



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월14일
 (11) 등록번호 10-1007769
 (24) 등록일자 2011년01월05일

(51) Int. Cl.
C08L 33/06 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
G02F 1/13357 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0038023
 (22) 출원일자 2010년04월23일
 심사청구일자 2010년05월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 US05616630 A1
 JP1998095640 A
 KR100600254 B1
 JP2003183345 A

(73) 특허권자
동우 화인캡 주식회사
 전북 익산시 신흥동 740-30호
 (72) 발명자
홍승모
 경기도 안산시 단원구 선부동 휴먼빌아파트 415호
김기용
 경기도 수원시 권선구 입북동 서수원자이아파트 113동 1201호
김태욱
 서울특별시 마포구 대흥동 태영아파트 105동 1002호
 (74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김계숙

(54) 수지형 도광판용 조성물, 이로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛 및 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치

(57) 요약

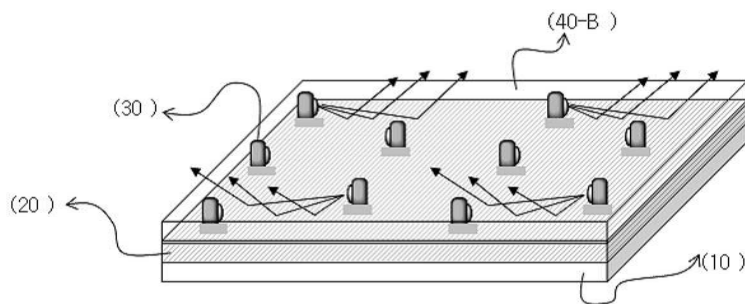
본 발명은 수지형 도광판용 조성물, 이로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛 및 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 수지형 도광판용 조성물은 2가의 폴리올을 2가의 이소시아네이트와 반응시켜 제조한 화합물을 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체와 반응시켜 제조한 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머; 히드록시기 또는 카르복실기를 포함하는 수소결합형 (메타)아크릴레이트; 하기 식 1 의 최대수축률이 15 % 이하인 아크릴계 단량체; 및 광개시제를 포함한다:

<식 1>

$$\text{최대수축률(\%)} = -2.58 + 3000[(\text{메타})\text{아크릴 관능기수}/\text{분자량}]$$

상기 수지형 도광판용 조성물은 기재와의 접착력이 우수하고 수축이 적은 예지형, 또는 로컬디밍이 가능한 예지형 등의 백라이트 유닛에 적용가능한 도광판을 간단한 경화방식으로 형성할 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

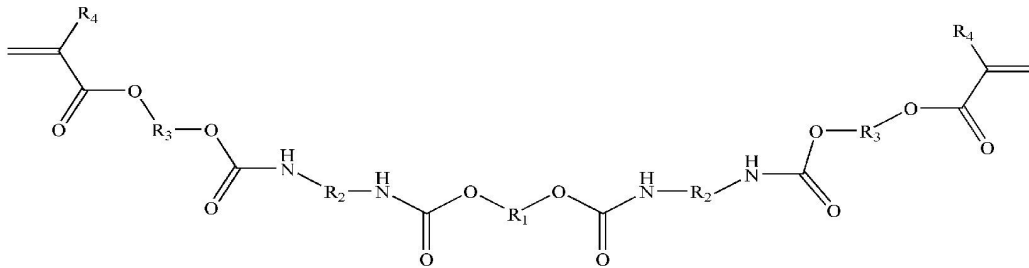
2가의 폴리올을 2가의 이소시아네이트와 반응시켜 제조한 화합물을 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체와 반응시켜 제조한, 하기 화학식 1로 표현되는 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머;

히드록시기를 또는 카르복실기를 포함하는 수소결합형 (메타)아크릴레이트;


하기 식 1 의 최대수축률이 15% 이하인 아크릴계 단량체; 및

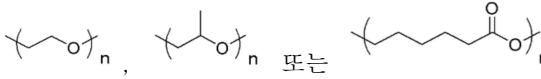
광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, R₁은 2가의 폴리올에서 말단의 히드록시기를 제외한 구조를 의미하며, 상기 R₂는 상기 2가

의 이소시아네이트에서 말단의 이소시아네이트기를 제외한 구조를 의미하며, 상기 R₃는 ,

 이며, 상기 n은 1 내지 10의 정수이며, 상기 R₄는 수소 또는 메틸이다.)

<식 1>

최대수축률(%)= -2.58 + 3000*[상기 아크릴계 단량체의 (메타)아크릴 관능기수/상기 아크릴계 단량체의 분자량]

청구항 2

청구항 1 에 있어서,

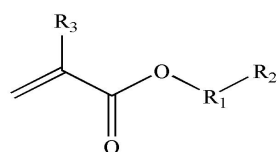
상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머의 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000인 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 3

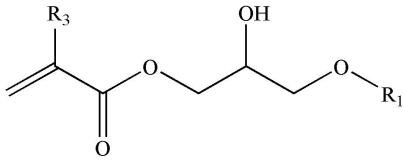
청구항 1 에 있어서,

상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트가 하기 화학식 2 또는 3 으로 표현되는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물:

<화학식 2>



<화학식 3>



(화학식 2 및 3 에서,

R₁ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10 의 알킬 또는 헤테로알킬, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬, 페닐, 탄소수 1내지 10의 알킬페닐 또는 인이며,

R₂는 히드록시기 또는 카르복실기이며,

R₃는 수소 또는 메틸기이다.)

청구항 4

청구항 1 에 있어서,

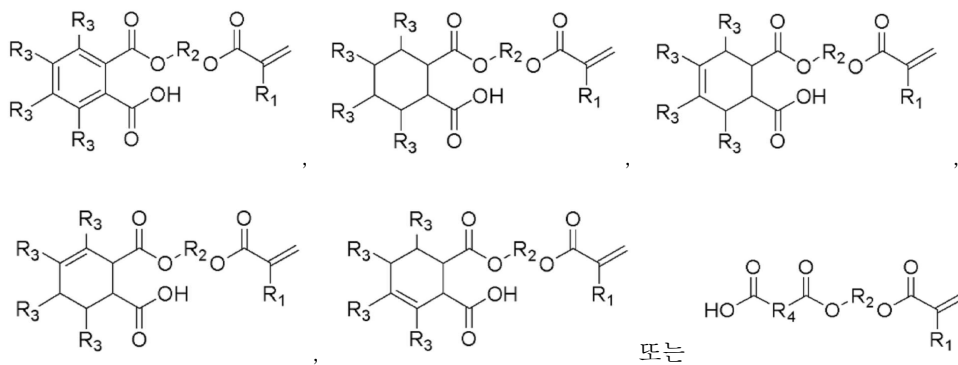
상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트가 산무수물과 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체의 반응에 의해 형성된 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머인 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 5

청구항 4 에 있어서,

상기 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머가 하기 화학식 4로 표현되는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물:

<화학식 4>



(화학식 4 에서,

R₁은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며,

R₂는 각각 독립적으로 $(-CH_2-)_n$, $(-CH_2-CH_2-)_n$, $(-CH_2-CH_2-O-)_n$, $(-CH_2-CH_2-CH_2-O-)_n$ 또는 $(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-O-)_n$ 에서 선택되며, 상기 n 은 1 내지 10 의 정수이며,

R₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬, 헤테로알킬, 벤질, 카르복실기, 히드록시기 또는 할로젠 원소에서 선택되며,

R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬에서 선택된다)

청구항 6

청구항 1 에 있어서,

상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머가 조성물에 대하여 10 내지 70 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 7

청구항 1 에 있어서,

상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트가 조성물에 대하여 10 내지 40 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 8

청구항 1 에 있어서,

상기 아크릴계 단량체가 조성물에 대하여 10 내지 60 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 9

청구항 1 에 있어서,

상기 수지형 도광판용 조성물이 상기 식 1 의 최대수축률이 20% 이상인 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 경화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 10

청구항 1 에 있어서,

상기 수지형 도광판용 조성물은 상기 아크릴계 단량체를 2종류 이상 포함하며, 하기 식 2 로 계산되는 최대수축률이 3 내지 7%인 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물:

<식 2>

$$\text{최대수축률(\%)} = \sum_{n=1}^i X_n S_n$$

(식 2 에서, i는 상기 수지형 도광판용 조성물에 포함되는 아크릴계 단량체의 가짓수를 나타내고, 포함되는 순서에 관계없이 각 아크릴계 단량체를 n번째 단량체라고 하고,

$X_n S_n$ 은 X_n 과 S_n 의 곱을 나타내고,

X_n 은 n번째 단량체의 질량분율을 나타내고,

S_n 은 n번째 단량체의 최대수축률을 나타내며 상기 식 1으로 계산된다.)

청구항 11

청구항 1 에 있어서,

상기 조성물이 자외선 안정제 또는 열안정제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 12

청구항 1 에 있어서,

상기 2가의 폴리올은 폴리에스터 폴리올, 폴리카프로락톤 변성 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소포렌 폴리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜 및 폴리테트라메틸글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 13

청구항 1 에 있어서,

상기 2가의 이소시아네이트는 톨루엔-2,4-다이소시아네이트 및 이성질체, 크실렌 다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 테트라메틸크실렌다이소시아네이트, 라이신다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2-비스-4'-프로판이소시아네이트, 6-이소프로필-1,3-페닐다이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)-푸마레이트, 1,6-헥산다이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 다이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌다이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, m-페닐렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 1,4-자일렌다이소시아네이트, 1,3-자일렌다이소시아네이트로 및 4,4-디시클로헥실메탄다이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수지형 도광판용 조성물.

청구항 14

발광 다이오드; 및 상기 발광 다이오드가 커버되도록 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항의 조성물로 반사판상에 형성된 도광판을 포함하는 것을 특징으로 하는 백라이트 유닛.

청구항 15

청구항 14 에 있어서,

상기 도광판의 두께가 0.2 내지 2 mm 인 것을 특징으로 하는 백라이트 유닛.

청구항 16

청구항 14 의 백라이트 유닛을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수지형 도광판용 조성물, 이로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛 및 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치에 관한 것으로, 구체적으로 기재와의 접촉력이 우수하고 수축이 적은 로컬디밍이 가능한 모듈형 백라이트 유닛에 적용가능한 도광판을 간단한 경화방식으로 형성할 수 있고 후막 형성이 가능한 수지형 도광판용 조성물, 이로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛 및 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정표시장치는 소형, 경량화 및 저소비전력 등의 장점으로 노트북 PC 및 모니터뿐만 아니라 TV, 옥외 전광판 등 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 액정표시장치는 액정패널 및 백라이트 유닛(backlight unit)을 포함한다. 백라이트 유닛은 액정패널에 광을 제공하고, 광은 액정패널을 투과하게 된다. 이때, 액정패널은 광의 투과율을 조절하여 영상을 표시하게 된다. 백라이트 유닛은 광원이 배치된 형태에 따라 에지형(edge type)과 직하형(direct type)으로 분류된다. 에지형에 있어서, 광원은 액정패널의 측면에 배치되고, 도광판은 액정패널의 배면에 배치되어, 액정패널의 측면에서 제공된 광을 액정패널의 배면으로 가이드 한다. 이와 달리, 상기 직하형은 액정패널 배면에 다수의 광원들을 구비되고, 다수의 광원들로부터 발광된 광은 직접적으로 액정패널의 배면으로 제공된다. 상기 광원으로는 EL(Electro Luminescence), CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp), HCFL(Hot Cathode Fluorescent Lamp), 발광 다이오드(LED) 등이 사용된다. 이들 중 발광 다이오드는 소비 전력이 낮으며 발광 효율이 뛰어난 장점을 가져 최근 그 사용이 증대하고 있다.

[0003] 도 1 은 에지형 발광 다이오드의 백라이트 유닛의 구조를 나타낸다. 발광 다이오드가 에지형으로 적용될 경우, 발광 다이오드(30)는 인쇄회로기판(10)에 실장되어 도광판(40-A)의 측면에 고정된다. 도광판(40-A)은 다수의 발광 다이오드(30)로부터 입사된 빛이 여러 번의 전반사에 의해 도광판(40-A) 내를 진행하면서 도광판(40-A)의 넓은 영역으로 골고루 퍼지게함으로써 액정패널에 면광원을 제공한다. 반사판(20)은 도광판(40-A)의 배면에 위치하여, 도광판(40-A)의 배면을 통과한 빛을 액정패널 쪽으로 반사시킴으로써 빛의 휘도를 향상시킨다. 그러나, 이러한 에지형은 구조상 로컬디밍 즉 필요없는 부분의 램프를 부분적으로 꺼주는 기술 적용이 힘들다.

[0004] 이에 비해 직하형의 경우 도 2와 같이 인쇄회로기판(10) 및 반사판(20)의 전면에 발광 다이오드(30)를 구성하여, 발광 다이오드를 부분적으로 온/오프 할 수 있어 로컬 디밍이 가능하다. 그러나, 휘도 균일도를 위하여 발광 다이오드(30)의 개수가 늘어나 로컬 디밍의 소비전력 감소의 효과를 효과적으로 적용하기 힘들다.

[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 고안된 것이 도 3과 같은 로컬 디밍이 가능한 모듈형 백라이트 구조이다. 도 3 과 같은 백라이트 유닛은 에지형 구조지만 직하형 구조처럼 인쇄회로기판(10) 및 반사판(20) 전면에 발광 다이오드(30)를 규칙적으로 구성하여 발광 다이오드(30)의 개수는 줄이고 로컬 디밍의 효과는 그대로 구현할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 이때 발광 다이오드에서 생성되어진 빛을 측면으로 고르게 분산하기 위하여 도광판이 필요하나 발광 다이오드 인쇄회로기판 전면에 도광판을 장착할 수 없다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

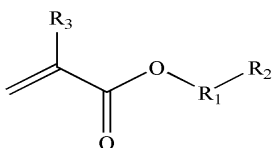
[0006] 상기의 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은 기재와의 접착력이 우수하고 수축이 적은 로컬디밍이 가능한 모듈형 백라이트 유닛에 적용가능한 도광판을 간단한 경화방식으로 형성할 수 있고 후막 형성이 가능한 수지형 도광판용 조성물, 이로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛 및 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기의 목적을 달성하고자 본 발명은,
- [0008] 2가의 폴리올을 2가의 이소시아네이트와 반응시켜 제조한 화합물을 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체와 반응시켜 제조한 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머;
- [0009] 히드록시기 또는 카르복실기를 포함하는 수소결합형 (메타)아크릴레이트;
- [0010] 하기 식 1 의 최대수축률이 15% 이하인 아크릴계 단량체; 및
- [0011] 광개시제를 포함하는 수지형 도광판용 조성물을 제공한다:
- [0012] <식 1>
- [0013] 최대수축률(%)= -2.58 + 3000*[상기 아크릴계 단량체의 (메타)아크릴 관능기수/상기 아크릴계 단량체의 분자량]
- [0014] 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머의 수평균 분자량은 2,000 내지 5,000일 수 있다.

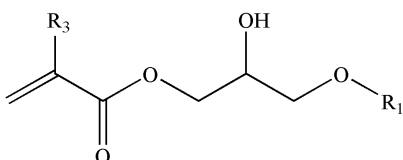
[0015] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 하기 화학식 2 또는 3 으로 표현될 수 있다:

[0016] <화학식 2>



[0017]

[0018] <화학식 3>



[0019]

[0020] (화학식 2 및 3 에서,

[0021] R₁ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10 의 알킬 또는 헤테로알킬, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬, 페닐, 탄소수 1내지 10의 알킬 페닐 또는 인이며,

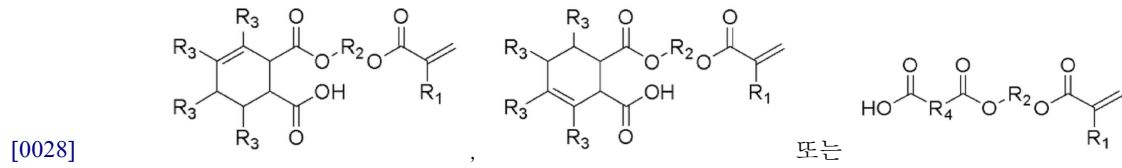
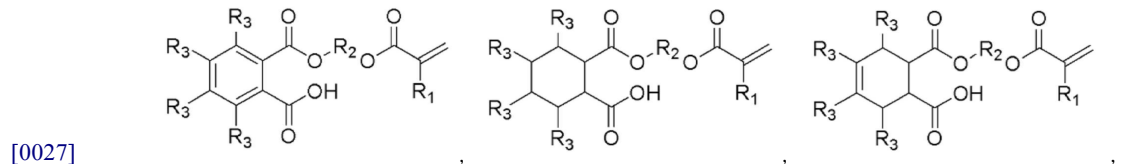
[0022] R₂ 는 히드록시기 또는 카르복실기이며,

[0023] R₃ 는 수소 또는 메틸기이다.)

[0024] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 산무수물과 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체의 반응에 의해 형성된 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머일 수 있다.

[0025] 상기 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머는 하기 화학식 4로 표현될 수 있다:

[0026] <화학식 4>



[0029] (화학식 4 에서,

[0030] R₁ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며,

[0031] R₂ 는 각각 독립적으로 $(\text{---})_n$, $(\text{---})_n$, $(\text{---O---})_n$, $(\text{---O---})_n$ 또는 $(\text{---CO---})_n$ 에서 선택되며, 상기 n 은 1 내지 10 의 정수이며,

[0032] R₃ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬, 헤테로알킬, 벤질, 카르복실기, 히드록시기 또는 할로겐 원소에서 선택되며,

[0033] R₄ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬에서 선택된다)

[0034] 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 조성물에 대하여 10 내지 70 중량부로 포함될 수 있다.

[0035] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 조성물에 대하여 10 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.

[0036] 상기 아크릴계 단량체는 조성물에 대하여 10 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.

[0037] 상기 수지형 도광판용 조성물은 상기 식 1 의 최대수축률이 20% 이상인 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 경화제를 더 포함할 수 있다.

- [0038] 상기 수지형 도광판용 조성물은 상기 아크릴계 단량체를 2종류 이상 포함할 수 있으며, 이 경우 하기 식 2 로 계산되는 최대수축률이 3 내지 7 % 일 수 있다:
- [0039] <식 2>
- [0040] 최대수축률(%)= $\sum_{n=1}^i X_n S_n$
- [0041] (식 2 에서, i는 상기 수지형 도광판용 조성물에 포함되는 아크릴계 단량체의 가짓수를 나타내고, 포함되는 순서에 관계없이 각 아크릴계 단량체를 n번째 단량체라고 하고, $X_n S_n$ 은 X_n 과 S_n 의 곱을 나타내고,
- [0042] X_n 은 n번째 단량체의 질량분율을 나타내고,
- [0043] S_n 은 n번째 단량체의 최대수축률을 나타내며 상기 식 1으로 계산된다.)
- [0044] 상기 조성물은 자외선 안정제 또는 열안정제를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0046] 발광 다이오드; 및 상기 발광 다이오드가 커버되도록 본 발명의 조성물로 반사판상에 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛을 제공한다.
- [0047] 상기 도광판의 두께는 0.2 내지 2 mm 일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
- [0049] 상기 백라이트 유닛을 구비하는 액정표시장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명의 조성물은 1 mm 이상의 후막형성이 가능하여, 발광 다이오드의 위치에 관계없이 본 발명의 조성물을 도포하여 간단한 경화방식으로 점광원을 면광원으로 바꾸는 도광판을 형성할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 조성물은 에지형과 직하형을 혼합한 로컬디밍이 가능한 모듈형 백라이트 구조에서 도광판을 형성하는데 사용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 조성물은 경화수축이 적고 접착력이 우수할 뿐만 아니라 색좌표의 변화가 없다.

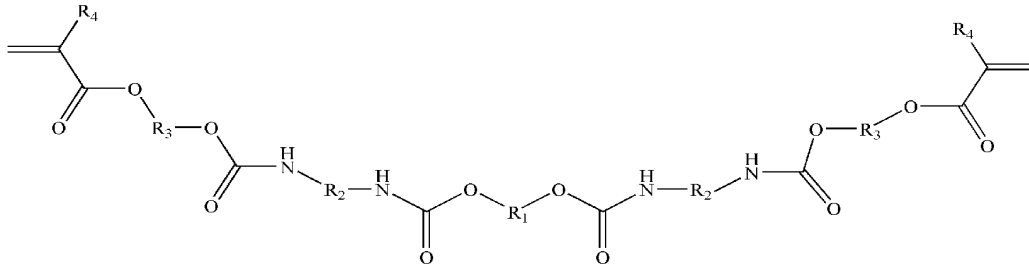
도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1 은 에지형 발광 다이오드 백라이트 유닛의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2 는 직하형 발광 다이오드 백라이트 유닛의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 3 은 에지형과 직하형을 혼합한 모듈형 발광 다이오드 백라이트 유닛의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 4 는 발광 다이오드에 본 발명의 조성물로 도광판을 형성하지 않은 상태에서의 발광 모습을 나타낸 것이다.
- 도 5 는 발광 다이오드에 본 발명의 조성물로 도광판을 형성한 상태에서의 발광 모습을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 이하, 당업자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0055] 본 발명은 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머; 수소결합형 (메타)아크릴 레이트; 아크릴계 단량체; 및 광개시제를 포함하는 수지형 도광판용 조성물을 제공한다.
- [0056] 상기 본 발명의 조성물은 접착력이 우수하고 수축율이 작을 뿐만 아니라 후막 형성이 가능하여 에지형과 직하형을 혼합한 로컬디밍이 가능한 에지형 백라이트 유닛에서 발광 다이오드를 덮는 도광판을 형성할 수 있다.
- [0057] 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 수축률을 제어할 뿐만 아니라 투명성 및 기계적 특성이 우수하다.
- [0058] 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 2가의 폴리올을 2가의 이소시아네이트와 반응시켜 제조한 화합물을 히드록시기를 함유하는 (메타) 아크릴레이트 단량체와 반응시켜 제조한 것일 수 있다. 즉, 2가의 폴리올을 과량의 2가의 이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단기를 갖는 화합물을 제조하고 이를 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체와 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 2가의 폴리올은 수평균 분자량이 1500이상인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로, 폴리에스터 폴리올, 폴리카프로락톤 변성 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소포렌 폴리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜 및 폴리테트라메틸글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 2가의 이소시아네이트는 구체적으로, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 라이신디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2-비스-4'-프로판이소시아네이트, 6-이소프로필-1,3-페닐디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)-푸마레이트, 1,6-헥산디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4-자일렌디이소시아네이트 및 1,3-자일렌디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2,4-톨루엔디이소시아네이트 및 그 이성질체, 이소포론디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4-자일렌디이소시아네이트, 1,3-자일렌디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 및 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 히드록시기를 포함하는 아크릴레이트 단량체는 구체적으로, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 및 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머를 제조하는 과정에서 반응성을 향상시키기 위해서 촉매를 사용할 수 있으며, 반응안정성 및 보관안정성을 향상시키기 위해 중합금지제를 사용할 수 있다. 상기 촉매는 구체적으로, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 1,4-디아자비스시클로-(2,2,2)-옥탄, N,N-디에틸시클로헥실아민, N-메틸모폴린, N,N,N',N'-테트라메틸-메탄디아민 등의 3차 아민 또는 디부틸 틴 디라우레이트, 디부틸 틴 디부톡사이드, 디(2-에틸헥실) 틴 옥사이드, 디부틸 틴 디이소옥틸말레이트, 디부틸 틴 비스-(아세틸아세토네이트), 부틸 틴 트리클로라이드, 트리부틸 틴 시아네이트 등의 주석계 촉매 군에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 디부틸 틴 디라우레이트를 사용할 수 있다. 상기 중합금지제는 메톡시 히드로퀴논, 히드로퀴논, t-부틸 히드로퀴논 등의 페놀형 중합금지제를 소량 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다:

[0061] <화학식 1>



[0062]

[0063] 상기 화학식 1에서, R₁은 2가의 폴리올에서 말단의 히드록시기를 제외한 구조를 의미하며, 상기 R₂는 상기2가의

이소시아네이트에서 말단의 이소시아네이트기를 제외한 구조를 의미하며, 상기 R₃는 $(\text{---})_n$, $(\text{---})_n$, $(\text{---O---})_n$, $(\text{---O---})_n$ 또는 $(\text{---C(=O)---})_n$ 이며, 상기 n은 1 내지 10의 정수이며, 상기 R₄는 수소 또는 메틸이다.

[0064]

상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000 일 수 있다. 수평균 분자량이 2,000 미만인 경우 경화수축률이 증가할 수 있으며, 수평균 분자량이 5,000을 초과하는 경우 조성물의 점도가 상승되어 작업성이 저하될 수 있다.

[0065]

상기 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머는 조성물에 대하여 10 내지 70 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 60 중량부로 포함될 수 있다. 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 경화후 접착제의 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 70 중량부를 초과하여 포함되는 경우 접착력이 저하되고 점도가 높아 작업성이 저하될 수 있다.

[0066]

[0067] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 기재와 이온결합을 형성하거나 기재의 일부를 녹여 물리적 결합으로 접착력을 부여할 수 있다.

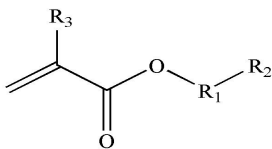
[0068]

상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 수소결합을 형성할 수 있는 것이라면 제한없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 히드록시기 또는 카르복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0069]

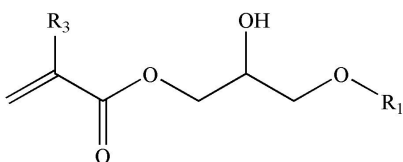
상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 바람직하게는 하기 화학식 2 또는 3으로 표현될 수 있다:

[0070] <화학식 2>



[0071]

[0072] <화학식 3>



[0073]

[0074] 화학식 2 및 3에서, R₁은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 헤테로알킬, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬, 페닐, 탄소수 1내지 10의 알킬 페닐 또는 인이며, R₂는 히드록시기 또는 카르복실기이며, R₃는 수소 또는 메틸기이다.

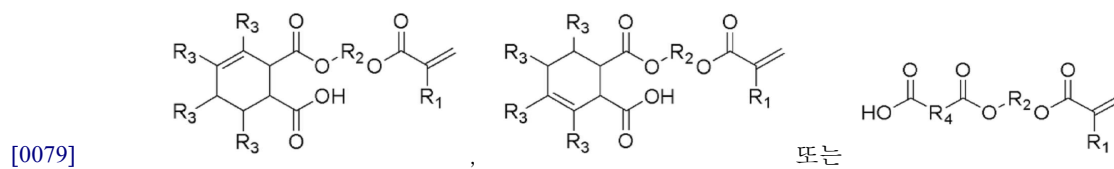
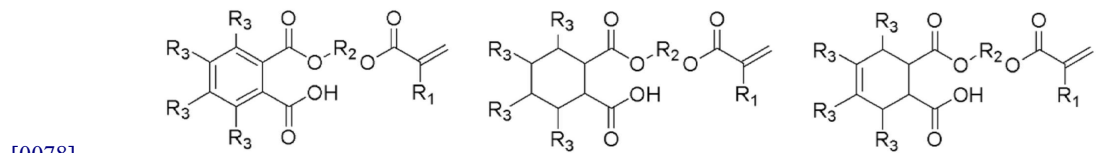
[0075]

상기 화학식 2로 표현되는 수소결합형 (메타)아크릴레이트 중 히드록시기가 도입된 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예로, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메

타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 인산 (메타)아크릴레이트 등이 있으며, 카르복실기가 도입된 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예로, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 다이머 등이 있다.

[0076] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 촉매의 존재하에 산 무수물과 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체의 반응에 의해 형성된 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머일 수 있다. 상기 산 무수물은 고리형 산 무수물이 바람직하며, 상기 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 단량체는 구체적으로, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 및 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산변성 (메타)아크릴레이트 올리고머는 하기 화학식 4로 표현될 수 있다:

[0077] <화학식 4>



[0080] 화학식 4 에서, R₁은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며, R₂는 각각 독립적으로 , , , 또는 에서 선택되며, 상기 n 은 1 내지 10 의 정수이며, R₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬, 헤테로알킬, 벤질, 카르복실기, 히드록시기 또는 할로젠 원소에서 선택되며, R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화알킬에서 선택된다.

[0081] 상기 화학식 3으로 표현되는 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 에폭시 관능기를 지닌 단량체와 (메타)아크릴산을 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 에폭시 관능기의 개수는 단관능이 바람직하나, 분자량이 클 경우에는 다관능도 무방하다. 상기 에폭시 관능기를 지닌 단량체는 구체적으로, 에틸 글리시딜 에테르, 프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 페놀 글리시딜 에테르, 노닐페놀 글리시딜 에테르, 폴리비스페놀A 디글리시딜 에테르, 폴리비스페놀F 디글리시딜 에테르, 폴리비스페놀S 디글리시딜 에테르, 폴리비스페놀AD 디글리시딜 에테르 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에폭시 관능기를 지닌 단량체와 (메타)아크릴산의 반응시 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매로는 3차 아민계, 4차 암모늄염계, 무기 알카리 염계, 인계 촉매를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 트리에틸아민, 피리딘, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리에틸아민 벤질클로라이드, 트리에틸아민 벤질브로마이드, 트리부틸아민 벤질클로라이드, 트리부틸아민 벤질브로마이드, 테트라부틸아민 클로라이드, 테트라부틸아민 브로마이드, 트리페닐포스핀, 크롬 옥테이트 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트는 상기 화학식2 내지4로 표현되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 조성물에 대하여 10 내지 40중량부, 바람직하게는 15 내지 35 중량부로 포함될 수 있다. 상기 수소결합형 (메타)아크릴레이트가 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 충분한 접착력을 구현하기 힘들며 40중량부를 초과하여 포함되는 경우 상용성이 저하된다.

[0083] 상기 아크릴계 단량체는 조성물의 물성에는 영향을 주지 않으면서 작업성을 위해 조성물의 점도를 낮추는 역할을 한다.

- [0084] 상기 아크릴계 단량체는 하기 식 1 의 최대수축률이 15 % 이하인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 최대수축률이 3내지 10 %인 것을 사용할 수 있다. 최대수축률이 3 % 미만이면 반응성이 너무 낮아 경화도를 올리기 힘들고 최대수축률이 10 % 를 초과하면 경화속도는 빠르나 경화도가 낮아 충분한 물성을 구현하기 힘들다.
- [0085] <식 1>
- [0086] 최대수축률(%)= $-2.58 + 3000 * [\text{상기 아크릴계 단량체의 (메타)아크릴 관능기수} / \text{상기 아크릴계 단량체의 분자량}]$
- [0087] 상기 식 1 의 최대수축률은 경화도가 100% 일 때를 가정하여 나타낸 것이다. 통상적으로 수축률은 하기 식 A와 같이 경화 전 비중과 경화 후 비중차의 비로 표현할 수 있으나, 상기 식 1 을 이용하여 간편하게 수축률을 예상할 수 있으며, 상기 식 1의 최대수축률과 경화도의 곱은 하기 식 A의 수축률과 동일한 결과를 보이고 있다:
- [0088] <식 A>
- [0089] 수축률(%)= $\{(\text{경화 전 비중} - \text{경화 후 비중}) / (\text{경화 전 비중})\} \times 100$
- [0090] 상기 최대수축률이 15%이하인 아크릴계 단량체는 구체적으로, 2-페녹시에틸아크릴레이트(13%), 시클릭트리메틸올프로판포말아크릴레이트(12.4%), 트리데실아크릴레이트(9.2%), 옥틸데실아크릴레이트(12.6%), 이소보닐아크릴레이트(11.8%), 2-(2-에톡시에톡시)아크릴레이트(13.4%), 이소데실아크릴레이트(11.6%), 카프로락톤아크릴레이트(6.1%), 라우릴아크릴레이트(9.9%), 스테아릭아크릴레이트(6.7%), 메톡시폴리에틸렌글리콜 600 모노아크릴레이트(2.1%), 노닐페놀에틸렌옥사이드(4몰) 아크릴레이트(4.1%), 노닐페놀에틸렌옥사이드 (8몰) 아크릴레이트(2.2%), 메톡시폴리에틸렌글리콜 600 모노아크릴레이트(1.8%), 이소데실메타아크릴레이트(10.7%), 스테아릭메타아크릴레이트(6.3%), 2-페녹시에틸메타아크릴레이트(12%), 이소보닐메타아크릴레이트(11%), 트리데실메타아크릴레이트(8.6%) 등을 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 아크릴계 단량체는 조성물에 대하여 10 내지 60 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 조성물의 점도가 높아 도공성이 떨어지고 외관에 문제가 있을 수 있으며, 60 중량부를 초과하여 포함되면 기계적 물성이 감소하고 접착력이 저하될 수 있다.
- [0092] 상기 광개시제는 액상레진을 광조사로 고상으로 변경시키는 역할을 한다.
- [0093] 상기 광개시제는 화학구조 또는 분자결합 에너지의 차에 의해 분자의 분해로 라디칼이 생성되는 Type 1형 개시제와 3차 아민과 공존하여 수소탈환형의 Type 2 형 개시제가 있다. 상기 Type 1형 개시제의 구체적인 예로는, 4-페녹시디클로로아세트페논, 4-t-부틸디클로로아세트페논, 4-t-부틸트리클로로아세트페논, 디에톡시아세트페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세트페논류, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인류, 아실포스핀옥사이드류, 티타노센 화합물 등을 들 수 있다. Type 2형 개시제의 구체적인 예로는, 벤조페논, 벤조일벤조익에시드, 벤조일벤조익에시드메틸에테르, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 4-벤졸-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3'-메틸-4-메톡시벤조페논등의 벤조페논류, 티옥산톤, 2-크로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2, 4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤등의 티옥산톤 등을 들 수 있다. 상기 광개시제는 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, Type 1형과 Type 2형을 병용하여도 무방하다.
- [0094] 상기 광개시제는 조성물에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광개시제가 0.2 중량부 미만으로 포함되는 경우 경화 미흡으로 충분한 기계적물성이나 접착력을 구현하기 어려우며, 3 중량부를 초과하여 포함되는 경우 경화 수축으로 인한 접착력 불량이나 깨짐 현상이 발생할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 수지형 도광판용 조성물은 경화성 향상을 위해 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 경화제는 상기 식 1 의 최대수축률이 20% 이상인 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 글리세롤 프로필 부가 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디이소시아네이트와 반응한 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트

우레탄 올리고머, 디이소시아네이트와 반응한 디펜타(메타)아크릴레이트 우레탄 올리고머 등을 사용할 수 있다.

- [0097] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 경화제는 조성물에 대하여 1 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 1 중량부 미만으로 포함되는 경우 경화성 향상이 미비하며 5 중량부를 초과하여 포함되는 경우 수축이 심하여 접착력이 낮아지며, 쉼이 발생하여 기구 손상이 있을 수 있다.
- [0098] 본 발명의 수지형 도광관용 조성물은 필요에 따라 자외선 안정제와 열안정제를 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 자외선 안정제는 경화된 조성물의 지속적인 자외선 노출에 의해 분해를 막기 위해 자외선을 차단하거나 흡수하는 역할을 한다.
- [0100] 상기 자외선 안정제는 작용기구에 따라 흡수제, 소광제(Quenchers), 힌더드 아민 광안정제(HALS, Hindered Amine Light Stabilizer)로 구분한다. 또 화학구조에 따라 페닐 살리실레이트(Phenyl Salicylates, 흡수제), 벤조페논(Benzophenone, 흡수제), 벤조트리아졸(Benzotriazole, 흡수제), 니켈유도체(소광제), 라디칼 스캐빈저(Radical Scavenger)로 구분할 수 있다. 본 발명에 있어서 조성물의 초기 색상을 크게 변화시키지 않는 자외선 안정제라면 특별히 한정하지는 않는다.
- [0101] 상기 열안정제는 상업적으로 적용할 수 있는 폴리페놀계, 포스파이트계, 락톤계를 모두 사용할 수 있다. 상기 자외선 안정제와 열안정제는 경화성에 영향이 없는 수준에서 적절히 함량을 조정하여 사용할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 수지형 도광관용 조성물은 상기 자외선 안정제 또는 열안정제 외에 당업계에 통상적으로 쓰이는 첨가제를 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위내에서 당업자가 그 필요에 따라 함량을 조절하여 첨가할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 수지형 도광관용 조성물은 아크릴계 단량체를 2종류 이상 포함할 수 있으며, 이 경우 하기 식 2 로 계산되는 최대수축률이 3 내지 7 % 일 수 있다. 하기 식 2 에 의해 여러 종류의 아크릴계 단량체가 혼합되어 있는 경우의 최대수축률을 계산할 수 있다.
- [0104] <식 2>

$$\text{최대수축률(\%)} = \sum_{n=1}^i X_n S_n$$
- [0105] 삭제
- [0106] 식 2 에서, i는 상기 수지형 도광관용 조성물에 포함되는 아크릴계 단량체의 가짓수를 나타내고, 포함되는 순서에 관계없이 각 아크릴계 단량체를 n번째 단량체라고 하고, $X_n S_n$ 은 X_n 과 S_n 의 곱을 나타내고, X_n 은 n번째 단량체의 질량분율을 나타내고, S_n 은 n번째 단량체의 최대수축률을 나타낸다. 이때, 상기 n번째 단량체의 최대수축률은 상기 식 1 에 의해 계산될 수 있다.
- [0107] 상기 최대수축률이 증가되면 접착력은 감소하고, 경화성은 빨라지며, 최대수축률이 감소하면 반대의 경향을 보인다. 자외선 조사로 인한 경화도는 수축률과 동일한 경향을 보이는데 최대수축률이 7% 미만인 조성물은 경화도가 90% 이상인 결과를 보이며, 각종 고온 테스트시 후경화로 인한 쉼 문제를 제거 할 수 있다.
- [0108] 본 발명은 또한, 발광 다이오드; 상기 발광 다이오드가 커버되도록 본 발명의 수지형 도광관용 조성물로 반사판 상에 형성된 도광관을 포함하는 백라이트 유닛을 제공한다.
- [0109] 도 3 은 로컬디밍이 가능한 예지형 백라이트 유닛의 구조를 나타낸다. 도 3 을 참조하면, 본 발명의 백라이트 유닛은 인쇄회로기판(10); 반사판(20); 발광 다이오드(30) 및 도광관(40-B)를 포함할 수 있다. 또한, 도 3 에는 미도시되어 있으나, 상기 도광관(40-B)의 상면에 적층된 확산판, 확산필름, 집광필름, 반사형 편광필름 등을 더 포함할 수 있다.
- [0110] 도 3 과 같은 예지형과 직하형이 혼합된 구조의 모듈형 백라이트 유닛은 발광 다이오드가 인쇄회로기판(10) 및 반사판(20)의 전면에 분포되어 있어 도광관을 장착하기 어려워진다. 따라서, 본 발명의 수지형 도광관용 조성물

을 반사판(20)의 상면에 발광 다이오드(30)의 높이 이상으로 평탄하게 도포, 경화시켜 도광판(40-B)을 형성할 수 있다. 상기 도광판(40-B)의 두께는 0.2 내지 2 mm 일 수 있다. 상기 도광판(40-B)은 점광원을 면광원으로 전환하는 역할을 수행하며 접착력이 우수할 뿐만 아니라 경화수축이 작고 색좌표의 변화가 없다. 도 4 는 발광 다이오드에 본 발명의 조성물로 도광판을 형성하지 않은 상태에서의 발광 모습을 나타낸 것이고, 도 5 는 본 발명의 조성물로 도광판을 형성한 상태에서의 발광 모습을 나타낸 것이다. 도 4 및 도 5 에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성물로 형성된 도광판은 점광원을 면광원으로 전환하여 주는 역할을 한다.

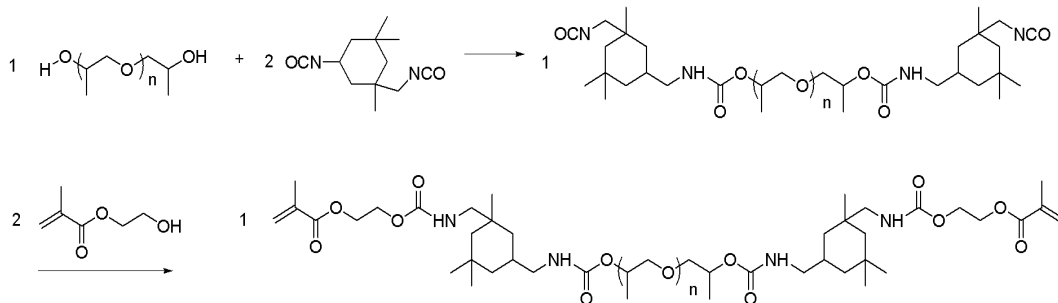
[0111] 본 발명은 또한, 상기 백라이트 유닛을 구비한 액정 디스플레이 장치를 제공한다. 상기 액정 디스플레이 장치는 본 발명의 조성물로 형성된 도광판을 포함하는 백라이트 유닛을 구비한다.

[0112] 상기 액정 디스플레이 장치 역시 그 구조에 제한이 없으며, 본 기술분야에서 알려진 구조를 채용할 수 있다.

[0113] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며, 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0114] <합성예 1> 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머의 제조

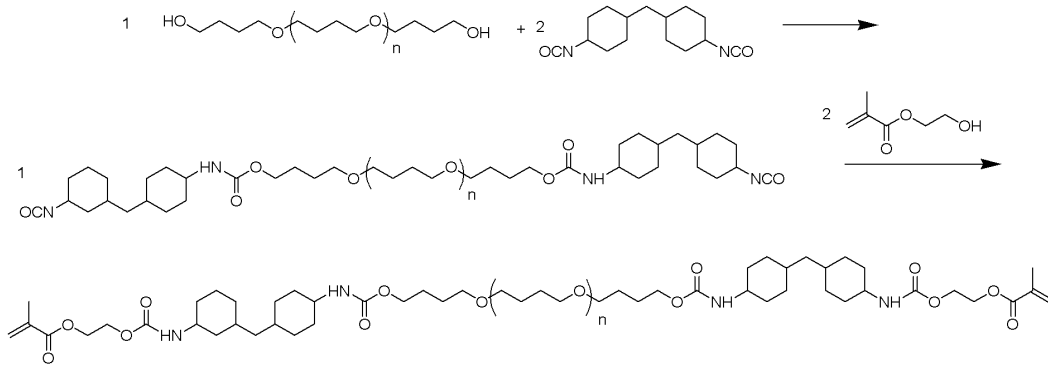
[0115] 교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 2000 ml 유리반응기에 평균 분자량 2,000인 폴리프로필렌글리콜(한농화성, PPG 2000) 400 g, 이소포론 디 이소시아네이트(바이엘사, IPDI) 111 g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.1 g을 반응기에 넣고 온도를 70 ℃로 유지하면서 3시간 동안 진행 하였다. 이때 습식 분석법에 의한 NCO %는 4.9 %였다. 반응기 온도를 상온으로 냉각시키고 2-히드록시에틸 메타아크릴레이트(코그니스사, 2-HEMA) 107.2 g, 이소보네올 아크릴레이트(오사카유끼사, IBXA) 71 g, 스밀라이저 지피 (스미토모화학) 0.7 g , 메톡시 히드로퀴논 (이스트만사, HQMME) 0.8 g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.2 g 을 투입하고 75℃에서 6시간 반응을 진행하였으며, 이소시아네이트 특성 피크(2260cm⁻¹)가 완전히 사라지면 반응을 종결하였다. 이 때 수지점도는 34,000cp(25℃) 였다. 이때 수평균 분자량은 2,700 이며, 상기 식 1 에 의한 최대수축률은 0.86% 이다,



[0116]

[0117] <합성예 2> 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머의 제조

[0118] 교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 2000 ml 유리반응기에 평균 분자량 3,000인 폴리테트라에틸렌글리콜(한국폴리올사, PTMG 3000) 600 g, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(바이엘사, Desmodur W) 131g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.1 g를 반응기에 넣고 반응 온도를 70 ℃로 유지하면서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 이때 습식 분석법에 의한 NCO %는 3.5%였다. 반응기 온도를 상온으로 냉각시키고 2-히드록시에틸 메타 아크릴레이트(코그니스사, 2-HEMA) 107.2 g, 이소보네올 아크릴레이트 (오사카유끼사, IBXA) 93.3 g, 스밀라이저 지피(스미토모화학) 0.7 g, 메톡시 히드로퀴논(이스트만사, HQMME) 0.8 g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.2 g를 투입하고 75 ℃에서 6시간 반응을 진행하였으며, 이소시아네이트 특성 피크 (2260cm⁻¹)가 완전히 사라지면 반응을 종결하였다. 이 때 수지점도는 95,000cp(25℃) 였다. 이때 수평균 분자량은 3,800이며, 상기 식 1에 의한 최대 수축률은 0.28% 이다.



[0119]

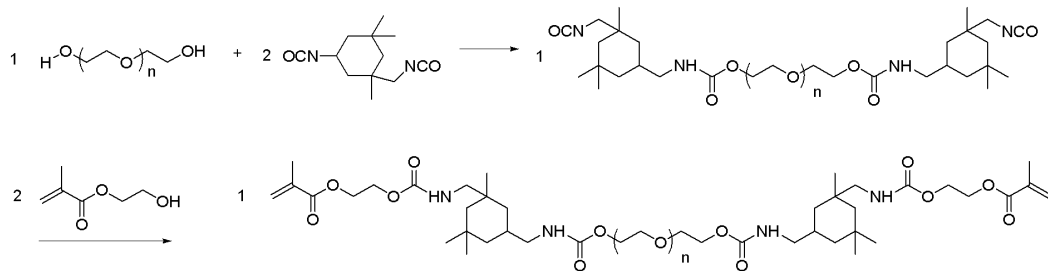
[0120]

<합성예 3> 우레탄-(메타)아크릴레이트 올리고머의 제조

[0121]

교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 2000 ml 유리반응기에 평균 분자량 4,000인 폴리에틸렌글리콜(한농화학사, PEG 4000(F)) 800g, 이소포론 디 이소시아네이트(바이엘사, IPDI) 111g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.1 g를 반응기에 넣고 반응 온도를 70 ℃로 유지하면서 3시간 동안 진행하였다. 이때 습식 분석법에 의한 NCO %는 2.7 %였다. 반응온도를 상온으로 냉각시키고 2-히드록시에틸 메타 아크릴레이트(코그니스사, 2-HEMA) 107.2 g, 이소보네올 아크릴레이트(오사카유끼사, IBXA) 115.5 g, 스밀라이저 지피(스미토모화학) 0.7 g, 메톡시 히드로퀴논(이스트만사, HQMME) 0.8 g, 디부틸 틴 디라우레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.2 g를 투입하고 75℃에서 6시간 반응을 진행하였으며, 이소시아네이트 특성 피크(2260cm⁻¹)가 완전히 사라지면 반응을 종결하였다. 이 때 수지점도는 125,000cp(25℃) 였다. 이때 수평균 분자량은 4,700 이며, 상기 식1에 의한 최대수축률은 0.14 %이다.

[0122]



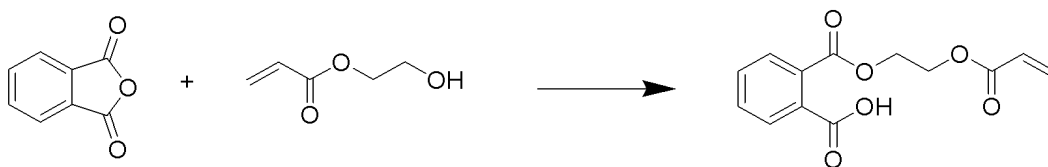
[0123]

<합성예 4> 수소결합형 (메타)아크릴레이트의 제조

[0124]

교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 2000 ml 유리반응기에 2-히드록시에틸 아크릴레이트(오사카유끼사) 730 g, 무수프탈산(애경유화사) 740 g, 트리에틸아민(대정화학사) 10 g, 메톡시 히드로퀴논(이스트만사, HQMME) 1 g를 반응기에 투입하여 교반하고 반응온도를 80 ℃까지 올려 3시간 반응하여 모든 고체 원료가 액상으로 변하면 상온까지 자연 냉각하여 20시간 반응을 진행하였다. FT-IR상 산 무수물의 특성 피크(1760 cm⁻¹ 부근의 2개의 피크)가 완전히 사라지면 반응을 종결하였다. 이때 산 값은 190mg KOH/g 이었고 수지의 점도는 11000cp (25℃)이고, 상기 식1에 의한 최대수축률은 8.8 %이다.

[0125]



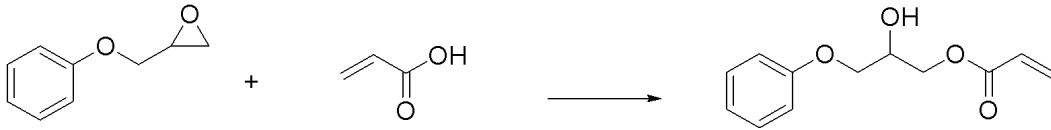
[0126]

<합성예 5> 수소결합형 (메타)아크릴레이트의 제조

[0127]

교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 1000 ml 유리반응기에 페놀 글리시딜 에테르(사카이사, PGE

,99%) 450 g, 아크릴산(LG화학사, AA) 216 g, 트리페닐포스핀(준세이사, TPP) 0.6 g, 메톡시 히드로퀴논 (이스트만사) 0.4 g를 투입하고 90 °C에서 6시간동안 반응을 진행하였다. 산 값이 1mg KOH/g 미만이면 반응을 종료하였다. 상기 수지의 점도는 200 cp며, 이때 분자량은 222이고, 상기 식 1에 의한 최대수축률은 11% 이다.



[0128]

[0129]

<실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4> 수지형 도광판 조성물의 제조

[0130]

하기 표 1의 조성으로 상기 합성예에서 제조한 수지를 사용하여 당업계에 공지된 방법으로 수지형 도광판용 조성물을 제조하였다.

표 1

조 성	실 시 예						비 교 예			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
합성예1	50	-	-	60	-	50	-	20	20	-
합성예2	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예3	-	-	30	-	25	-	-	-	-	-
EB-4883 ¹⁾			-		-		50	-	30	50
합성예4	15	5	10	-	35	15	-	40	-	-
합성예5	-	20	-	20	-	-	20	10	5	-
2-HEMA ²⁾	9	9	17	-	4	9	9	4	-	15
NPEA ³⁾	25	24	40	19	35	-	9	5	14	-
2-PEA ⁴⁾	-	-	-	-	-	25				
TPGDA ⁵⁾	-	-	-	-	-	-	10	20	30	24
TMPTA ⁶⁾	-	1	2	-	-	-	1	-	-	10
D-TPO ⁷⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Iganox 1010 ⁸⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
최대수축율(%)	4.7	5.9	6.7	3.5	5.4	6.9	8.1	9.3	7.4	11.7

[0131]

[0132]

1) EB-4883: 분자량 1800의 2관능 우레탄아크릴레이트 올리고머(TPGDA 15%회석), 수축율3.2%

[0133]

2) 2-HEMA: 2-히드록시에틸메타크릴레이트(코그니스), 수축률 20.5%

[0134]

3) NPEA: 노닐 페논 에틸렌옥사이드(4mol) 아크릴레이트(한농화성, NP-041), 수축률 4.1%

[0135]

4) 2-PEA: 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 수축률 13%

[0136]

5) TPGDA: 트리프로틸렌글리콜 디아크릴레이트(미원상사, M200), 수축율 17%

[0137]

6) TMPTA: 트리메틸프로판올 트리아크릴레이트(미원상사, M300), 수축율 28%

[0138]

7) D-TPO: 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphineoxide(시바게이지)

[0139]

8) Iganox 1010: 페놀계 열안정제(시바게이지)

[0140]

<실험예 1> 접착력 측정

[0141]

도 4와 같은 구조물에 상기 실시예 및 비교예의 조성을 1.5 mm의 두께로 테이블 코팅하고 질소분위기 하에 Black Light 램프에서 350 mJ/cm² 로 1차 경화 후 메탈 하라이드 램프에서 1 J/cm² 광량으로 2차 경화 하여 시편 제작을 하였다. 제작된 각각의 시편을 인스트롱사의 UTM을 이용하여 T테스트를 진행하였다. 2 mm/min의 속도로 접착력을 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 평균값을 이용하여 유리와 금속의 2종간의 접착력을 평가

하여 그 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.

[0142] <실험예 2> 색좌표의 변화 측정

[0143] 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 제작된 시편을 기재와 분리하여 유리판에 붙여 니폰 덴쇼쿠사의 Spectro color meter SE200 을 이용하여 투과모드로 유리판과 시편의 색값을 측정하여 ΔE^*ab 를 구하였다. 그 결과는 하기 표 2 와 같다.

[0144] <실험예 3> 경화도 및 수축률의 측정

[0145] 상기 실험예 1과 같은 방법으로 제작된 시편의 레진부위를 1 g 내외로 취하여 정확히 무게(W_0)를 측정한 후 10 g의 에틸 아세테이트 용액에 24시간 방치하고, 이 시편을 60 °C 오븐에 4시간 건조후 무게(W_i)를 측정하여 하기 식 3로 경화도를 계산하였고, 실제 수축률은 하기 식 4 로 계산하였다.

[0146] <식 3>

[0147]
$$\text{경화도}(\%) = (W_i/W_0) \times 100$$

[0148] <식 4>

[0149]
$$\text{실제 수축률}(\%) = \{\text{경화도}(\%) \times \text{식 2의 최대수축률}(\%)\} / 100$$

[0150] <실험예 4> 내광성의 측정

[0151] 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 제작된 시편을 코아테크사의 CT-UVT 장비(UV-B, 280~360nm)에 100시간 방치하여 니폰 덴쇼쿠사의 Spectro color meter SE200 을 이용하여 투과모드로 초기 값과 내광성 테스트 후 색값을 측정하여 ΔE^*ab 를 구하였다. 그 결과는 하기 표 2 와 같다.

[0152]
$$\Delta E^*ab = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

[0153] <실험예 5> 고온고습 평가

[0154] 60°C, 95% 습도의 항온항습 챔버에 상기 실시예 및 비교예의 조성물로 신을 측정시 제조한 시편과 동일한 방법으로 시편을 제조하여 500시간 방치 후 초기 색차값과의 차이를 ΔE^*ab 값으로 표현하였다. 그 결과는 하기 표 2 와 같다.

표 2

	실 시 예						비 교 예			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
접착성(N)	32	41	26	29	44	24	12	19	9	3
초기색값	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3	0.5	1.2	1.5	1.2	1.9
경화도(%)	94	95	90	96	93	89	80	66	81	85
수축율(%)	4.4	5.6	6.0	3.4	5.0	6.1	6.5	6.2	6.0	9.9
내광성	4.2	5.1	4.4	5.2	3.7	5.8	11.5	12.7	11.2	15.7
고온고습	1.5	1.8	1.3	2.8	2.5	2.8	9.1	8.7	9.8	10.8

[0155]

[0156] 상기 표 2 에 나타난 것처럼, 본 발명의 수지형 도광판 조성물을 사용하여 도광판을 형성한 경우 접착력이 우수할 뿐만 아니라 수축률이 작고, 도광판을 형성한 후 및 자외선 또는 고온고습에 장시간 방치한 후에도 색값의

변화가 작았다.

부호의 설명

[0157]

10: 인쇄회로기판

20: 반사판

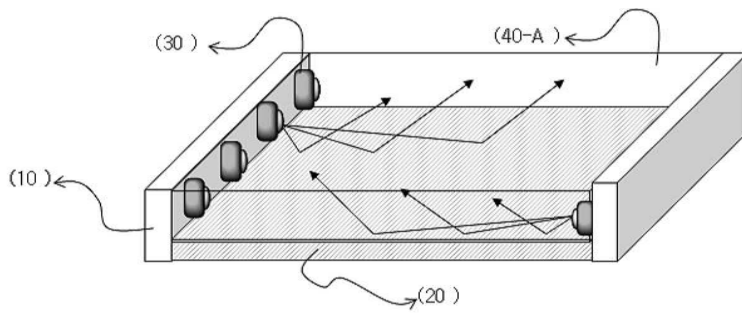
30: 발광다이오드

40-A: 도광판

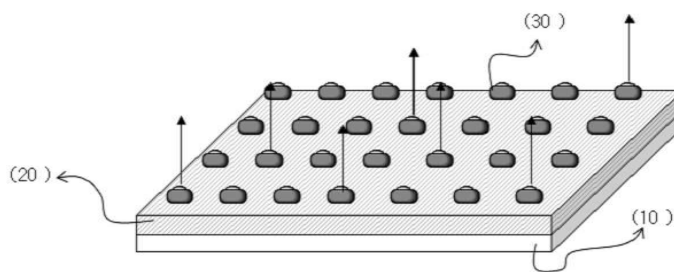
40-B: 본 발명의 구성물로 형성된 수지형 도광판

도면

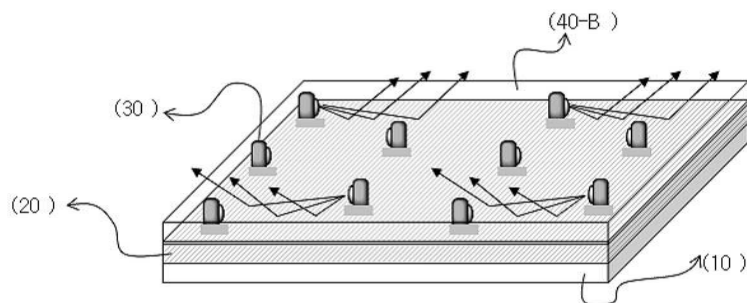
도면1



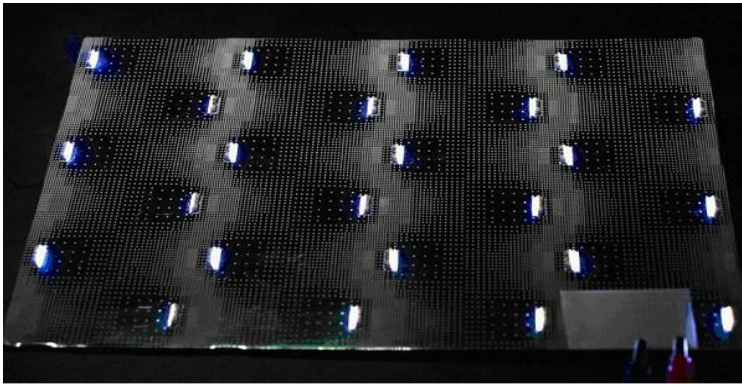
도면2



도면3



도면4



도면5

