

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5248721号  
(P5248721)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.		F I
<b>B O 1 D 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 3/00 Z
<b>B O 1 D 1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 1/00 A
<b>C O 7 B 63/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B 63/00 A
<b>C O 7 C 209/84</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 209/84
<b>C O 7 C 211/58</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 211/58

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-402301 (P2000-402301)
(22) 出願日	平成12年12月28日(2000.12.28)
(65) 公開番号	特開2002-200401 (P2002-200401A)
(43) 公開日	平成14年7月16日(2002.7.16)
審査請求日	平成19年10月26日(2007.10.26)
審判番号	不服2012-22851 (P2012-22851/J1)
審判請求日	平成24年11月19日(2012.11.19)

(73) 特許権者	000006644 新日鉄住金化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(74) 代理人	100132230 弁理士 佐々木 一也
(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
(72) 発明者	松尾 真嗣 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高融点有機材料の蒸留精製方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

横方向に配列された高融点有機材料を溶融後蒸発させる蒸発部と蒸発気体を凝縮捕集する捕集部とを有し、捕集部の温度は下流側に向かってほぼ階段状又は連続的に低下し、且つ、少なくとも蒸発部と捕集部の一部は電磁誘導加熱が可能な材料で構成されており、その外周にはこれを電磁誘導方式で発熱させるための誘導コイルを有し、更に高融点の有機材料と接触する装置内面材料が該高融点の有機材料に対して不活性な金属、ガラス、セラミックス及びふっ素樹脂から選択される材料で構成されている横型蒸留精製装置に、高融点有機材料としてエレクトロルミネッセンス材料を該蒸発部に装入して加熱溶融、蒸発させ、該蒸発気体を所定温度範囲に保持された凝縮ゾーンを有する捕集部に導入して該ゾーンから精製された有機材料を取出すことを特徴とする蒸留精製方法。

10

【請求項2】

捕集部に1又は2以上の堰を設けた請求項1記載の蒸留精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高融点有機材料の蒸留精製方法及び装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、有機材料の精製には再結晶、吸着分離、蒸留、昇華といった手法が用いられる

20

## 【0003】

再結晶を用いた精製は物質の温度による溶解度の差異を利用した精製法であるが、利用できる溶媒の選択が困難、温度による溶解度差が小さい、溶解度差はあっても、その溶解度自身が小さく規定量の精製を行うために大量の溶媒を必要とする等の問題が存在する場合がある。

## 【0004】

一方、吸着分離を用いる場合、吸着剤の選択が困難であることや高融点の有機材料は、一般的に汎用の有機溶媒への溶解度が小さいことが多く、このために移動層として用いる溶媒が大量に必要となる。

更に、これら溶媒を使用する精製においては使用した溶媒の除去が必要となるが、材料によっては溶媒分子との混合結晶を形成する場合もあり、微量の残留を考慮する必要もある。こうしたことが高度な精製度を要求される材料においては問題となる。

## 【0005】

蒸留精製においては、熱的な安定性さえ確保できれば上記のような問題は考慮する必要はない。しかし、高融点の材料においては蒸留精度を上げるための精留部や精製物を捕集部に導くための配管中での閉塞が大きな問題となり、これを防止するためそれらに強力な断熱材や配管全体を均一に加熱すること等による保温措置を施す必要が生じ、これが装置の肥大化や装置メンテナンスを困難なものとしている。

分子蒸留は、上記した問題は比較的生じにくい手法であり、「実験化学講座」(丸善)基本操作1」中に使用する装置が紹介されている。しかし、目的とする精製物原料に沸点の近い不純物が含有される場合、精密な分離制御を行うための精留部を有していないため、目的物質のみを凝縮、捕集することは困難である。

昇華性の材料については分子蒸留と類似の装置を用いて精製を行えることは公知であり、これを改良した方法も特開平12-93701等に示されているが、そもそも昇華性を示す材料は有機化合物全般からすればわずかであり、利用できる範囲は限られている。

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的は、微量から多量の供給原料を均一にしかも短時間に加熱するとともに、その加熱温度、及び捕集温度を精度高く制御でき、それによって一般の方法では精製が困難な高融点有機材料を効率よく蒸留精製する方法及び装置を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の蒸留精製方法は、高融点有機材料を溶融後蒸発させる蒸発部と蒸発気体を凝縮捕集する捕集部とを有し、捕集部の温度は下流側に向かってほぼ階段状又は連続的に低下し、且つ、少なくとも蒸発部と捕集部の一部は電磁誘導加熱が可能な材料で構成されており、更に高融点の有機材料と接触する装置内面材料が該高融点の有機材料に対して不活性な材料で構成されてなる横型の蒸留精製装置を使用する。溶融状態の高融点の有機材料に対して不活性な材料としては、金属、ガラス、セラミックス又はふっ素樹脂から選択される材料を使用する。更に、捕集部分に1又は2以上の堰を設けることも有利である。また、本発明の蒸留精製方法は少なくとも1層が金属材料から構成される加熱部及び捕集部を有し、その外周の少なくとも一部にはこれを電磁誘導方式で発熱させるための誘導コイルを有しており、捕集部には下流側に向かって温度がほぼ階段状又は連続的に低下するように温度勾配が設けられるようにした横型の蒸留精製装置を使用して、高融点の有機材料としてのエレクトロルミネセンス材料を蒸留する。

## 【0008】

すなわち、本発明は、前記の蒸留精製装置に、高融点有機材料を蒸発部に装入して加熱溶融、蒸発させ、該蒸発気体を所定温度範囲に保持された凝縮ゾーンを有する捕集部に導入して、精製された有機材料を該ゾーンから回収する蒸留精製方法である。

## 【 0 0 0 9 】

本発明で精製する有機材料は、格別の制限はないが、一般の方法では精製困難な高融点を有し、結晶が溶媒等を取り込み単一結晶となりにくいアモルファス性固体材料に特に有効であり、例えば微量の不純物や結晶形の相違又は変形が大きな影響を与える事の多い電子材料、光学材料用の固体材料に対し有効である。このような物質としては、エレクトロルミネッセンス素子材料、半導体素子材料等が挙げられるが、エレクトロルミネッセンス素子材料に適する。

## 【 0 0 1 0 】

電磁誘導式の加熱装置は、導電性の金属材料の周りに配置されたコイルに低周波交流電流を流すことにより発熱を生じさせるものであればよい。電流の周波数は50～500Hzが一般的であり、商用周波数でも差し支えない。

10

## 【 0 0 1 1 】

本発明で用いる精製装置は、加熱部及び捕集部が連続であっても、途中で連結されていてもよい。ただし、誘導加熱を有効に行うためには加熱部及び捕集部は筒状であることが好ましいが、途中で径や断面形状が異なってもよい。精製されるべき有機材料の流れの方向にしたがって、上流側に加熱部、下流側に捕集部を有する。そして、加熱部及び捕集部の少なくとも一部は電磁誘導加熱できるように、その部分が導電性の金属材料から構成されており、その周囲にはコイルが配置されている。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 2 】

図1は、本発明の高融点を有する有機物質の精製を実施するための装置の一例を示す断面図であり、それぞれ直列に連結された筒状の加熱部A、捕集部B及び捕集部Cからなる。

20

## 【 0 0 1 3 】

加熱部Aは、内部に加熱室を形成し、しかも誘導電流により自ら発熱する金属材料性の筒状体1、筒状体の外周を囲む誘導コイル6、熱伝対4及び温度調節器8を備えている。誘導コイル6は、交流電源に接続され、熱伝対4と接続している温度調節器8により、供給電力が制御される。この筒状体1の形状は、特に制限はないが、これを横に設置する場合には円筒を長さ方向に半分に分割したような半円筒形状とし、平らな面を下面とすることが、原料である固体材料を所定位置に容易に装入、設置できるので好ましい。また、筒状体1が1層の金属材料から構成されていても、2層以上の金属材料から構成されていても、少なくとも1層の金属材料と他の非金属材料から構成されていても差し支えない。しかしながら、少なくとも1層は誘導電流により自ら発熱する金属材料である必要があり、それは磁性体であることが好ましい。

30

## 【 0 0 1 4 】

精製する固体材料は粉末等の形で連続的に加熱室に装入してもよいが、ポート等に乗せて間欠的に装入することが簡便である。固体材料が熱により変質しやすい場合は、連続的に装入するか、少量ずつ間欠的に装入することも可能である。

## 【 0 0 1 5 】

加熱は電力を供給することにより行うが、可及的短時間で精製温度に達するように電力供給量を制御する。なお、熱容量を小さくすることも昇温速度を早めるため有効であるので、必要以上に筒状体1の径を大きくしたり、肉厚を厚くしたりしないことが有利である。

40

## 【 0 0 1 6 】

加熱部Aの下流側には、それより温度が低く保たれる捕集部が設けられる。なお、加熱部Aと捕集部の間には、中間温度に保持された中間ゾーンを必要により設けることができる。この捕集部は複数のゾーンを有することが好ましく、少なくとも1つのゾーンは誘導加熱可能とされている。図面では誘導加熱可能とされた捕集部Bのゾーンと、そうでない捕集部Cのゾーンが設けられており、捕集部Bは加熱部Aと連結されている。捕集部Bは金属材料性の筒状体2、その外周を囲む誘導コイル7、熱電対5及び温度調節器9から構成されて誘導加熱可能とされている。この捕集部Bの加熱構造については、加熱部Aと同様な構

50

造が適用できるが、捕集される材料が液状である場合は、適当な温度分布に沿った堰を設けて、所定の温度範囲で凝縮したものを区分してやることも有効である。堰の形状は所定範囲の凝縮液と他の範囲の凝縮液が混ざらない形状であればよいが、リング状の隔壁等の形状が好ましい。また、下部に抜き出し用の弁を設けることも有効である。捕集される材料が一旦液状となり、その後該捕集部において固体状となる場合は、抜き出し用の弁等は不要である。そして、捕集部Bの下流側には、捕集部Cが連結されている。

【0017】

図面では、この捕集部Cは筒状体3からなるが、その外周は保温されていても、冷却されていても、あるいは空気と接触していても差し支えない。また、図面と異なり、捕集部Bの上流側に置かれてもよい。また、誘導加熱可能とされた捕集部Bは、1段であっても2段以上であってもよいが、目的物として捕集すべき物質が1種類である場合は、それを捕集する部分だけを誘導加熱可能とすることもよい。誘導加熱する捕集部Bは、捕集すべき物質が一定以上の純度で捕集されるように温度を制御され、しかも一定の温度に保たれた所定長さのゾーンを有するようにされる。すなわち、加熱部と捕集部にかけて、誘導加熱により温度がほぼ一定とされたゾーンが2つ以上有り、下流部に向かって順次温度が低下するようにされる。そして、最も下流部側の捕集部の出口はトラップ10を介して真空ポンプ11につながっている。

10

【0018】

以下、上記の精製装置を用いて、不純物を含有する高融点有機物質を精製する方法について説明する。なお、説明の便宜上、精製原料には、目的の物質とそれより沸点の低い不純物が含まれる場合について説明する。

20

【0019】

図1の精製装置において、原料である有機材料を加熱室に装入し、交流電源から誘導コイル6に交流電源を通じると、加熱部Aの金属材料からなる筒状体1が電磁誘導加熱により発熱し、装入原料が融解を経て沸騰温度に達する。筒状体1の温度制御は、熱電対4により加熱部Aの温度を測定したり、温度調節器8で交流電源をオン・オフしたり、インバータ制御することなどにより、設定温度を保持することができる。加熱部Aで熔融した装入原料中の目的物質と沸点の低い不純物は捕集部Cの後方にある真空ポンプ11の吸引力により、ガスとなって捕集部Bへ移動する。

【0020】

30

捕集部Bへ移動したガスは、目的物質の露点温度以下の温度で、含まれる低沸点不純物の露点温度以上の温度に保持された筒状体2で冷却され、筒状体2の内壁に目的物質のみが凝縮され、捕集される。捕集部Bにおける発熱とその温度制御は、加熱部Aと同様に行うことができる。この温度は、不純物の露点以上の温度であって、可及的に低い温度とすることが望ましいが、不純物が多数あり、微量の混入が許容される不純物であれば、更に温度を低く設定することも可能である。

液体として捕集することが通常であるが、温度を十分低くすれば、これを固体状で回収することも可能である。しかし、温度を十分低くすることは、純度向上の点で不利な場合がある。また、液体で凝縮し、運転中は液体で存在し、運転終了後に冷却して固体となし、掻き出すという方法も有利である。凝縮温度が近傍にある不純物を含んでいる場合は、液相で捕集した方が好ましく、目的化合物を捕集する捕集部には、前記の堰や隔壁を設けた多段にすることが好ましい。そのような不純物がない場合には、速やかに固体として捕集してもよい。

40

【0021】

本発明の精製装置において、加熱部A及び捕集部Bを構成する筒状体1、2は、電磁誘導加熱により発熱させるため、それを構成する筒状の金属材料の全体が金属材料性であるか、あるいは2層以上の層で形成され、1層以上が金属材料であるかする必要はあるが、そのうち少なくとも1層が磁性金属材料であることが望ましい。このような金属磁性材料としては、一般に鉄が用いられるが、耐熱性と防食性の観点からステンレスを用いることも可能である。

50

## 【 0 0 2 2 】

筒状体 1 及び 2 を電磁誘導加熱させるために用いられる誘導コイル 6、7 及び温度調節器 8、9 には従来から公知の電磁誘導加熱装置に用いられるものでよい。誘導コイル 6 及び 7 は、筒状体 1、2 を均一に加熱するため、その外周を所定の長さで囲むように設置することが肝要である。

## 【 0 0 2 3 】

このように、電磁誘導加熱により筒状体 1 及び 2 を発熱させることにより、加熱部 A 及び捕集部 B の一定のゾーン全体を均一に発熱させることができ、例えば室温から 400 に昇温するのに数分から 30 分程度と昇温速度が大きく、また温度制御の精度も高くすることができる。

10

## 【 0 0 2 4 】

捕集部 B においては、目的の物質のみを凝集、捕捉し、原料中の不純物をガス状のまま通過させ、捕集部 B と直結している捕集部 C でこの不純物を凝集、捕捉する。したがって、捕集部 C は、通常行われている空冷、又は液冷等により所定の温度、例えば室温程度に冷却できるようにすることによりよい。

## 【 0 0 2 5 】

これらの加熱部 A、捕集部 B と捕集部 C との間には、下流側に向かって温度がほぼ階段状又は連続的に低下する温度勾配を設けることが、目的の純度を上げるとともに回収歩留まりを高くするために必要である。なお、階段状とは、精製装置でのガスの流れ方向に、温度がほぼ一定のゾーンが複数あることをいい、連続的に温度が低下するゾーンを有することを除外しない。そして、温度がほぼ一定のゾーンの長さは、一定組成の捕集容量を確保する観点から定められる。

20

## 【 0 0 2 6 】

精製速度をあげるためには、精製装置内を減圧にして目的物の蒸発速度を上げることが好ましく、図 1 に示すように、捕集部 C の末端側に真空ポンプ 11 等を設ける事がよい。また、場合によっては、加熱部 A の入り口方向から窒素ガス等の随伴ガスを供給し、この随伴ガスにより精製速度を速めることもできる。

## 【 0 0 2 7 】

なお、上記の精製方法の説明では、成分として目的の物質とそれより沸点の低い不純物が含まれる場合について説明したが、不純物の沸点が目的の物質より高いものである場合には、まず捕集部 B で不純物が捕集され、ついで捕集部 C で目的の物質が捕集されることとなる。しかし、目的とする物質が捕集される捕集部は、誘導加熱可能な捕集部とすることがよく、不純物を捕集する捕集部は誘導加熱可能でなくてもよい。

30

## 【 0 0 2 8 】

また、上記の実施の態様においては、加熱部 A と捕集部 B が 2 つの異なる温度ゾーンを有する、すなわち電磁誘導加熱式で発熱させて温度調節する 1 つの捕集部 B と、通常の冷却法による 1 つの捕集部 C を備えた精製装置の例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 9 】

例えば、この捕集部 B が B1、B2 のように異なった温度ゾーンが 2 つあるものなどのように、異なった温度ゾーンに調整した電磁誘導式で発熱させて温度調整する捕集部が 2 つ以上有り、合計 3 つ以上の異なる温度ゾーンを有する捕集部を備えたものであってもよい。上記例示の場合も、加熱部 A と、捕集部 B1、B2 と捕集部 C との間には下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けることにより、3 つの異なる温度ゾーンを有する捕集部で、ガス中の各成分をその融点に応じて分縮させることが可能となる。場合によっては、捕集部 C を省略して、2 つ以上の電磁誘導式で発熱させて温度調節する捕集部のみで目的物質と不純物等の他成分を分縮させることも可能である。他の部分で凝縮した液と混ざらないようにするには、隔壁又は堰を備えた内筒を用いるとよい。

40

## 【 0 0 3 0 】

精製装置に用いる筒状体の径や長さは、有機材料の種類や処理量によって適宜決定され

50

るが、本発明の装置は少量から多量まで処理することができ、沸点が300 以上、融点が200 以上の有機材料に対して有用である。さらに、精製装置を減圧にすることにより、低温での処理が可能となり不安定な物質の精製にも適している。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例に基づき、具体的に説明する。

実施例 1

ニトロベンゼン中、4、4'-ジヨードビフェニル、フェニル-1-ナフチルアミン、炭酸カリウム及び銅粉を反応して得られた有機EL素子中の正孔輸送材量として用いられるHPLC純度94%のN,N'-ジ-(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(以下、NPBという)を図1に示す装置を用いて精製を行った。加熱部A、捕集部B、Cは、60mm、長さ1000mmのステンレス管を共通して用いた。交流電源は200V、60Hzとし、温度調節器6、7にはインバータ制御を用いた。

10

加熱室にNPB10gを長さ方向に半割りにした50mm、長さ100mmのガラスポートに乗せて装入し、加熱部Aの温度を330、捕集部Bの温度を300、捕集部Cの外周は室温の空気に接触させてほぼ室温に維持するとともに、真空ポンプ11により精製装置内を0.1Torrに減圧した。捕集部Bから回収されたNPBは5.6g、そのHPLC純度99%であった。なお、運転終了後、捕集部Bの温度を下げ、NPBは固体として回収した。

【0032】

実施例 2

20

実施例1の装置に代えて、加熱部Aには、長さ方向に半割りにした300mm、長さ500mmの炭素鋼管を用い、捕集部Bには100mm、長さ500mmの炭素鋼管を用い、捕集部Cには100mm、長さ500mmのステンレス管を用いた。加熱部Aと捕集部B、Cとはフランジを介して直結した。加熱部Aに実施例1に用いたのと同様のNPB100gを縦200mm、横250mm、高さ20mmのガラスパットに乗せて装入し、加熱部Aの温度を380、捕集部Bの温度を280、捕集部Cの外周は室温の空気に接触させてほぼ室温に維持するとともに、真空ポンプ11により精製装置内を0.2Torrに減圧した。捕集部Bから回収されたNPBは50.7g、そのHPLC純度99%であった。

【0033】

比較例 1

30

実施例6で使用したのと同様のHPLC純度94%のNPB2.0gを図2に示すガラス製外筒13とガラス製内筒製の捕集部14とから構成される装置を用いて精製を行った。捕集部14は、供給される窒素ガスにより冷却される。ガラス製外筒13の底部に前記原料化合物を装入した。

冷却トラップ16を介して真空ポンプ17により系内を2.0Torrに減圧し、温度調節計15により温度制御される加熱部12の温度を390として、ガラス製外筒13の底部のNPBを蒸発させ、これを捕集部14のガラス外壁に凝縮、固化させて捕集した。捕集されたNPBは1.4g、HPLC純度は96%であった。

【発明の効果】

【0034】

40

本発明の精製方法によれば、不純物を含有する高沸点、高融点有機材料を電磁誘導加熱により精製するとともに、電磁誘導により特定温度に保持された捕集部で目的の物質のみを選択的に捕集することにより、高純度の製品を高い歩留まりで得ることが可能となる。また、精製装置も少量のものから多量のものまで取り扱うことができ、温度制御の精度が高いうえ、精製時間が短縮できるので精製装置の生産性も高い。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】 本発明の精製方法を実施するための装置の一例を示す断面図

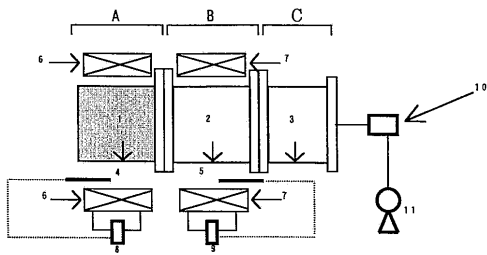
【図2】 比較例としてあげた精製装置の一例を示す断面図

【符号の説明】

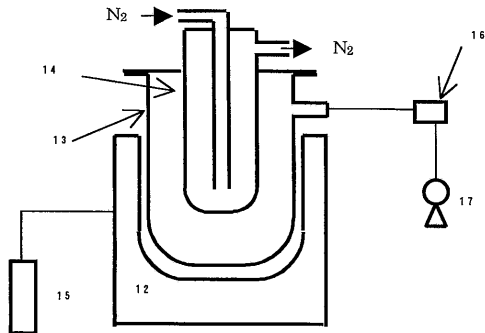
50

- A : 加熱部
- B、C : 捕集部
- 1、2、3 : 筒状体
- 4、5 : 熱伝対
- 6、7 : 誘導コイル
- 8、9 : 温度調節器
- 10 : 冷却トラップ
- 11 : 真空ポンプ
- 12 : 加熱部
- 13 : ガラス製外筒
- 14 : ガラス製内筒

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 5 B 6/10 (2006.01) H 0 5 B 6/10 3 2 1  
H 0 5 B 6/26 (2006.01) H 0 5 B 6/26

(72)発明者 石井 和男  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内  
(72)発明者 宮崎 浩  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 川端 修

審判官 井上 茂夫

(56)参考文献 特開平9 - 2 9 5 9 4 9 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 9 3 7 0 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B01D 1/00-8/00