光分解型感光性樹脂

一般に光分解型感光性樹脂と呼ばれているものには、ポリマーそのものに光分解型の官能基を結合させたものと、感光基を有しないポリマーに適当な光分解型の感光性物質（主に低分子化合物）を混合させて光化学変化を起こさせるものと、二つの型がある。そのどちらも工業的に印刷版の感光層や金属板表面の精密加工に用いられるフォトレジストとして利用されているが、本稿では主として前者の型のジアゾポリマー、アジドポリマー、イオウを含むポリマー、ニトロ基をもつポリマーなどについて記述した。

永 松 元 太 郎*

1. は じ め に

感光性樹脂のなかでいちばん古くから知られていたのが光分解型のものであろう。それは、染料工業の発達に伴って染料中間体であるジアゾ化合物の研究が盛んとなり、その応用開発の一つとしてジアゾ複写紙が生まれ、やがて発展して印刷版の感光層となり、また、フォトレジストとして使用されるようになった経緯からみて理解されよう。

光分解型感光性樹脂のなかで最も多く使用されているのはジアゾ、アジドポリマーである。これらはともに光によって N_2 を放出して反応する。この N_2 が応用面でいかなる影響を及ぼすかの問題は別にして、本稿では有機合成化学的な面と、実際の利用面とから考察して見ることにする。

2. ジアゾポリマー

感光性樹脂としてのジアゾポリマーは、印刷工業において写真平版の presensitized plate (PS 版)¹⁾ の感光層として、現在ひろく使用されている。これには、ネガ原板よりポジ画像を得る negative working に用いる光不溶化型のもの、ポジ原板よりポジ画像を得る positive working に用いる光溶解型のものであり、化学的にはジアゾニウム塩とキノンジアジド類に区別される。

2-1. ジアゾニウム塩

ジアゾ化合物は古くから複写用の陽画感光紙の感光材料として用いられ、その光化学的な研究²⁾ も多くなされている。ジアゾ基は塩基性で酸類と塩をつくり水に溶解

するが、光分解によって造塩性が失われ、水に不溶性となる。

Kalle AG の Schmidt ら³⁾ が、35 年も前に *p*-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム塩とホルムアルデヒドとを縮合させてジアゾ樹脂 (diazoresins, Gerbdiazos) を合成することを発表している。その後、このジアゾ感光層を安定にするために製法の改良特許⁴⁾ がいくつも公告されているが、このジアゾ樹脂がオフセット印刷の PS 版やワイボン版の negative working の感光材料として、いまだにひろく使用されているのは興味深いことである。

ジアゾ樹脂の構造について Kosar⁵⁾, Hepher⁶⁾ らは (1) で示しているが、Materazzi⁷⁾ は IR 解析や元素分析の結果から、ポリマー構造ではなく、メチレン基による二つのジフェニルアミンのアミノ基の窒素での単なる縮合物であるとの結論から (2) を提案している。

Mellan⁸⁾ は *p*-アミノジフェニルアミンから *p*-ジアゾニトロジフェニルの塩化亜鉛複塩をつくり、これとホルムアルデヒドとを縮合させて (3) の構造のジアゾ樹脂

* Gentaro NAGAMATSU 富士薬品工業株式会社研究所 (106 東京都港区麻布我善坊町 47) 技師長
Photosensitive Polymers of Photodecomposition Type

を発表している。

この縮合型のジアゾ樹脂が高分子であるか否かの論議は別にして、ポリマーにジアゾ基を結合させればジアゾポリマーが得られるわけで、(4) はアミノポラック樹脂をジアゾ化したもの⁹⁾、(5) はアミド型のジアゾポリマー¹⁰⁾である。

ポリビニル芳香族アミン類をジアゾ化して反応性高分子としたり、またカップリングさせて高分子染料や着色樹脂をつくる方法も知られているが、この種のジアゾポリマーは感光性樹脂とは異なるので省略する。

ジアゾ樹脂を **negative working** とは逆に、たとえばフェロシアン化カリウムによる光不溶性の阻害¹¹⁾、ヘテロポリ化合物と結合して水に不溶性とする¹²⁾などの処理によって **positive working** に用いることができる。また(6)のジアゾ樹脂¹³⁾は水に不溶性、有機溶剤に可溶性で、光によりジアゾ基が分解してアルカリ水溶液に可溶性となるので、同様に **positive working** として使用できる。

芳香族テトラゾニウム塩の光分解によって生じたラジカルが、PVA の OH 基と反応してフェニルエーテル型の結合を形成し、これが線状 PVA に対して垂直に配位して橋かけし(7)、水に不溶性になることが角田ら¹⁴⁾によって明らかにされている。

2-2. キノンジアジド類

キノンジアジド類は非水溶性の安定な化合物で、ベンゾキノン、イミノキノン、ナフトキノンなどのスルホン酸エステル、またはアミド、あるいはカルボン酸エステル、またはアミドなどが知られている。このうち *o*-キノンジアジド類は主に **positive working** の感光剤¹⁵⁾、*p*-キノンジアジド類、および *p*-イミノキノンジアジド類は **negative working** の感光剤として使用されている。

o-キノンジアジド類はジアゾオキサイドとも呼ばれ、環状のジアゾケトンとして光により分解し、Arndt Eistert 型の転位を行ない、水の存在で五員環カルボン酸、すなわち *o*-ナフトキノンジアジドはインデンカルボン酸(8)となることが Süs ら¹⁶⁾によって詳しく研究されている。

したがって光反応後に新たに COOH という親水基が

永松元太郎氏 昭和 25 年千葉大学薬専門部卒業、富士薬品工業(株)入社、現在研究所技師長、専門は感光性樹脂および写真製版用薬品の研究開発。趣味は読書、酒器収集。

生じ、アルカリ水溶液に可溶性となるので、種々の構造の *o*-キノンジアジド化合物をフェノール樹脂などと混合して、positive working の PS 版の感光層とする特許が Kalle, その他から数多く公告されている。

この *o*-キノンジアジドを高分子化してジアゾポリマーとしたものには、*o*-キノンジアジドスルホン酸とフェノール-ホルムアルデヒド樹脂との縮合物 (9)¹⁷⁾、ナフトキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸とアミノイソフタル酸ジアリルエステルとを縮合させ、さらに過酸化ベンゾイルにより重合させて得られたポリマー (10)¹⁸⁾、ま

た、ポリカーボネート化合物とナフトキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸とのエステル¹⁹⁾、アセトンとピロガロールの縮合物より得られるポリヒドロキシフェニルの 2-ジアゾナフトールスルホン酸エステル²⁰⁾などが発表されている。

p-キノンジアジド類は Süs²¹⁾によれば、ジアゾ基が光分解して生じたカルベンが *p*-キノン (11) の酸素やイミノキノン (12) の窒素と結合してポリフェニレン構造となり、不溶化すると考えられる。

したがって、negative working の感光層として種々の構造の化合物による特許が Kalle から公告されているが、この型のものを高分子化してジアゾポリマーとし

た報告はまだないようである。

3. アジドポリマー

アジド化合物は種々の有機合成、高分子の橋かけ剤、フォトレジストなどの感光剤、発泡剤、鉄の気相腐食防止剤など、工業的に多方面に利用されている。

アジド化合物が光または熱によって分解し、窒素を放出してナイトレンを生成することはよく知られており、いくつかの総説²²⁾が発表されている。

ナイトレンはカルベンと同じく 2 個の自由電子をもつ 1 個の窒素である。一重項ナイトレン (singlet nitrene) は熱分解によって生成するといわれ、2 個の自由電子が一つの軌道に局在する状態であり、空の軌道をもつので親電性的で、したがってラジカル性を示さず、不飽和結合への付加反応では一重項カルベンと同じく立体特異的な付加を行なう。三重項ナイトレン (triplet nitrene) は光分解によって生成するといわれ、2 個の自由電子が二つの軌道に存在するラジカルであって、ラジカルとしての水素引抜き、重合反応開始などの反応を行なうほか、付加に際しては非立体的に反応する。また三重項ナイトレンはカップリング反応によりアゾ化合物を生成する。

芳香族アジド化合物の光分解機構や量子収率などについては、Kodak の Reiser ら²³⁾によって詳細に研究されている。また、角田ら²⁴⁾は芳香族アジド化合物の化学構造と感光性の関係について報告している。

3-1. 芳香族アジド化合物とポリマーの混合型

芳香族アジド化合物が高分子物質を光硬化させることは、40 年も前に Kalle²⁵⁾で研究されており、その後、ジアジドスチルベン、ジアジドスチリルケトン、アジドスチリルアリルアジドなどの芳香族ビスアジド化合物が種々の高分子化合物を光橋かけにより不溶化させるので、フォトレジストとして有用であり、Kalle, Kodak から多くの特許が公告されている。たとえば、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸塩 (13) と水溶性高分子化合物²⁶⁾、4,4'-ジアジドカルコン (14) とスチレン-ブタジエンゴム²⁷⁾、6-アジド-2-(4'-アジドスチリル)-ベンゾイミダゾール (15) とナイロンポリマー²⁸⁾などが用いられる。

(14)

Kodak の Metal Etch Resist (KMER), Thin Film Resist (KTFR) はアジド化合物と cyclized polyisoprene 構造のものとの配合からできており²⁹⁾, したがって, この光橋かけ反応はナイトレンの二重結合への付加から次のように考えられる。

アジドスチリル系化合物の増感剤は, キサンテン系色素³⁰⁾が発表されており, また各種の増感剤の増感作用については Vavilov³¹⁾ による研究が報告されている。また最近 Kodak からアジドアクリドン類 (16) の応用³²⁾が発表されている。

3-2. 芳香族アジド化合物をポリマーに結合させるか, またはポリマーをアジド化させる型

アジド基を結合させた感光性のポリマーは, Kodak の Merrill ら³³⁾ が部分ケン化ポリ酢酸ビニルを無水アジドフタル酸でエステル化させたもの (17), (18), (19)³⁴⁾, 同じく *p*-アジドベンゾイルクロライドでエステル化させたもの (20), そのほか, セルロースアセテート-3-アジドフタレート (21), ゼラチン-3-アジドフタルアミド (22), スチレン-無水マレイン酸共重合体の *m*-アジドベンジルアルコールエステル (23), 同じく β -(4-アジドフェノキシ) エタノールエステル (24) などの感光性について発表している。

これらのアジドポリマーの感光度はポリビニルシナメート (PVC) と比較すると, 第1表のごとく高感度で

第1表 アジドポリマーの感光度とスペクトル反応³⁵⁾

アジドポリマー	増感剤未添加		増感剤添加	
	感度値	吸光領域 (m μ)	感度値	吸光領域 (m μ)
PVC	2.2	260~340		
(17)	50	270~390	250 ^{a)}	270~460
(18)	220	260~380	1,100 ^{a)}	270~450
(19)	100	270~390	440 ^{a)}	270~460
(20)	110	270~390	3,100 ^{b)}	270~450
(21)	9	290~350	12 ^{b)}	
(22)	9	290~370	18 ^{b)}	
(23)	35	280~370		
(24)	120	280~400		

増感剤 a) 2-(3-スルホベンゾイルメチレン)-1-メチル β -ナフトチアゾリン

b) 2-ベンゾイルメチレン-1-メチル β -ナフトチアゾリン

あり, 増感剤の添加によってスペクトル増感され, さらに感度は大となる。

このほかポリアジドスチレン(25), ポリビニルアジドベンゼール (26), ポリビニルアジドアセテート (27) など³⁵⁾のアジドポリマーが知られている。

菅ら³⁶⁾ は, 1-ナフトルアジドをホルミル化し, これの PVA によるアセタール (28) を合成した。

また角田ら³⁷⁾ は, 4-ジアゾジフェニルアミン-2-スルホン酸とホルムアルデヒドとを縮合させ, さらにこれをアジド化して水溶性のアジド樹脂 (29) を得た。

筆者ら³⁸⁾ は, 高重合度 PVA を *p*-アジドベンゾイルクロライドで 80 モル% 以上エステル化させて, PVC

第1図 PVA の重合度と PVAB の感度との関係

第2図 PVAB の *p*-アジドベンゾイルの mol% と感度との関係

第2表 ポリビニル-*p*-アジドベンゾエート (PVAB) の感度とスペクトル反応³⁶⁾

ポリマー	増感剤未添加		増感剤添加	
	感度値	分光領域 (mμ)	感度値	分光領域 (mμ)
PVC	2.2	260~340	510 ^{a)}	260~470
PVAB	4,400	220~390	744,400 ^{a)}	220~480
〃	4,400	220~390	264,100 ^{b)}	220~440
〃	4,400	220~390	373,000 ^{c)}	220~520

増感剤 a) 1,2-ベンゾアントラキノ
b) 5-ニトロアセナフテン
c) *N*-フェニルチオアクリドン

の 2,000 倍の感度をもつポリビニル-*p*-アジドベンゾエート (PVAB) (30) を得る合成法を研究した。第1図に PVA 重合度と感度, 第2図にエステル化度と感度との関係を示す。

さらにこの PVAB の増感剤効果について検討し (第2表), *N*-フェニルチオアクリドンの添加で 520 mμ ままで分光増感された。

アジドポリマーの増感剤については種々 Kodak から発表³⁹⁾されており, 特許が公告されている。

カルボン酸アジドは光により転位してイソシアネートになる。

これを高分子の光橋かけ反応に応用したものに, 4-アミノベンゾイルアジド (31) とポリビニルブチラール⁴⁰⁾

ジカルボン酸アジドと PVA との混合 (32)⁴¹⁾, また,

ポリスチレンから誘導されたポリスチレン-*p*-カルボン酸アジド (33)⁴²⁾ などが発表されている。

スルホン酸アジドも同様に感光性樹脂として応用されている。たとえば, トルエン-2,4-ジスルホン酸アジド (34) とエポキシ樹脂との混合⁴³⁾, *p*-イソシアネート

-ベンゼンスルホン酸アジドと部分ケン化ポリ酢酸ビニ

ルとの反応物 (35)⁴⁴⁾, *m*-アジドスルホンルベンゾイルクロライドとエポキシ樹脂とのエステル化反応物(36)⁴⁵⁾などが発表されている。

3-3. アジド化合物単量体の重合型

ポリマーに感光基を結合させて感光性樹脂にすると, その性能がもとの幹ポリマーに左右されるので, 感光性のモノマーを単独重合させるか, または共重合させて新規のポリマーをつくる研究がなされている。この型のもは光重合によってその目的とするポリマーにする例が多いが, アジド基をもつものは溶液中での重合, あるいは重縮合反応でアジドポリマーがつくられている。

たとえば, Agfa-Gevaert では^{41), 42), 45)}, ビスフェノールAと5-アジドイソフタロイルクロライド (37), あるいは4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホクロライド (38) とを反応させ, (37), (38) のアジドポリマーを得ている。

これらのポリマーはミヒラケトンで増感される。

Bayer では⁴⁶⁾, 4-メタクロイルアミノフェニルスルホンアジドとメチルメタクリレート (MMA), またはアクリロニトリル, 塩化ビニリデンなどと共重合させてアジドポリマー (39) を得ている。

筆者らは⁴⁷⁾, 3-ヒドロキシプロピルメタクリレートと

p-アジドベンゾイルクロライドでエステル化し, これを単独または MMA と共重合させて新規なアジドポリマー (40) を得た。

4. その他のポリマー

4-1. イオウを含むポリマー

Gevaert-Agfa の Delzenne らは⁴⁸⁾, ポリヒドロキニエーテル (エポキシド樹脂) を 1,2,3-チアジアゾール類でエステル化させるか (41), またはビスフェノールとイソフタロイルクロライドと 1,2,3-チアジアゾール類とを共重縮合させて (42), 新しい感光性樹脂をつくり, その感光性について報告している。

1,2,3-チアジアゾールは次のごとく光分解してチオエトカルベン中間体を生じ, これが2量化および転位反応により高分子を橋かけさせると考えられる。

大河原らは, ジチオカルバメート類 (R-S-CS-NR₂), ザンテート類 (R-S-CS-OR) の光化学的研究から, これらの基をもつ新しい感光性樹脂を合成した。これの詳細については文献⁴⁹⁾を参照されたい。

4-2. ニトロ基をもつポリマー

o-ニトロベンズアルデヒドは光により *o*-ニトロソ安息香酸になる。

したがって, COOH の出現によりアルカリ水溶液に可溶となるので positive working の感光材料となる。これの応用例としては, 2-ニトロ-5-オキシベンズアルデヒドとフタル酸との縮合物 (43) とノボラック樹脂との混合型⁵⁰⁾がある。

また、PVA を *o*-ニトロベンズアルデヒドでアセタール化した感光性樹脂 (44) は光不溶化反応を起こし negative working となる⁵¹⁾。

4-3. ジフェニルニトロソ

ニトロソは (45) のごとく光により異性化するので、(46) のとき化合物が樹脂との混合型で negative working の感光材料として用いられる⁵¹⁾。

おわりに

ジアゾ化合物やアジド化合物が光によって容易に分解することは古くから知られているが、これらを高分子化したり、またはポリマーの側鎖にこれらの基を結合させて感光性樹脂とする報告例は、まだそれほど多いとはいえない。これは感光性樹脂の最大の用途が現在のところフォトレジストであり、このフォトレジストは感光性のある高分子皮膜をつくることに目的があるので、あえて高分子反応によってフォトポリマーを合成しなくても、低分子の感光性物質とポリマーを混合して使用することにより、その目的が達せられるからであろう。しかしながらこの混合型には用途的にも限界があり、また高分子化学研究の立場からも、とくにこの光分解型の感光性樹脂は未開拓の分野が多く、光分解によるラジカルでの光橋かけ機構や増感剤効果の理論的究明の研究がなされれば、image science and technology ばかりでなく、いろいろな面への応用開発が今後ますますさかんに行なわれるようになるであろう。

文 献

- 1) O. Süss, J. Munder, H. Steppan: *Angew. Chem.*, **74**, 985 (1962); 野口光茂: 印刷雑誌, **51** [9] 2 (1968)
- 2) 鈴木 伸: 別冊化学工業, **12** [7] 126 (1968); 角

- 田隆弘: 染料と薬品, **14**, 273 (1969)
- 3) M. P. Schmidt, R. Zahn: Ger. P 596731 (1934)
- 4) R. P. Seven, J. J. Miyashiro: USP 2679498 (1954); Kalle AG: 日特公 昭 38-11365; 39-10823; 39-17602; 39-21463; 40-8611; 40-26623; 41-2975
- 5) J. Kosar: *Light-Sensitive Systems*, 324 (1965, Wiley)
- 6) M. Hephher: *J. Phot. Sci.*, **12**, 181 (1964)
- 7) A. R. Materazzi: *TAGA Proceedings*, 243 (1967)
- 8) J. Mellan: USP 3050502 (1962)
- 9) Z. Bukač et al.: Czech. P 94515 (1960)
- 10) O. Süss, K. Reiss: Ger. P 1114704 (1961)
- 11) I. Mellan: USP 3113024; 日特公 昭 41-11221
- 12) 3M Co.: 日特公 昭 39-7663
- 13) O. Süss, E. Lind: Ger. P 1134887 (1962); 日特公 昭 37-15664
- 14) T. Tsunoda, T. Yamaoka: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1379 (1964); *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3691 (1965); 日本印刷学会論文集, **7**, 38 (1964); 日本印刷学会論文集, **8**, 98 (1965)
- 15) 永松元太郎: 印刷雑誌, **49** [6] 42 (1966)
- 16) O. Süss: *Liebigs Ann. Chem.*, **556**, 65, 84 (1944); **557**, 237 (1947); **593**, 91 (1955); **599**, 233 (1956)
- 17) M. P. Schmidt, O. Süss: Ger. P 865860 (1953)
- 18) Z. Bukač, B. Obereigner: Czech. P 94090 (1960)
- 19) オリエンタル写真工業 (株): 日特公 昭 41-11222
- 20) 富士写真フイルム (株): 日特公 昭 43-28403
- 21) O. Süss, K. Möller, H. Heiss: *Liebigs Ann. Chem.*, **598**, 123 (1956)
- 22) J. H. Boyer, F. C. Canter: *Chem. Rev.*, **54**, 1 (1954); L. Horner, A. Christmann: *Angew. Chem.*, **75**, 707 (1963); R. A. Abramovitch, B. A. Davis: *Chem. Rev.*, **64**, 149 (1964); G. L'Abbé: *Chem. Rev.*, **69**, 345 (1969); 竹本喜一, 藤田六朗: 化学, **21**, 1096 (1966)
- 23) A. Reiser, et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3162 (1966); **63**, 2403 (1967); **64**, 1806 (1968); **64**, 3265 (1969)
- 24) 角田隆弘, 山岡重夫 他: 工化, **72**, 156 (1969); 51 日本写真学会昭和 44 年度春季研究発表講演要旨, (1969)
- 25) Kalle AG: Ger. P 514057 (1930)
- 26) W. Neugebauer, et al.: Ger. P 838699 (1952)
- 27) J. J. Sagura, J. A. Van Allan: USP 2948853 (1960)
- 28) H. M. Wagner, M. Hephher: Brit. P 886100 (1962)
- 29) W. Kornfeld: *Proceedings of the Second Kodak Seminar on Microminiaturization*, 23 (1967); W. L.

- Hunter, P. N. Crabtree: *Phot. Sci. & Eng.*, **13**, 271 (1969)
- 30) M. P. Schmidt, R. Zahn: Ger. P 879053 (1953)
- 31) A. G. Vavilov: *Zh. Nauch. i Prikl. Fotog. i Kinematogr.*, **14** [2] 112 (1969)
- 32) G. A. Reynolds, et al.: France P 1511485 (1968)
- 33) S. H. Merrill, C. C. Unruh: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 273 (1963)
- 34) S. H. Merrill, C. C. Unruh: USP 3002003 (1961)
- 35) S. H. Merrill, C. C. Unruh: USP 3096311 (1963)
- 36) K. Suga et al.: *Chem. Ind.*, 1362 (1967); *Israel J. Chem.*, **6**, 521 (1968)
- 37) T. Tsunoda, et al.: *Bull. TAGA-J Overseas*, **21** (1969)
- 38) 永松元太郎, 他: 昭和 43 年日本写真学会春期研究発表会講演要旨, 55 (May, 1968)
- 39) E. Kodak Co.: USP 2870011 (1959); USP 2948610 (1960); USP 3072485 (1963); 日特公昭 40-28499
- 40) G. A. Reynolds, et al.: USP 3143423 (1964)
- 41) Gevaert Photo-Prod.: Belg. P 650367 (1964)
- 42) Gevaert-Agfa N. V.: 日特公昭44-22953, 44-22954
- 43) Gevaert-Agfa N. V.: 日特公 昭 42-20126
- 44) Gevaert-Agfa N. V.: 日特公 昭 43-21067
- 45) U. L. Laridon, et al.: Brit. P 1089095 (1967)
- 46) C. Suling, et al.: Brit. P 1138929 (1969)
- 47) 昭和 45 年度日本化学会発表予定
- 48) G. A. Delzenne, U. Laridon: *Industrie Chimique Belge*, **34** [5] 395 (1969)
- 49) 大河原 信, 中井 武: 高分子, **18** [202] 2 (1969)
- 50) O. Süss: Ger. P 936371 (1955)
- 51) Z. Bukač, et al.: Czech. P 95637 (1960); A. P. Belyakova, et al.: *Vysokomol. Soed.*, **8**, 910 (1966)
- 52) Kalle AG: 日特公 昭 40-24653

研究論文集「高分子化学」内容紹介

高分子の物理, 化学および一般基礎工学の研究論文

第 26 巻・第 296 号・1969

〔物 理〕

[116] 結晶性高分子の結晶領域の弾性率

第11報 ポリエチレンテレフタレートおよびその共重合物 桜田 一郎・梶 慶 輔

[117~118] 高分子の結晶領域における分子鎖軸に対し直角方向の弾性率の測定

第5報 ポリエチレンテレフタレートおよびその共重合物

. 桜田 一郎・梶 慶 輔・中前勝彦・和田野 晋

第6報 ナイロン 6 (α 型) 桜田 一郎・梶 慶 輔・中前勝彦

[119] 高分子溶液の機械的変性に関する研究

第17報 コポリ (L-glu, L-ala) 水溶液の機械的変性 近藤 慶之・早川 忠男・呉 祐 吉

[120] ポリエチレンテレフタレート球晶の変形 吉岡直範・佐藤 宏

〔化 学〕

[121] 2-置換-46,-ジアミノ-s-トリアジンとその二三のメチロール化合物の解離定数・田代 辰夫・安田 誠

[122~124] イオン橋かけポリスチレンの研究

第1報 エマルジョン中でのイオン橋かけ 井手文雄・児玉恒雄・長谷川 章

第2報 ポリマー構造と樹脂特性との関係 井手文雄・児玉恒雄・長谷川 章・山本 修

第3報 懸濁重合法を用いたイオン橋かけ反応

. 井手文雄・児玉恒雄・長谷川 章・山本 修・森藤和彦

[125] 無水マレイン酸のコポリマー

第13報 無水マレイン酸基とアンモニアの反応 野間 夫之・内海 弘・丹羽政三

[126] クレーによるメタクリル酸メチルの重合 松本恒隆・有原正彦

高分子学会論文集“高分子化学”総目次(第26巻・第285~296号・1969)

著者名索引(研究論文集“高分子化学”第26巻・第285~296号・1969)