

플라스틱 안경렌즈용 초고굴절 모노머 합성 및 이를 이용한 안경렌즈 제조

장동규 · 김종효 · 이수민* · 노수균

주식회사 신대특수재료, *한남대학교 생명·나노공학부 화학과
투고일(2008년 7월 21일), 수정일(2008년 8월 10일), 게재확정일(2008년 9월 10일)

목적: 플라스틱 안경렌즈용 모노머 소재는 거의 전량이 선진국으로부터 국내안경관련 업체가 수입해오고 있는 실정이며 FTA 대비 및 침체되어 가고 있는 안경관련 산업의 활성화를 위해서는 플라스틱 안경렌즈 관련 재료 개발이 절실히 요구되고 있다. 안경렌즈용 소재의 수입대체 효과를 얻기 위해서는 새로운 플라스틱 안경렌즈의 모노머 소재 개발이 절실히 필요하다. 본 연구는 새로운 우레탄계 초고굴절률 플라스틱 안경렌즈 모노머 수지를 합성하고 이를 이용한 안경렌즈 제조한 후, 안경렌즈의 특성을 연구하고자 한다. **방법:** 초고굴절용으로 사용가능한 안경렌즈 수지인 ETS-4(2-(2-mercaptoethylthio)-3-(2-[3-mercapto-2-(2-mercaptoethylthio) propylthio]ethylthio)propane-1-thiol)를 합성하고, 이 물질의 확인 및 특성을 연구하기 위해 원소분석, EI-MS, TGA, FT-IR 분광기, ¹H 및 ¹³C NMR 분광기 등을 이용하였고 모노머 수지와 디이소시아네이트를 혼합하여 균일하게 섞은 후, 안경몰드에 케스팅하고 가열경화하여 얻은 안경렌즈의 광학적인 특성을 조사하기 위해 굴절률 및 아베수를 측정하여 비교하였다. **결과:** 합성하고자 하는 소재는 원소분석, EI-MS, TGA, FT-IR 분광기, ¹H 및 ¹³C NMR 분광기 등의 측정에서 얻은 결과에 의하면 합성되었다는 확인하였고, 합성물질은 세 가지의 이성질체의 존재를 ¹³C NMR 분광법으로 확인 할 수 있다. 아베굴절률로 측정된 액상 상태의 모노머 굴절률은 1.647이었다. ETS-4 모노머 및 디이소시아네이트 종을 이용하여 제조한 안경렌즈의 생지는 무색투명하며, 생지의 굴절률은 1.656~1.680 이었다. **결론:** 새로운 초고굴절용 플라스틱 안경렌즈의 모노머를 합성하고, 그 물질의 구조 및 특성을 연구하였다. 이를 이용하여 제조한 플라스틱 안경렌즈는 무색투명하며 특성이 우수하여 상업화가 가능하다.

주제어: 플라스틱안경렌즈, 우레탄계안경렌즈, 초굴절률모노머, 폴리티올, 굴절률, 아베수

서 론

현재 안경렌즈는 유리렌즈와 플라스틱 렌즈로 크게 나누어 안경시장을 형성 하고 있다. 유리렌즈의 시장은 플라스틱 렌즈에 비해 아주 좁은 5%를 차지하고 이에 반해 플라스틱 렌즈는 안경시장을 거의 대부분을 차지하는 95%에 육박하고 있다. 유리렌즈는 주로 서구유럽에서 많이 이용하고 있고 유리자체가 무겁고 깨어지는 위험성 때문에 찾는 소비자가 크게 줄어 플라스틱 렌즈로 거의 바뀌었다. 하지만 플라스틱 렌즈에서 아직 도달하지 못하는 아주 높은 굴절률 (1.90)을 얻을 수 없기 때문에 특히 아주 심한 근시 및 난시의 경우 유리렌즈를 이용하고 있다. 플라스틱 렌즈는 가볍고, 가공성이 좋고, 염색이 가능하며, 쉽게 잘 깨어지지 않기 때문에 전세계의 소비자들은 이를 선호하여 세계의 안경시장을 거의 대부분 차지한다. 플라

스틱 렌즈 모노머는 저굴절(굴절률 1.50), 중굴절(1.56), 고굴절(1.60), 초고굴절(1.67 및 1.70 이상) 및 기능성 모노머(광변색 모노머, 내충격성 모노머)로 구분된다. 중굴절은 아크릴계 및 아릴계를 이용하고 고굴절은 아크릴계 및 우레탄계를 이용한다. 초고굴절은 우레탄계¹⁻⁴와 이소시아네이트기를 포함한 종과 혼합하여 1.67의 굴절률로 이용하는 것과 에피술피이드계⁵⁻⁶를 이용한 높은 황 함유율로 1.70~1.76의 범위까지 굴절률을 얻을 수 있다. 우레탄계는 이소시아네이트기를 포함한 종과 혼합하여 사용하기 때문에 이소시아네이트의 굴절률 감소로 1.70의 굴절률에 도달하기가 힘들다. 현재, 에피술피이드계의 초고굴절률은 모든 플라스틱 모노머에 우선적으로 에피술피이드기가 포함되어 있어 내부 구조에 따라서 굴절률이 크게 좌우되기 때문에 굴절률의 차이에는 큰 의미를 두고 있지 않다. 이는 합성적인 원천기술에 따라 크게 좌우된다고 보면 된다.

국내 플라스틱 렌즈의 기술은 중굴절 수준에 있고 국내 안경업체들은 외국에서 고굴절(1.60) 및 초고굴절(1.67)의 플라스틱 모노머를 전량 수입하여 국내안경 시장에 공급하고 있다. 최근까지 초고굴절(1.70 및 1.74)의 플라스틱 안경렌즈 모노머를 선진국에서 공급받지 못하고 있다. 현재 플라스틱 안경렌즈용 모노머를 공급받아 안경렌즈 제조하고 있지만 기존의 방법으로 하드 코팅 했을 때 멀티막이 갈라지는 현상이 나타나는 등 여러 가지 문제점이 발생되어 아직 국내 안경렌즈의 상용화에는 도달하지 못하고 있다. 따라서 이 분야는 아직 연구가 미비하고 하드 코팅의 재료도 개발되지 못한 상태이며 일부에 판매되고 있는 초고굴절물은 고가로 공급되기 높기 때문에 이 분야의 연구는 초기단계로 보면 타당할 것으로 본다. 선진국 일수록 소비자가 요구하는 상품에 대한 성향이 점점 고급화되어감에 따라 플라스틱 안경렌즈의 패션화와 기능성 렌즈를 찾는 소비자가 늘어나고 이에 부흥하는 고급화된 디자인, 성능이 우수한 품질, 새로운 기능성 및 특수성을 가진 플라스틱 렌즈가 필요하다. 요구되는 고급화된 소재는 현 수준으로서는 미비하며 이를 제조하기 위해서는 새로운 플라스틱 안경렌즈 모노머와 그 제조기술이 필요하다.

본 연구는 안경렌즈용 모노머 합성 기술이 선진국에 크게 못 미치고 국내 안경렌즈 관련 산업이 발전하려면 물성이 뛰어난 플라스틱 안경렌즈용 모노머 합성이 우선되어야 한다. 따라서 새로운 초굴절률 안경렌즈용 모노머 소재인 ETS-4(2-(2-mercapto-{2-[3-mercapto-2-(2-mercapto-ethylthio)-propylthio]ethylthio}-propane-1-thiol)를 합성하고 이를 이용한 플라스틱 렌즈를 제조한 후 그 물성을 연구하였다. 본 연구에 사용되는 티오우레탄은 케스팅이 쉽고, 내열성, 내광성, 투과율, 내후성, 염색성이 좋고 에칭하기에 좋으며 코팅 및 가공성에도 뛰어난 것으로 예상된다. 또한 광학재료로 굴절률 및 아베수가 높으며 내충격성, 경량성, 투명도도 좋으며 광학 특성이 우수하며 광투과율이 우수할 것으로 간주된다. 이러한 것은 플라스틱 안경렌즈 모노머 소재에 대한 기술이 선진국에 크게 못 미치는 것을 한 단계 끌어 올리고 침체되어 가고 있는 국내 안경관련 산업의 활성화에 조금이나마 기여하고자 한다.

실험방법

1. 실험 시약

본 연구에 사용한 2-메르캅토에탄올(2-mercaptoethanol), 에피클로로하이드린(epichloro hydrin), 1,2-에탄디티올(1,2-ethanedithiol), 티오우레아(thiourea), XDI(xylene diisocyanate), TDI(tolylene-2,4-diisocyanate), HDI(hexa-

methylene diisocyanate) 및 IPDI(diisophoronediiisocyanate)는 공업용 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. NaOH, 트리에틸아민 및 HCl은 시약급으로 사용하였고, toluene은 석산 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였다. 물은 1차 증류한 후, 이온교환수지를 통과시켜 이온이 제거된 증류수를 사용하였다.

2. 실험 기기

합성한 플라스틱 모노머 수지인 ETS-4는 원소분석, EI-MS, TGA, FT-IR 분광기, ^1H 및 ^{13}C NMR 분광기로 물질의 구조 확인 및 물질의 특성을 조사하였다. 원소분석(Element Analysis)은 EA1110(CE Instrument, Italy)으로 하였고, EI-MS(Electron Impact Mass Spectrometry)는 JMS-AX505 WA(Jeol Japan)으로 측정하였다. FT-IR은 Perkin-Elmer Spectrum 1000을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였고, TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 Du pont 990 Model 951 TGA를 사용하였고, 가열속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 대기하에서 열적 특성을 측정하였다. 굴절률 및 아베수는 ATAKO 사의 IT 아베굴절계로 측정하였다. 내충격성 실험은 1.4 mm의 렌즈 두께로 1인치(25 mm), 중량 66 g의 강구를 127 cm의 높이에서 렌즈의 전면에 낙하시켜 견디는 실험을 하였다(FDA의 규정에 의하면 5/8인치(약 16 mm), 중량 15.8 g의 강구를 127 cm의 높이에서 렌즈의 전면에 낙하에서 견디는 데에 따라 합격기준을 정하고 있음).

3. 우레탄계 초굴절률 모노머인 ETS-4의 합성

1 L의 4구 둥근 플라스크에 2-메르캅토에탄올(453.2 g, 5.80 mol) 및 트리에틸아민(0.1 g)을 넣고 10분간 교반한다. 그리고 에피클로로하이드린(536.7 g, 5.80 mol)을 내부온도 40°C 를 넘지 않게 2~3시간 동안 적가한다. 적가 후, 40°C 에서 1시간 더 교반하여 준다. 10 L 4구 플라스크에 1,2-에탄디티올(267.4 g, 2.84 mol)을 넣고 24.5% NaOH 수용액 924.3 g에 녹인 용액에 앞서 합성한 무색투명한 1-클로로-3-(2-하이드록시에틸티오)프로판-2-올(967.6 g, 5.67 mol)을 70°C 를 넘지않게 약 150 g으로 6~7회로 나누어 첨가한다. 이 반응용액을 40°C 에서 1시간 동안 교반하고 36% HCl(1774 g) 및 티오우레아(973.3 g, 12.77 mol)을 넣은 후 내부온도 110°C 에서 3시간 30분 동안 환류시킨다. 반응 종결 후 30°C 로 냉각시켜주고 암모니아수(2380.0 g)를 내부온도 40°C 가 넘지 않게 적가하고 톨루엔(1698.0 g, 18.43 mol)을 넣어준다. 이 용액을 내부온도 80°C 에서 1시간 30분 동안 가수분해한다. 가수분해가 끝난 후, 실온으로 냉각시키고 분액갈때기에 반응 용액을 넣고 물층은 버리고 분리된 유기층은 36% HCl 250 mL로 한 번 세척해

주고 다음, 포화 소금물로 2회 세척해준다. 유기층을 저압 하에서 용매를 제거하면 무색의 액상이 얻어진다. 수율은 94%이다. 원소분석: C₁₂H₂₆S₈, Calcd.(%): C, 33.77; H, 6.14; S, 60.10. Exp.(%): C, 33.77; H, 6.14; S, 60.04. FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2538 (SH, stretching mode). EI-MS: 426. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) [ppm]: 1.72-1.84 (m, 4H, SH), 2.70-2.85 (m, 10H, CH₂), 2.85-3.02 (m, 12H, CH and CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) [ppm]: 48.21 (-CH-), 48.13 (-CH-), 48.03 (-CH-), 36.34 (-CH-SCH₂CH₂SH), 35.55 (-CH-SCH₂CH₂SH), 35.37 (-CH-CH₂SCH₂-), 34.96 (-CH-CH₂SCH₂-), 32.64 (-SCH₂CH₂S-), 32.49 (-SCH₂CH₂S-), 31.20 (-SCH₂CH₂S-), 31.06 (-SCH₂CH₂S-), 28.23 (-CH-CH₂SH), 24.69 (-SCH₂CH₂SH), 24.49 (-SCH₂CH₂SH).

4. 우레탄계 초고굴절을 모노머인 ETS-4를 이용한 안경 렌즈 제조

1) XDI와 ETS-4를 이용한 안경렌즈 제조

ETS-4 모노머 53.13 g과 XDI 48.13 g를 혼합해서 균일 하게 한 후, 유리 몰드와 가스킷으로 이루어진 몰드틀 에 주입하고, 이어서 가열경화시켰다. 이렇게 하여 얻어진 플라스틱 안경렌즈는 무색투명하고 내충격성이 뛰어나고, 굴절을 N_d=1.663, 아베수 V_d=42.400, 열변형 개시온도는 93.06°C이었다.

2) TDI와 ETS-4를 이용한 안경렌즈 제조

ETS-4 모노머 55.01 g과 TDI 46.49 g를 혼합해서 균일 하게 한 후, 유리 몰드와 가스킷으로 이루어진 몰드틀 에 주입하고, 이어서 가열경화시켰다. 이렇게 하여 얻어진 플라스틱 안경렌즈는 무색투명하고 내충격성이 뛰어나고, 굴절을(N_d)은 1.680이고 아베수(V_d)는 24.923 이었다.

3) TDI, HDI, IPDI 및 ETS-4를 이용한 안경렌즈 제조

ETS-4 모노머 54.17 g, TDI 29.70 g, HDI 8.87 g 및 IPDI 8.76 g를 혼합해서 균일하게 한 후, 유리 몰드와 가스킷 으로 이루어진 몰드틀에 주입하고, 이어서 가열경화시 켜다. 이렇게 하여 얻어진 플라스틱 안경렌즈는 무색투명 하고 내충격성이 뛰어나며, 굴절을 및 아베수는 N_d= 1.656, V_d=32.508 이었다.

결과 및 고찰

1. 물질분석

1) 안경렌즈용 모노머의 합성 및 분석

폴리티올 계를 이용하여 플라스틱 안경렌즈를 제조한 것은 미쯔이도오아쯔 사가 처음으로 시도되었으며⁴ 현재

안경렌즈용 모노머 생산은 세계에서 최고라고 할 수 있 다. 폴리티올계 수지를 합성할 때 반드시 OH기에서 SH기 로 치환하는 과정이 필요하다. OH기가 포함된 화합물을 SOCl₂와 티오우레아의 반응에서 SH기를 포함한 종을 합 성하였고⁷ 또한 HBr과 티오우레아 반응에서 폴리티올종 을 합성하였다⁸⁻¹⁰. 최근에는 HCl과 티오우레아를 사용하 여 티오이소우로늄염을 얻고, KOH 및 암모니아수로 가수 분해하여 티올종을 얻는다^{11,12}. 본 연구에서는 HCl과 티오 우레아를 이용하여 티오이소우로늄염을 얻고 암모니아로 가수분해하여 ETS-4을 얻었다.

ETS-4의 원소분석은 예상했던 함량에 잘 일치하였다. EI-MS에서 예상하고 있던 분자량과 잘 일치하는 426에서 피이크를 확인함으로 합성이 잘 되었다는 것을 재확인 할 수 있다. 물질이 얼마나 안정한 가를 확인 하기위해 열무 게 분석인 TGA(Thermal Grativity Analysis)하였다. TGA 의 그림은 Fig. 1에서 볼 수 있고, ETS-4는 180°C까지는 어느 정도 안정하게 보이다가 200°C에서 물질이 분해되기 시작하여 300°C에 이르면 물질이 완전히 분해되는 것을 알 수 있다. 우리는 이러한 TGA의 결과를 바탕으로 렌즈 제조할 때 대략적인 물질의 경화온도를 예측할 수 있다.

물질의 특성기인 SH 및 여러 가지의 특성기를 조사하기 위해 FT-IR을 분석하였고 FT-IR 스펙트라(Fig. 2에서 나타 내었다)에서 보면 ETS-4의 SH기는 2538 cm⁻¹에서 강한 신축 모드가 나타나는 것으로 보아 -SH 말단기가 존재하 는 것을 알 수 있다¹³. 또한 플라스틱 안경렌즈의 FT-IR 스펙트럼에서 SH와 디이소시아네이트의 가교결합되어 폴리 티오우레탄으로 고분자가 되면서 나타났던 말단 SH기의 흡수 띠가 없어지는 것을 IR 스펙트럼에서 확인 할 수 있 다. 이러한 것은 모노머 수지에서 존재하는 말단 SH기가 가열경화되어 고분자로 바뀌므로 폴리티오우레탄이 형성 된 것을 알 수 있고 ETS-4에서 SH 말단기가 존재한다는

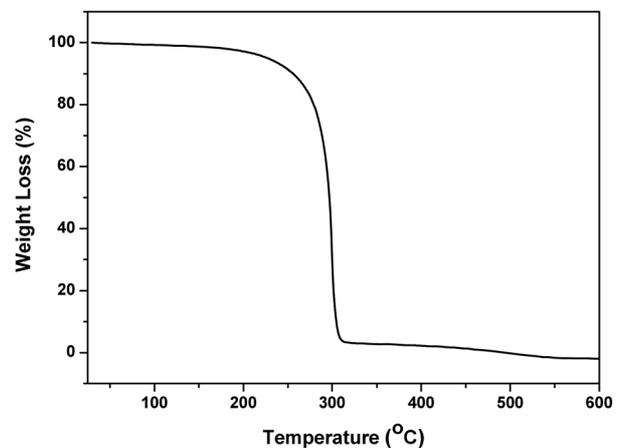


Fig. 1. TGA curve of super refractive index monomer resin (ETS-4).

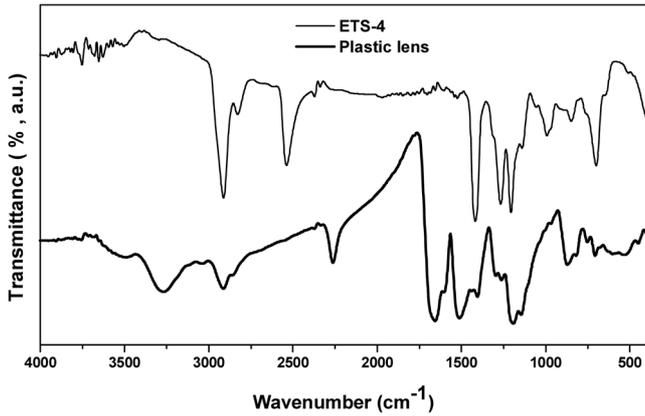


Fig. 2. FT-IR spectra of super refractive index monomer resin (ETS-4) and its plastic optical lens.

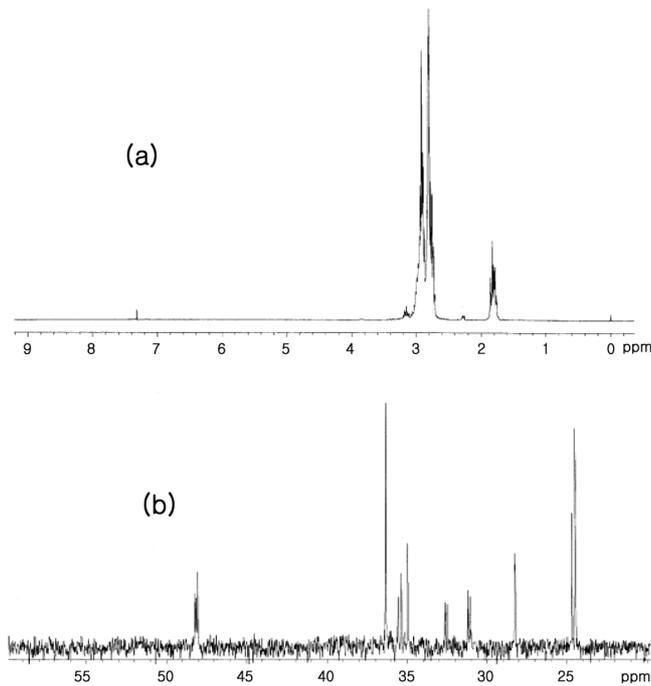


Fig. 3. ¹H (a) and ¹³C NMR (b) spectra of super refractive index monomer resin (ETS-4) in CDCl₃.

재확인 할 수 있다.

¹H NMR 스펙트럼은 Fig. 3(a)에서는 나타내었고, 전체 적으로 양성자에 대한 피이크가 복잡하게 나타나 정확히 각각에 대한 확인이 어렵다. 하지만 각 군에 해당되는 것은 확인할 수 있다. 4개의 SH에 해당되는 양성자는 1.72~1.84 ppm에서 다중피이크가 나타났고, 3개의 SCH₂CH₂S는 2.62~2.90 ppm에서 나타나고, 4개의 CH₂S 및 2개의 CH는 2.90~3.10 ppm에서 나타났다.

¹³C NMR 스펙트럼은 Fig. 3(b)에서 나타내었고 최종생성물은 Fig. 4에서와 같이 세 개의 이성질체가 복잡한 ¹³C NMR 스펙트럼을 통해서 추정되며 이러한 것은 특허에서 언급한 바 있다¹³. -CH(CH₂)S-는 48.208, 48.127 및 48.026

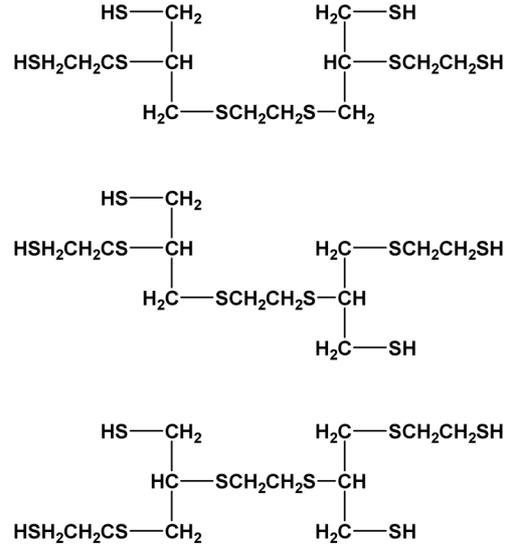


Fig. 4. The proposed isomer structures of super refractive index monomer resin (ETS-4).

ppm에서 세 개의 피이크가 나타났고 -CH(CH₂)S-SCH₂-CH₂SH에서 안쪽에 있는 SCH₂ 및 -CH(CH₂)-CH₂SCH₂-CH₂SH의 CH₂는 36.336, 35.548, 35.365 및 34.961 ppm에서 각각 나타났다. 분자 구조의 중심에 위치한 SCH₂CH₂S에서 CH₂는 31.199 및 31.058 ppm에서 나타났고 -CH-(CH₂)CH₂SH의 CH₂는 28.226 ppm에서 나타났다. 그리고 SCH₂CH₂SH에서 말단 SH에 연결되어 있는 -CH₂SH의 CH₂는 24.687 및 24.485 ppm에서 나타났다.

2) ETS-4 모노머를 이용한 렌즈 제조

본 연구에서 합성한 초고굴절률 모노머 수지를 이용하여 안경렌즈가 잘 생성되는 지 조사하기 위해서 ETS-4와 XDI, TDI 및 혼합된 TDI, HDI, IPDI의 디이소시아네이트 종들을 혼합하여 균일하게 한 후, 경화시켜 플라스틱 안경

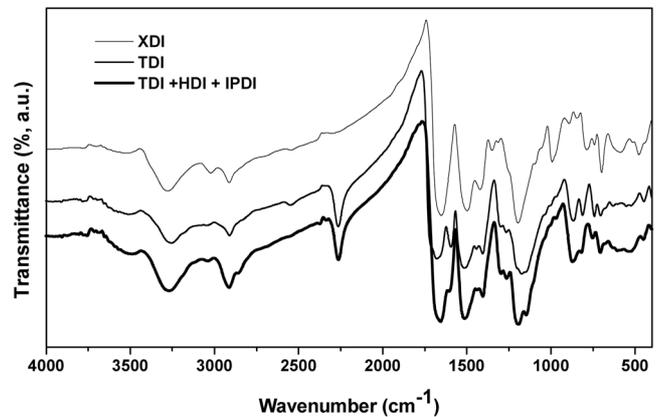


Fig. 5. FT-IR spectra of the optical lens cross-linked by thermal curing after mixing super refractive index monomer resin (ETS-4) and diisocyanate series.

렌즈를 얻었다. 이렇게 얻은 렌즈를 아베굴절계로 측정하면 결과 굴절률은 1.656~1.680이었고 아베수는 24.923~42.400이었다. 여기서 ETS-4와 XDI의 가열경화에서 얻은 안경렌즈는 굴절률, 아베수, 열변형온도, 투명도 등 여러 가지 조사를 하였을 때 가장 좋았다. 앞서 얻은 렌즈에 대한 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 5에서 나타내었다. 모든 안경렌즈는 가열경화에 의해 고분자가 생성된 중은 말단 SH가 모두 없어지는 것을 보아 모노머와 디이소시아네이트의 결합에서 폴리티오우레탄이 생성되었다는 것을 확인 할 수 있다. 내충격 실험에서도 본 연구에서 캐스팅에서 얻은 모든 렌즈는 FDA의 기준치에 4배 이상 높았다.

초고굴절률 수지인 ETS-4를 이용하여 플라스틱 안경 렌즈 제조시 및 안경렌즈의 특성은 아크릴수지에 비해 캐스팅이 쉽고 내열성, 내광성, 투과율, 내후성, 염색성이 좋고 에칭하기에 좋으며 코팅 및 가공성에도 뛰어나다. 또한 광학재료로 굴절률 및 아베수가 높으며 내충격성, 경량성, 투명도도 좋으며 광학 특성이 우수하며 광투과율이 좋다.

결 론

본 연구는 초고굴절률 안경렌즈용 모노머 합성 및 이를 이용한 안경렌즈제조에 대한 것으로 국내의 안경렌즈용 모노머 생산기술이 중굴절에 머물고 있는 것을 한 단계 올려 국내 안경렌즈 제조 산업의 활성화를 불러일으키는 데 기여하고자 하였다.

1. 초고굴절률 플라스틱 안경렌즈용 모노머의 합성

폴리티올계의 안경렌즈 모노머 수지는 전세계적으로 미 쓰이도오아프 사가 독점하고 있는 실정이며 이를 극복하기 위해 새로운 초고굴절률 모노머인 ETS-4를 합성하고 이 물질의 확인 및 특성을 연구하기위해 원소 분석, EI-MS 질량분석법, TGA, FT-IR 분광법, ¹H 및 ¹³C NMR 분광법 등으로 조사하였다. 이러한 분석한 결과에 따르면 본 연구에서 합성하려는 초고굴절률 모노머는 잘 합성되었다.

2. 초고굴절률 모노머를 이용한 안경렌즈 제조

ETS-4와 XDI을 혼합하고 경화시켜 얻은 안경렌즈는 굴절률이 1.663, 아베수가 42.400, 열변형 개시 온도가 93.06°C로 비교적 좋은 렌즈가 생성되었고 아주 우수한 렌즈로 판명된다. TDI와 ETS-4의 균일 혼합한 후, 가열경화하여 얻은 안경렌즈는 비교적 굴절률($N_d=1.680$)이 높았지만 아베수는 떨어졌다. TDI, HDI 및 IPDI와 ETS-4의 균일 혼합 및 가열경화를 통하여 얻은 안경렌즈는 굴절률($N_d=1.656$)이 낮지만 TDI와 ETS-4의 혼합하여 열경화시킨 것보다 아베수가 약간 높았다.

초고굴절률 수지인 ETS-4를 이용한 플라스틱 안경 렌즈 수지 및 안경렌즈의 광학적인 특성은 캐스팅이 쉽고 내열

성, 내광성, 투과율, 내후성, 염색성이 좋고 에칭하기에 좋 으며 코팅 및 가공성에도 뛰어나다. 또한 광학재료로 굴절률 및 아베수가 높으며 내충격성, 경량성, 투명도도 좋 으며 광학 특성이 우수하며 광투과율이 좋다.

참고문헌

- Mitsuki, O., Shigenori K., and Yoshinobu K., "Preparation of Organic Mercapto Compounds as Monomers for Plastic Lenses", Japan Patent 200103994, 2001.
- Keiia K., Katsuyoshi S., and Seiichi K., "Polythiol Derivatives for Plastic Optical Lenses", Japan Patent 08157446, 1996.
- Hiroyuki M. and Seiichi K., "Sulfur-containing Polymerizable Compositions, Optical Materials, and Plastic Lenses", Japan Patent 2006001982, 2006.
- 가네무라 요시노부, 사사가와 가즈요시, 이마이 마사오, 스즈키 도시유키, "메르캅토 화합물 및 그것을 사용한 함황 유우레탄계수지 및 렌즈와 이들의 제조방법", 대한민국특허 10-0055948, 1992.
- Hiroyuki M. and Seiichi K., "Episulfide-containing Polymer Optical Materials with High Refractive Index and Good Mechanical Strength, and Eyeglasses Lenses Therefrom", Japan Patent 2005350531, 2005.
- Takeshi O., Masahiro H., Meng-kuei W., and Takeshi T., "Optical Instruments of Disulfide Compound-based Polymers with High Refractive Index and Abbe's Number", Japan Patent 2004310001, 2004.
- Vujasinovi I., Veljovi J., and Minari-Majerski K., "New Tin Templates for the Synthesis of Macrocyclic Polythiaether-Polythiaester Ligands", J. Org. Chem., 69(24):8550-8553(2004).
- Szonyi F. and Cambon A., "Synthesis de tensioactifs F-alkyls non ioniques monodisperses", Journal of Fluorine Chemistry, 36(2):195-209(1987).
- Wolf R. E., Hartman J. J. R., Storey J. M. E., Foxman B. M., and Cooper S. R., "Studies of Tetrathia-12-crown-4, Pentathia-15-crown-5, and Hexathia-18-crown-6. Implications for Ligand Design", J. Am. Chem. Soc. 109(14): 4328-4335(1987).
- Zeng L., Miller E. W., Pralle A., Isacoff E. Y., and Chang C. J., "A Selective Turn-on Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells", J. Am. Chem. Soc., 128(1):10-11(2006).
- Buter J. and Kellogg R. M., "Synthesis of Macrocyclic Sulfides using Cesium Thioliates: 1,4,8,11-Tetrathiacloctetradecane", Organic Syntheses, 65:150-158(1987).
- Guyon V., Guy A., Foos J., Lemaire M., and Draye M., "Lipophilic Polythiamacrocycles as Palladium Extracting Agents", Tetrahedron, 51(14):4065-4074(1995).
- 오카자키 코주, 카네무라 요시노부, 나가타 테루유키, "폴리티올 그 제조방법 이것을 사용한 황함유우레탄계수지 그 수지의 제조 방법 및 렌즈", 대한민국특허 10-0180926, 1998.

Synthesis of Ultra High Refractive Index Monomer for Plastic Optical Lens and Its Ophthalmic Lens Preparation

Dong Gyu Jang, Jong Hyo Kim, Soo Min Lee* and Soo Gyun Roh

Shin Dae Specialties Co., Ltd.

*Department of Chemistry, College of Life Science and Nanotechnology, Hannam University

(Received July 21, 2008; Revised August 10, 2008; Accepted September 10, 2008)

Purpose: Plastic optical monomer materials having ultra high refractive index have an income of the whole quantity from advanced nations to domestic companies which are related to plastic optical lens. It is necessary to develop novel plastic optical lens materials in order to overcome a FTA provision and revitalize a stagnating optical lens industry in the interior optical lens industries. The new plastic optical lens materials against the substitution effect of income should be gradually demanded. This work will be synthesized novel super high refractive monomer resin materials of urethane lens series and studied the properties of optical lens using it.

Methods: ETS-4 (2-(2-mercaptoethylthio)-3-{2-[3-mercapto-2-(2-mercaptoethylthio)propyl thio]ethylthio}propane-1-thiol), which is optical lens monomer resin having super high refractive index, was synthesized and identified its structure and property by elemental analysis, EI-MS, TGA, FT-IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies. After mixing evenly from mixed monomer resin and diisocyanate series, it was casting in glass mold. After thermal curing, the obtained optical lenses were measured and compared with the refractive index and Abbe number for studies of their optical properties. **Results:** We have synthesized the novel ultra high refractive index monomer resin, ETS-4, and have identified its structure and property by elemental analysis, EI-MS, TGA, FT-IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies. The existence of three isomers for EST-4 was identified by ^{13}C NMR spectroscopy. The refractive index (N_d at 25°C) of monomer resin in liquid state obtained from the Abbe refractometer was 1.647. The refractive indexes of raw plastic optical lenses prepared from the mixed ETS-4 monomer and diisocyanate series were in the range of 1.656~1.680. **Conclusions:** Novel super high refractive index plastic optical lens monomer was synthesized and analysed, the optical lenses prepared using it were colorless transparency and excellent properties. It is of utility for the industrialization.

Key words: plastic optical lens, urethane optical lens, super high refractive index, polythiol, Abbe's number