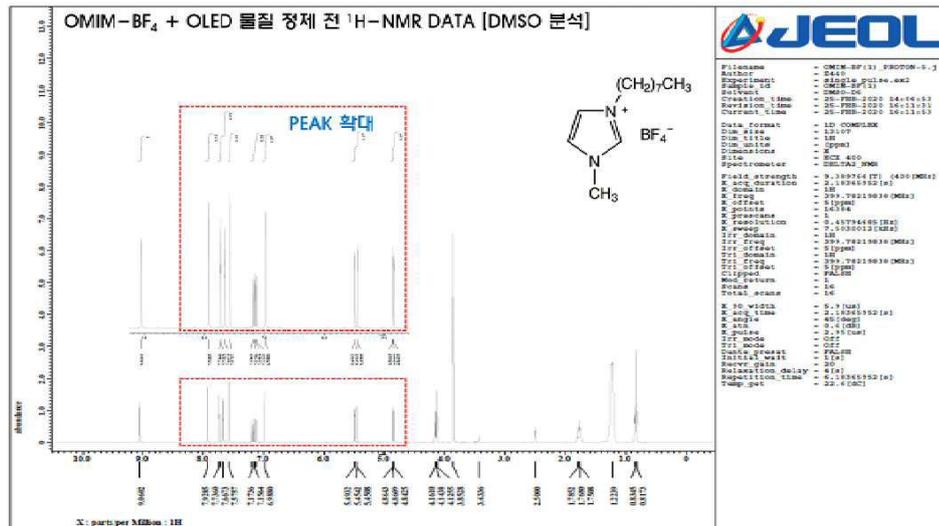
Page: 1-1
2020-3-6 오후 15:15

Operator: admin Timebase: U-3000 Sequence: 0304_1(주)R2(1) DATA

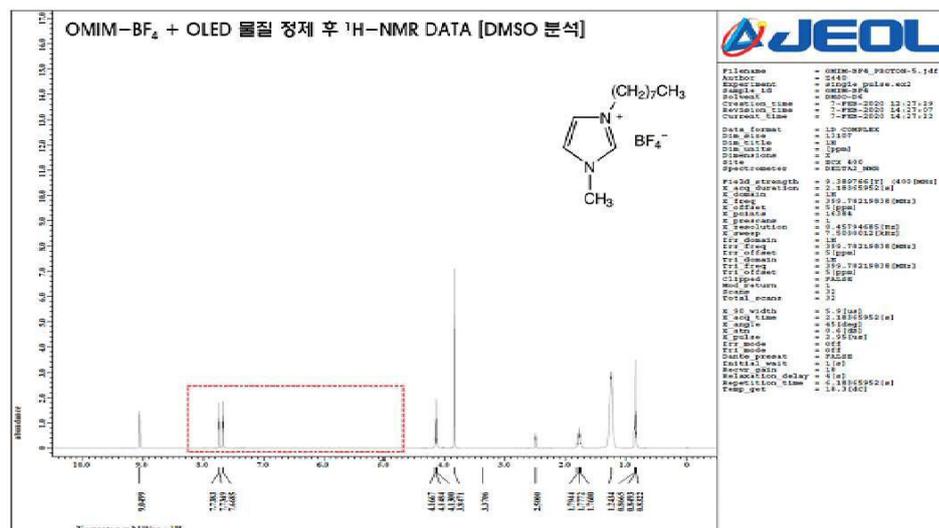
Page: 1-1
2020-3-6 오후 15:15



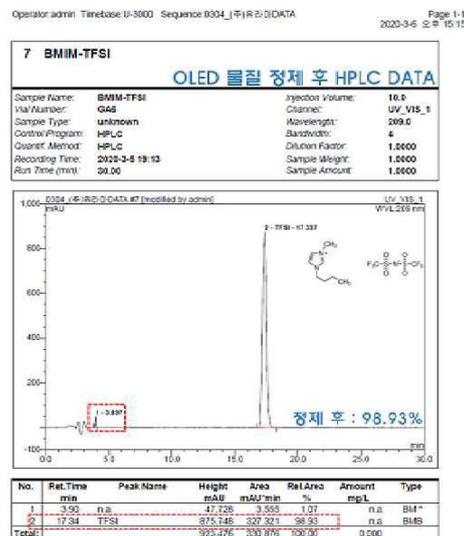
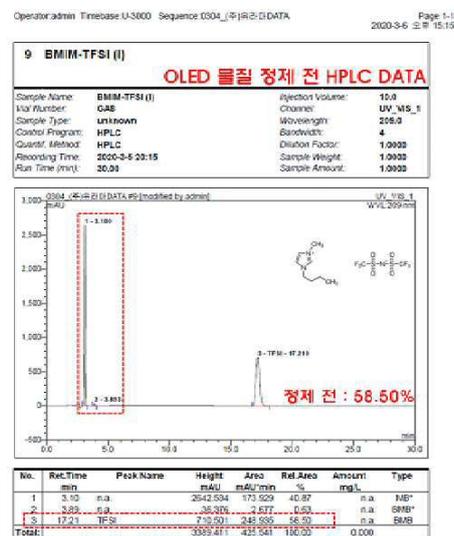
도면6



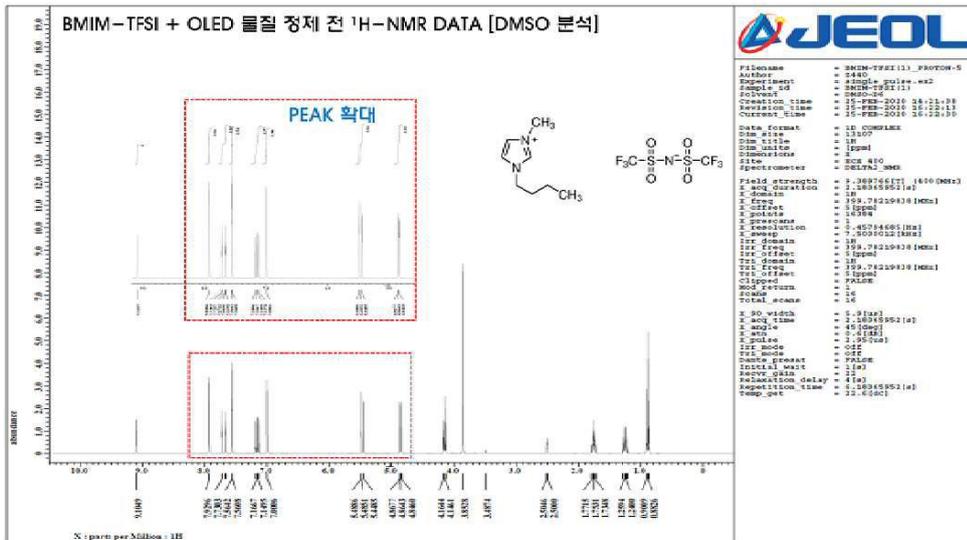
도면7



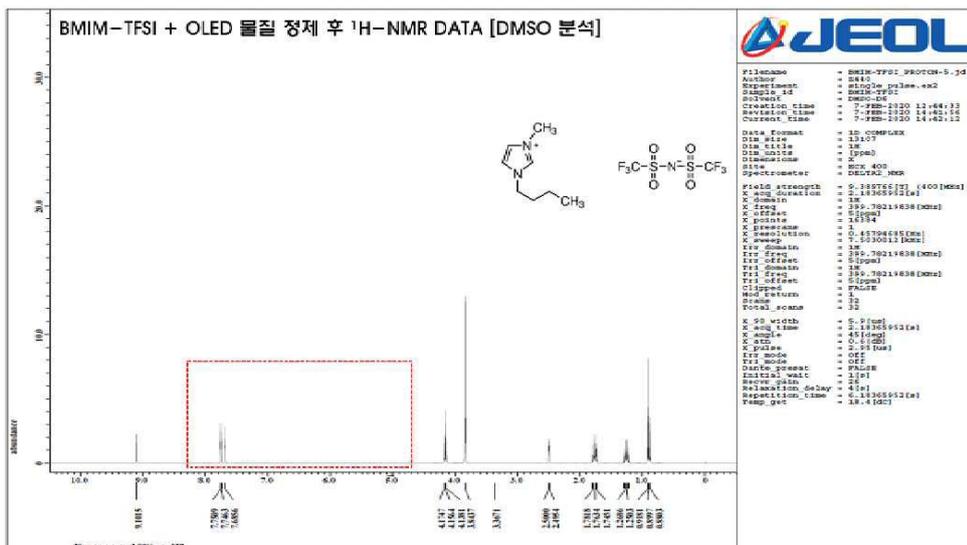
도면8



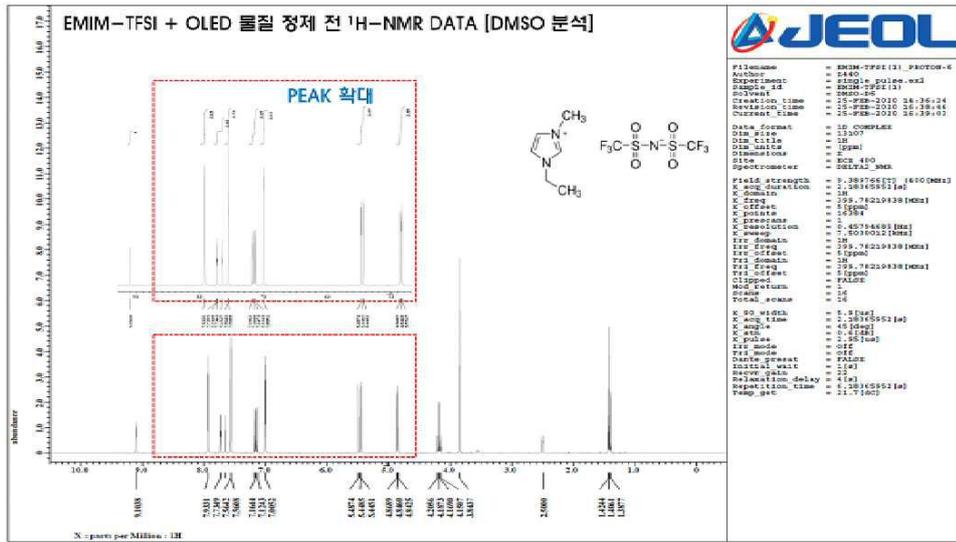
도면9



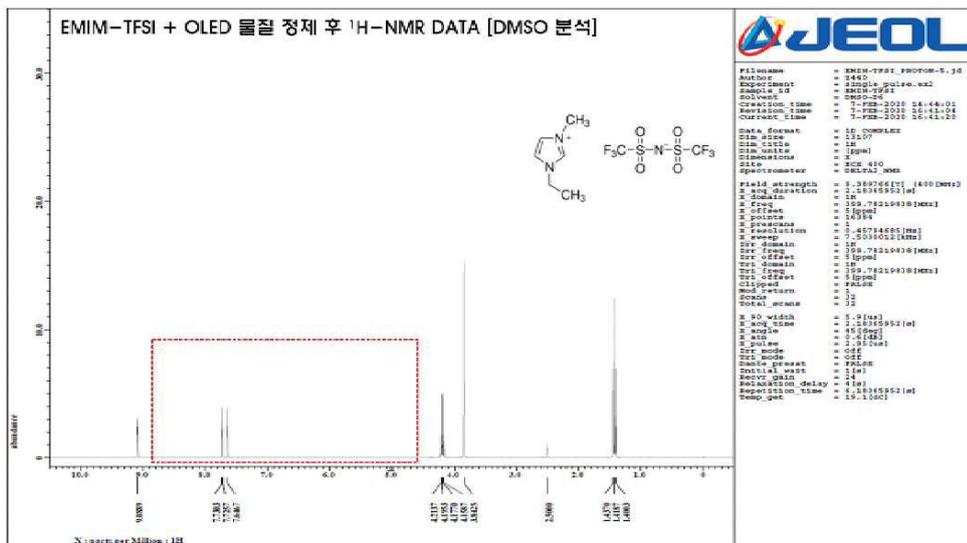
도면10



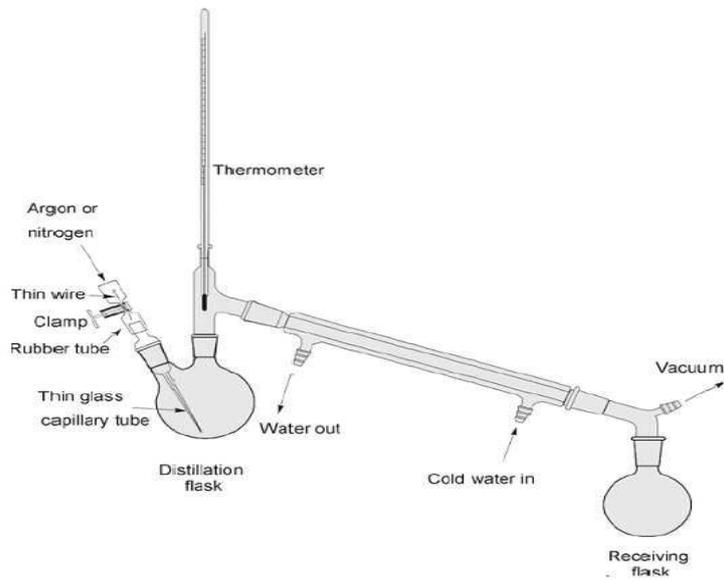
도면15



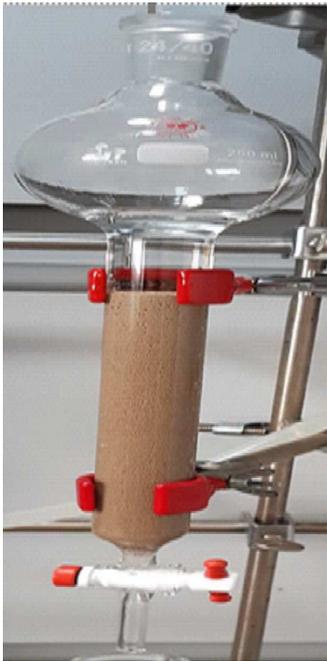
도면16



도면17



도면18



도면19

품목	1회 측정		2회 측정		평균
EMIM-TFSI	Sample size 1.0 g	EP1 0.0180 mL Regular stop Water 93.97 ppm	Sample size 1.0 g	EP1 0.0190 mL Regular stop Water 99.19 ppm	96.58ppm
BMIM-TFSI	Sample size 1.0 g	EP1 0.0160 mL Regular stop Water 83.53 ppm	Sample size 1.0 g	EP1 0.0170 mL Regular stop Water 88.75 ppm	86.14ppm
OMIM-TFSI	Sample size 1.0 g	EP1 0.0140 mL Regular stop Water 73.09 ppm	Sample size 1.0 g	EP1 0.0150 mL Regular stop Water 78.31 ppm	75.70ppm
BMIM-BF4	Sample size 1.0 g	EP1 0.0120 mL Regular stop Water 62.65 ppm	Sample size 1.0 g	EP1 0.0130 mL Regular stop Water 67.87 ppm	65.26ppm
OMIM-BF4	Sample size 1.0 g	EP1 0.0080 mL Regular stop Water 41.77 ppm	Sample size 1.0 g	EP1 0.0090 mL Regular stop Water 46.99 ppm	44.38ppm

도면20

정제 전

 OMIM-BF4	 BMIM-BF4	 EMIM-TFSI	 BMIM-TFSI	 OMIM-TFSI
---------------------	---------------------	----------------------	----------------------	----------------------

도면21

