光重合型感光性樹脂

最近、光化学反応に関する基礎面での活発な研究に伴い、それらを利用した数々の感光性樹脂が開発されている。光重合の一般的性質、種々の開始系についてカルボニル化合物を中心に述べ、さらに最近見出された結晶状態での一連の光重合反応を概説した。最後に光重合の応用例のいくつかについて述べた。光重合による硬化はかなり厚みのあるものまで行なえるので、レリーフ型の画像を形成させることも可能で、現在、印刷用凸版材料などとしての用途が注目されている。レリーフ型感光性樹脂の二三について、おもに組成、反応性の面から簡単に解説した。

長谷川 正 木*

1. はじめに

可視部から紫外部の光により重合反応を起こさせポリマーを合成する手段は古くから知られている。その後、ポリマーの用途開発面でのレベルの進歩により、ポリマーも繊維やフィルムとしてのみでなく、さらに高度な利用方法が知られるようになってきた。表題の「光重合型感光性樹脂」とは光を重合のためのエネルギーとして用いるのみでなく、光重合前後のポリマーとモノマー間の性質の差を広い面から利用するものを意味する。

光重合は熱重合に比べると、光の強度によって反応速度を連続的に任意に変えられ、重合の開始、停止が光の点滅によりすみやかに制御できる。重合の見かけの活性化エネルギーも小さいので、低温での重合も可能であるなどの点に特徴がある。また光の透過力の弱い点を利用すれば、部分的に光を照射することにより、その部分だけを重合させることができるので感光性樹脂として画像形成に利用される。たとえば光照射前後の溶解性の差を利用してレリーフ画像を得ることができ、この現象は印刷用凸版材料として応用されている。

2. 光 重 合

ビニルモノマーに光を照射する光重合には、重合系のモノマーが直接光を吸収してラジカルとなり重合を開始する直接光重合と、系中に共存する他の物質、すなわち増感剤がモノマーの吸収波長領域外の光を吸収して重合を開始する増感光重合とがある。増感光重合には増感剤

が光を吸収して励起され、励起エネルギーがモノマーに吸収されることによって反応が起こるエネルギー移動によるものと、増感剤が光によりそれ自体がラジカルとなり重合開始反応が起こるものがある。

直接光重合の例としては、塩化ビニル、スチレン、メチルメタクリレートなどが知られている。

増感光重合として、気相では、増感剤として Hg 蒸気を用いるエチレン、塩化ビニルなどの重合がエネルギー移動により、またアセトンによるブタジエン、スチレンなどの重合がラジカル重合開始によるものとして知られている。液相においても同様の機構が考えられ、増感剤も次に述べるように多くの種類がある。なお光重合に関しては多くの総説¹⁾があるので詳細についてはそれらを参照していただきたい。

カルボニル化合物はラジカル開始剤として重要であり、非常に多くの化合物が知られている。たとえばジアセチルは 3,600 Å 付近の光により解離してアセチルラジカルとなる。

ベンゾインやその誘導体は次のように解離する。

ベンゾフェノン²⁾は水素供与体の存在で光を照射すると水素引き抜き反応が起こり、ベンゾフェノン自体は還元されてケチルラジカルを生成し、ベンゾピナコールとなる²⁾。

* Masaki HASEGAWA 通産省工業技術院繊維高分子材料研究所(221 横浜市神奈川区沢渡 4) 有機化学研究室長・工博
Photosensitive Polymers

第1表 カルボニル光重合開始剤⁵⁾

一般式	化合物	引用文献
$R-(CO)_x-R'$ $R, R'=H, \text{アルキル基}$ $x=2, 3$	ジアセチル ベンジル ペンタジエン	USP 2367660(1945) USP 2413973(1947)
$R-CO-CHOH-R'$ $R, R'=H, \text{アルキル基}$	ベンゾイン ブチロイン	USP 2367661(1945) USP 2367670(1945)
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-CH-C-R' \\ \\ O-R'' \end{array}$ $R, R', R''=\text{アルキル基}$	ベンゾインメチルエーテル ベンゾインエチルエーテル ベンゾインプロピルエーテル ピバロインエチルエーテル アニソインエチルエーテル	USP 2448828(1948)
$\begin{array}{c} R \quad O \\ \quad \\ Ar-C-C-Ar \\ \\ OH \end{array}$ $Ar=\text{単環 (monocyclic)}$ 芳香族基 $R=\text{アルキル基}$	α -アルキルベンゾイン α -メチルベンゾイン α -ベンジルベンゾイン	USP 2722512(1955)
多核キノン	9,10-アントラキノン 1-クロロアントラキノン 2-クロロアントラキノン 2-メチルアントラキノン 2- <i>t</i> -ブチルアントラキノン 1,4-ナフトキノン	USP 2951758(1960) USP 3046127(1962)

ベンズアルデヒド、アセトフェノンなども同様の反応をする。この水素引き抜き反応は、ポリエチレン³⁾やポリ塩化ビニル⁴⁾に遊離ラジカルを形成し橋かけ反応を起こさせる。カルボニル化合物は、実用化されている感光性樹脂に多く用いられているので第1表にその代表的なものを示す。ベンゾフェノン、アセトフェノンなどはラジカル開始剤としてばかりでなく、エネルギー移動によるものもあり、機構的には明らかな点もある。

光重合開始剤としての過酸化物には、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物や過酸化水素が用いられており、過酸化ベンゾイルは次のように光分解し開始剤となる。

過酸化水素によるメタクリルアミドなどの光重合も知られており、水溶液中での重合が可能である。

アゾ化合物では、アゾビスイソブチロニトリルなどの熱重合開始として作用すると同じように光重合の開始剤

ともなる。2,2'-アゾビスプロパン、*m, m'*-アゾベンゼンなども有効である。

イオウ化合物の例としては、メルカプタン類が次のように解離する。

テトラエチルチウラムジスルフィドでは-S-S-の分解が起こる。

長谷川 正木氏 昭和28年3月東京工業大学卒業、昭和30年3月同大学大学院(修士)修了、昭和32年4月繊維工業試験所(現在繊維高分子材料研究所)入所、昭和34~35年米国イリノイ大学マーベル研究室に留学。専門は高分子合成に関連した有機化学反応、重合、重付加や光固相反応によるポリマーの合成など。趣味はスポーツ。

ビニルモノマー（スチレン，メチルメタクリレート，アクリロニトリルなど）の重合ばかりでなく，テトラエチレングリコール・ジメタクリレートなどのジビニル化合物のデシル・アリルスルフィドの開始剤による塊状重合が報告されている⁹⁾。

ハロゲン化物では，塩素，臭素，四塩化炭素など多くのものが開始剤として用いられている。

無機化合物開始剤には，a) 無機固体（ ZnO_2 ， AgX など），b) 無機イオン（ Fe^{3+} ， Ce^{3+} ， Ag^+ ， UO_2^{2+} など），無機錯体（ペンタアミンコバルト（Ⅲ）錯体など）などがある。

色素による増感光重合では可視光による重合が起こり，光源として普通のタングステン電球，ケイ光灯などが使用できる。色素としては，メチレンブルー，エオシン，リボフラビン，クロロフィルなどがあり，色素の光分解によるもの，励起色素のモノマーへのエネルギー移動によるもの，励起色素への還元剤（EDTA，アスコルビン酸など）の作用によるものなどによる重合の開始が知られている。これらの機構については多くの研究がある⁹⁾。還元剤の種類や，色素の酸化還元電位の pH 依存性により重合速度などを変化させることができる。しかし，実用的感光性樹脂としての利用例はないようである。

今まで述べた増感剤の他に，次に示すように増感剤とモノマーとの間で錯体を形成し，その錯体が光励起されることにより重合が開始される，いわゆる，電荷移動重合がある。

たとえば，トリフェニルホスフィンとメチルメタクリレートの重合では，下記のような錯体が開始系となり，ラジカル重合する⁹⁾。

もう一つの例として，テトラヒドロフランと無水マレイン酸は電荷移動錯体をつくりビニルモノマーの開始剤となることが知られている⁹⁾。

3. 新しい重合

3-1. 光固相重合

有機物結晶内における光化学反応は 2 量化，シストランス転位，フォトクロミズムなど多種の反応について知られている。その中でも光固相 2 量化反応は，たとえば桂皮酸とその誘導体，スチルバゾールなどの結晶に光を当てるとシクロブタン誘導体が生成することは古くから報告されている。

著者らは最近これらの 2 量化反応をモデル反応とする一連の線状ポリマーの合成を行なった¹⁰⁾。たとえば，2,5-ジスチリルピラジンの結晶に 100 W 高圧水銀灯で 10 分照射すると分子量数十万に達するポリマーが定量的に得られる。

この重合反応は，主鎖にシクロブタン環を含むポリマーを生成し，一般に高融点（400℃ 以上のものもいくつか見出されている）で，きわめて高度に結晶化したポリマーが得られる（第 1 図）。

多数のジオレフィン化合物（ $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ ）を合成し，その重合性を検討した結果，重合することがわかったものの中のいくつかの例とその性質を第 2 表に示す。

なおこれら一連の重合反応が得られる生成ポリマーの結晶はモノマーの結晶配列により決定された高度に組織

第 1 図 ポリ-2,5-ジスチリルピラジンの X 線回折写真

第2表 光固相重合により得られるポリマーの性質

ポリマー $\left[\begin{array}{c} R' \\ R'' \\ R \\ R' \end{array} \right]_n$	収率(%)	融点 (°C)	還元粘度 (0.25 g/100 ml) 30°C	溶 媒
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}$ $R'' = \text{—H}$	定量的	339 ~343	~10	濃硫酸 三フッ化酢酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}$ $R'' = \text{—H}$	>90	340	1.2	濃硫酸 三フッ化酢酸 ジクロル酢酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—COOCH}_3$ $R'' = \text{—H}$	定量的	415	25	濃硫酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—COOC}_2\text{H}_5$ $R'' = \text{—H}$	定量的	347	1.4	濃硫酸 三フッ化酢酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—COO—}\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{—} \end{array}\text{—}$ $R'' = \text{—H}$	85	420	0.9*	アルカリ水溶液 (加水分解後)
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—CONH}_2$ $R'' = \text{—H}$	定量的	405	1.5	濃硫酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—COOC}_2\text{H}_5$ $R'' = \text{—CN}$	41	340	2.6	濃硫酸
$R = \text{—}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—} \end{array}\text{—}, R' = \text{—COOCH}_3$ $R'' = \text{—H}$	定量的	85~95	MW 1040	クロロホルム アセトン

* 加水分解後測定

化されたものである。しかもこのポリマーの結晶は無定形ポリマーから生成する結晶とはまったく異なっている。さらにこれらモノマー中にある光反応性ユニットは、1分子中のユニット数に関係なく溶液、結晶いずれの状態においても同一ユニットどうしが近づき、そこに可視光が照射されれば反応してエントロピーが減少した傾向の生成物を与えるということは、さきのポリマーの結晶の挙動とともに生体反応と関連しきわめて興味深い。

3-2. 感光ユニットを持つモノマーの重合

光固相重合する *p*-フェニレンジアクリル酸ジエチルエステル¹¹⁾は熔融状態でわずかに酸素の存在する場合、高圧水銀灯を照射するとラジカル重合し、分子量2万以上のポリマーを生成する(収率、数%, その他不溶物が約50%得られる)。

生成ポリマーは、ポリ桂皮酸ビニルと同様に光により不溶化する。同じモノマーを溶液で過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルによりラジカル重合を行なわせると数十%の収率で同じ可溶性ポリマーが得られる。

加藤¹²⁾は次のような分子中に2種以上の官能基を有す

るモノマーについて、選択的に一つの官能基のみを反応させ高分子量、線状ポリマーを定量的収率で得た。生成ポリマーからはじょうぶなフィルムが作製され、光によって不溶化する。このモノマーは共重合も可能であり、種々の性質を持ったポリマーを得ることができる。

従来のポリ桂皮酸ビニルなどの感光性樹脂は、ポリマーの側鎖へ種々の反応を利用して感光性ユニットが導入されていた。いまここで述べた *p*-ビニルフェニルシナメートの例は感光性ユニットを持ったモノマーを重合して感光性樹脂を得る一般的製法ルートとして将来期待される。

4. 光重合の応用

光重合によりモノマーからポリマーになり、その溶解性などの変化を利用したものが感光性樹脂として利用されている。光重合型感光性樹脂は多くレリーフ画像を得るものに応用されデュボン社のダイクリル版、タイム社のタイロン版、BASF社のナイロプリント版、最近国内で発表された旭化成(株)のAPRなどがある。これらの感光性は光重合だけでなく光橋かけなど複雑な反応が同時に起こっているものもあると思う。また光による接

第2図 レリーフ画像作成工程図

着性の変化を利用したデュボン社の Crolux や、銀塩の感光度に一步近づいた Hughes社の Photoredox 系の感光性樹脂についてもふれる。

4-1. レリーフ像

一般に印刷用凸版材として利用され、多くのものは第2図のように感光性樹脂層(0.5~1.0 mm)と接着層(ハレーション防止層にもなっている)と、金属支持層より成っている。ネガフィルムを通して感光層の上より露光し、現像液(水、有機溶媒)で洗い出しして乾燥するだけでレリーフ像ができる。

4-2. ダイクリル版¹³⁾

約 10 年前、ダイクリル感光性樹脂版がデュボン社より発表されたのが光重合を応用した例としては初めてであろう。ダイクリル版は主に凸版印刷材として用いられている。この組成は、a) ビニルモノマー、たとえばトリエチレングリコールジアクリレートなどの光重合性の不飽和モノマー、b) 光重合開始剤としてアントラキノンなど、c) 充テンポリマーとしてセルロース誘導体など、d) 重合禁止剤としてハイドロキノンなど、e) その他の成分より成る。

組成例

- a) トリエチレングリコールジアクリレート 113 g
- b) アントラキノン [a] の 0.01 重量%
- c) セルロースアセテートサクシネート 354 g
- d) p-メトキシフェノール [a] の 0.01 重量%
- e) ポリエチレンオキシド 63 g

現像液にはアルカリ水溶液が用いられる。重合開始剤の選択の基礎的データとしてトリエチレングリコールジアクリレート溶液にキノン類を加えて窒素置換後 100 W

第3表

キノン	ゲル化時間 (sec)	キノン	ゲル化時間 (sec)
なし	190	レテンキノン	2.5
カンフルキノン	45	9,10-アントラキノン	2.2
ベンゾキノン	24	2-メチルアントラキノン	2.1
アントラキノン α -スルホン酸ナトリウム塩	9	7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノン	1.1
1,4-ナフトキノン	3.5		

水銀灯で照射してゲル化した時間を第3表に示す。

このダイクリル版はジビニルモノマーの光重合による硬化であるので酸素による影響が非常に大きく、使用前には炭酸ガスで満たされたボックス中に入れコンディショニングを 5~24 時間を必要とする。Smith¹⁴⁾ は酸素との反応について数学的モデルによる解析をしている。それによると次のような反応を考えている。

光により活性化された開始剤 I^* はモノマーから水素を引き抜きラジカルとなり、酸素が存在するとパーオキシラジカルが過酸化水素になってしまうので、反応が妨害される。酸素が存在する場合、結果として第3図のような形状の凸像となる。

4-3. ナイロン版

ナイロン(ポリアミド)はそれ独自の性質である弾力性、耐摩耗性により古くから感光性印刷凸版材として研究されていた。ドイツの FOGRA (印刷研究所) ではア

第3図 酸素の存在で感光性樹脂を露光した場合の像

第4表 ナイロン版の種類

商品名	タイロン版		ナイロプリント版		—	
会社名	タイム社		BASF 社		角田らナイロン版	
組成例	共重合ポリアミド	90部	共重合ポリアミド	90部	共重合ポリアミド	100部
	(ヘキサメチレンジアミノ・アジペート, カプロラクタム, ヘキサメチレンジアミノ・セバケート)		(ヘキサメチレンジアミノ・アジペート, カプロラクタム, <i>p</i> , <i>p'</i> -ジアミノ・ジ・シクロヘキシルメタン・アジペート)		(タイロン版と同じ)	
	N,N'-メチレンビスアクリルアミド	5部	ヘキサメチレンビスアクリルアミド	23部	N,N'-メチレンビスアクリルアミド	10部
	ベンゾフェノン	1部	トリアリルシアヌレート	20部	ベンゾフェノン	2部
	メチレンブルー	0.07部	ベンゾインメチルエーテル	1.5部	ハイドロキノン	0.2部
			ベンゼンスルホン酸- <i>n</i> -ブチルアミド	10部		
			ハイドロキノン	0.04部		
現像液	塩化カルシウム含有アルコール		メタノール-ベンゼン-水・混合溶媒		塩化カルシウム含有アルコール	

ルアルコール可溶性ナイロンシートを重クロム酸塩の溶液に浸せきして感光性樹脂版を得ている¹⁵⁾。これらは保存性が悪い。

タイム社¹⁶⁾はアルコール可溶性ナイロンに N,N'-メチレンビスアクリルアミドなどのジビニル化合物を用いてベンゾフェノンを重合開始剤として用いている。その後 BASF 社¹⁷⁾より市販されているナイロプリント版も同様の系統のものであるので、角田ら¹⁸⁾の研究結果とあわせて第4表にその組成などを示す。

4-4. APR

わが国では感光性レリーフ像を得るものとしては初めて旭化成工業により APR (ASAHI PHOTO RESIN) として開発された。その組成の特許¹⁹⁾によると、不飽和ポリエステル、ビニルモノマー、光重合開始剤および熱重合防止剤から成り、前出のダイクリル版やナイロン版と異なり、組成物のすべてが光に作用するものから成っている。

たとえば、フマル酸、無水フタル酸、ポリエチレングリコール 600 (平均分子量 600) およびプロピレングリコールを反応して得られるポリエステルに重合防止剤としてハイドロキノン、光重合開始剤としてベンゾインメチルエーテル、ビニルモノマーとしてスチレンを加えたものを混合して感光性樹脂とする。この形状は露光前には液状および固体状であり、露光後は軟質のものから凸版印刷材として利用できる硬質のものまで自由に得られる。現像は水、アルカリ水溶液で洗い出しができる。凸版用印刷材としてはばかりでなく光硬化後も透明であるので装飾品として、また光接着剤(安全ガラスの中間膜)、感光性塗料としての用途も検討されているとのことである²⁰⁾。

これとはほぼ同系列に属すると思われる液状の感光性印

刷材料として、W. R. Grace 社より LETTERFLEX の商品名で発表され、現像にはセッケン水が用いられている²⁰⁾。

4-5. Crolux²¹⁾

光重合前後における接着性の差を利用したものである。ベースフィルム上に、アクリル系モノマー、アクリル系コポリマー、アントラキノン系重合開始剤、それにカーボンブラックを着色剤として用いた感光層を塗布し、その上にポリエステルフィルムでサンドイッチ状にしたものであり、露光しない場合はベースフィルムによく接着し、露光するとカバーフィルムであるポリエステルフィルムによく接着する性質をもっている。カバーフィルムをはがすと露光された部分はカバーフィルムに付着し、露光されていない部分はベースフィルムに残る。ポジ像とネガ像が同時に得られる。

4-5. その他

Hughes Aircraft 社の Margerum²²⁾ らは Photo-redox 系の新しい光重合開始系を利用し、アクリル酸バリウムを重合させ、高感度の画像を得る方法を見出した。下式に示すように色素 (D^+)、たとえばメチレンブルーとスルフィン酸 (*p*-トルエンスルフィン酸など) に可視光を照射することにより $-RSO_2\cdot$ を生成し、アクリル酸バリウムを重合させ不溶性ポリマーとなる。

この系には *p*-ニトロベンジルカルボン酸が存在し、4,000 Å 以下の紫外線により分解(脱炭酸)し、アシアニオンを生成し、メチレンブルーを崩壊して光散乱性の画像を得て定着が行なわれる(感度 ASA $10^{-2}\sim 10^{-3}$)。

5. お わ り に

感光性樹脂に利用される光重合は、ほとんどがラジカル重合であり、ダイクリル版の項で述べたように、酸素の影響が大きく、保存性、作業性を低下させている。

現在、感光性樹脂の応用分野としては、印刷、塗料、写真、接着剤、ICなどのエレクトロニクス関係などきわめて将来性に富むものとされている。しかしこれらの可能性もラジカル反応が必然的に伴う酸素と熱の影響により大きな制約を受けている。現存する感光性樹脂の中では、桂皮酸の反応を利用したものが熱かぶりや酸素による影響が比較的少ないとされている。

電荷移動型のイオン重合や、光固相重合などを応用した感光性樹脂が得られれば、酸素の存在でも反応させることができ、その方面の研究が待たれる。

文 献

- 1) 西島安則, 山本雅英: 工化, **27**, 31 (1969); 井本稔: 光化学とその応用, 化学増刊 20, 化学同人, 197 (1965); G. Oster, Nah-Loh Yang: *Chem. Rev.*, **68**, 125 (1968); J. F. Rabeck: *Photochem. and Photobiol.*, **7**, 5 (1968)
- 2) 手塚敬裕: 有機合成化学, **27**, 309 (1969)
- 3) W. E. Mochel, J. L. Crandall, J. H. Peterson: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 494 (1955)
- 4) 西島安則, 山本雅英, 矢野 誠: 工化, **72**, 276 (1969)
- 5) J. K. Kosar: *Light Sensitive Systems*, 162; John Wiley & Sons, Inc., New York (1965)
- 6) C. C. Petropoulos: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 69 (1964)
- 7) G. Oster: *Nature*, **173**, 300 (1954); G. Oster, A. H. Adelman: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 913 (1956) など
- 8) T. J. Mao, R. J. Eldred: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 1741 (1967); R. J. Eldred: *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 265 (1969)
- 9) C. M. H. Bawn: *Chem. Comm.*, **1965**, 490
- 10) M. Hasegawa, Y. Suzuki: *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 813 (1967); M. Iguchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa: *J. Polymer Sci.*, **6**, A-1, 1055 (1968); M. Hasegawa, F. Suzuki, H. Nakanishi, Y. Suzuki: *J. Polymer Sci.*, **B**, 293 (1968); M. Hasegawa, Y. Suzuki, F. Suzuki, H. Nakanishi: *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 743 (1969); H. Nakanishi, Y. Suzuki, F. Suzuki, M. Hasegawa: *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 753 (1969)
- 11) 中西八郎, 鈴木靖三, 鈴木房枝, 長谷川正木: 第18回高分子学会年次大会 (1969年5月)
- 12) M. Kato: *J. Polymer Sci.*, **B 7**, 605 (1969)
- 13) 日特公 昭 35-342; 5093; 8495; 16614; 昭 36-16078; 23761; 昭 37-1306; 14657; 昭 39-1112; 昭 40-10985; USP 2791504 (1957); USP 2927022; 2927023 (1960) など
- 14) D. K. Smith: *Phot. Sci. Eng.*, **12**, 263 (1968)
- 15) USP 3060027 (1962); 3102030 (1963); Brit. P 906465 (1962); 927217 (1963); Ger. P 1095665 (1960)
- 16) 日特公 昭 32-1211; 7111; 昭 35-7919; 14719; 14720; 15513; USP 3081168 (1963); Brit. P 767912 (1957); 795961 (1958); 862276 (1961); 875378 (1961); Ger. P 954127 (1957); 1103019 (1961); R. M. Leekly: *The Penrose Annual*, **52**, 127 (1958)
- 17) Brit. P 1148328 (1969); Fr. P 1492442 (1967); P. 1520856 (1968); R. V. Cannon: *Printing Trades Journal*, Aug. 35 (1968); 五百旗頭忠男: 印刷情報, 9月号, 22 (1969); 10月号 33 (1969)
- 18) 角田隆弘, 山岡亜夫, 久保一郎, 新井啓生, 千葉兵衛, 渡会一郎: 日本印刷学会論文集, **8**, 39 (1965)
- 19) 日特公 昭 43-19125: Brit. P 1131617 (1968)
- 20) 角谷 勤: 化学経済, 579 (1969)
- 21) I. J. Berkower, J. Beutel, P. Walker: Conference on Phot. Sci. and Eng. Jun. 10-14 (1968) SPSE, Boston; R. W. Woodruff, W. Jeffers, R. A. Sneker: Conllogium on the Photographic Interaction between Radiation and Matter, Oct. 26-29 (1966) SPSE, Washignton D. C.; USP 3353955 (1967); Brit. P 1090663 (1967); 099489 (1968); Fr. P 1448148 (1966)
- 22) J. B. Rust, L. J. Miller, J. D. Margerum: SPE Tech. Conference on Photopolymers, Ellenville, N. Y. Nov. 6 (1967); J. D. Margerum, L. J. Miller, J. B. Rust: SPSE Symposium on Unconventinal Photographic Systems, Washington, D. C., Oct. 28 (1967); J. D. Margerum: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3772 (1965); J. B. Rust: *C & EN*, March 4 (1968) p. 46