

폴리비닐알콜에 감광성기를 도입한 수용성 감광성 고분자의 합성 및 감광특성¹

박 이 순[†] · 한 윤 수

경북대학교 고분자공학과

(1995년 7월 17일 접수)

Synthesis and Photochemical Properties of Water Soluble Photosensitive Polymer Based on Poly(vinyl alcohol)

Lee-Soon Park[†] and Yoon-Soo Han

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 17, 1995)

요 약 : 광 이량화 특성을 나타내는 1-methyl-4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl] pridium methosulfate (SbQ 염) 와 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl) ethenyl] pridium methosulfate (SbQ-A 염)를 dimethyl sulfate, terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal) 및 4-picoline을 이용하여 합성하였다. 합성된 SbQ 및 SbQ-A 염은 FT-IR, ¹H-NMR, 자외 흡광 분광기를 이용하여 구조확인을 하였으며 자체의 감광특성을 조사하였다. 수용액에서 산촉매를 사용하여 SbQ 혹은 SbQ-A 염을 PVA 측쇄에 도입하여 PVA-SbQ를 합성하였으며 광가교 특성을 조사하였다. PVA-SbQ의 합성에 있어서 반응물로 사용된 SbQ-A 염의 함량과 PVA내 도입량 사이의 관계는 도입량 증가에 따른 반응계의 점도증가에 의해 2.09 mol% 이상부터는 비선형성을 나타내었다. 또 자외선 흡수 분광법으로써 합성된 PVA-SbQ내의 SbQ 도입량을 정량하였다.

Abstract : Photosensitive compounds, 1-methyl-4-[2-(4-formylphenyl) ethenyl] pridium methosulfate (SbQ salt) and 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl) ethenyl] pridium methosulfate (SbQ-A salt), were synthesized from dimethyl sulfate, terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal) and 4-picoline. The structure of SbQ and SbQ-A salt were confirmed by FT-IR, ¹H-NMR and GC-mass spectrometer. SbQ or SbQ-A salts were reacted with poly (vinyl alcohol), (PVA) in aqueous solution with acid catalyst to give photosensitive PVA-SbQ. The photocrosslinking reaction of PVA-SbQ was also studied with UV absorption spectrophotometer. As more SbQ-A was added in the reaction mixture, non-linearity between the amount of bound SbQ group and added SbQ-A salt was observed above 2.09 mol% SbQ group in PVA-SbQ due to viscosity build-up in the medium.

Keywords : stilbazolium compounds, PVA-SbQ, photodimerization, synthesis of photosensitive polymer.

서 론

인쇄용 제판, LCD와 같은 표시소자의 재료, 반도체 공정 등에 감광성 고분자가 효과적으로 사용되고 있다.²⁻⁵ 감광성 고분자는 응용 분야에 따라 크게 유성 및 수용성으로 나눌 수 있으며 수용성 감광성 고분자는 poly (vinyl alcohol), (PVA) 계가 많이 사용되고 있다. 1980년대 초 Ichimura 등은 PVA에 stilbazolium기를 도입한 PVA-SbQ 수용성 감광성 고분자의 합성 및 감광특성에 대하여 보고한 바 있다.⁶⁻¹⁰ 이러한 PVA-SbQ는 negative photoresist로서 기존의 수용성 감광성 수지보다 감광특성이 좋고 온도 변화에 따라 감도가 거의 영향을 받지 않으며,⁷ 장기 보존성이 우수하다.¹¹ 따라서 기존의 수용성 고분자가 이용되어 온 스크린 인쇄판의 제조,¹² 칼라 수상관의 제조,¹³ 호소의 고정화¹⁴ 등에 응용이 보고되었다. 그러나 Ichimura 등에 의해 보고된 stilbazolium 염 합성법에서는 2관능성인 terephthalaldehyde (TA)를 사용하므로 원하는 SbQ 이외에 양쪽 알데히드기에 축합이 일어난 1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzene(이합체)이 생성되며 이러한 부반응을 최소화하기 위해 과량의 TA를 사용해야 하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완한 새로운 구조의 감광성기를 합성하였으며 그 광반응을 조사하였다. 또 새로운 구조의 stilbazolium 염을 PVA와 반응시켜 PVA-SbQ와 동일한 구조를 갖는 수용성 감광성 고분자를 합성하는 반응 조건 및 PVA-SbQ의 광반응에 대해서 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 4-Picoline, dimethylsulfate (DMS), terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal) (TDA), piperidine, acetic anhydride, sodium hydroxide, 초산, 에틸아세테이트, 인산 85 wt% 및 PVA (MW=77,000-79,000 DS=

88%)은 Aldrich 화학회사의 시약을 정제 없이 그대로 사용하였으며, iso-propyl alcohol, 메탄올, 아세톤 등의 용매도 일급 시약을 그대로 사용하였다.

SbQ, SbQ-A 감광성기 및 PVA-SbQ의 합성.

1-Methyl-4-[2-(4-formylphenyl) ethenyl]Pridinium Methosulfate (SbQ 염)의 합성 : 4-Picoline 9.31 g과 TDA 20.83 g을 초산 6.00 g과 acetic anhydride 12.25 g의 혼합용매에 녹인 후 8시간 가열 환류하면서 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 과량의 증류수에 부어 반응 생성물을 침전시키고 10 wt%의 NaOH 수용액으로 혼합물을 중화시켰다. 이 혼합물을 여과한 다음 차가운 iso-propyl alcohol과 증류수 1:1 혼합 용매로 수회 세척하고, 건조한 후 메탄올로 재결정하여 4-[2-(4-formylphenyl) ethenyl] pyridine (SbQ)와 4-[2-(4-diethylacetylphenyl) ethenyl] pyridine (SbQ-A)의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물 2.5 g을 115 mL의 증류수에 분산시킨 후 85 wt%의 인산 0.94 g을 가하고 1시간 가열 환류하면서 교반시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시키고 10 wt%의 NaOH 수용액으로 중화시켜 SbQ를 석출시켰다. 이것을 여과한 후 증류수로 수회 세척하고 건조시켜 SbQ를 얻었다. SbQ 2 g을 에틸아세테이트 8 mL에 가하여 녹이고 1.21 g의 DMS를 가한 다음 5 mL의 에틸아세테이트를 추가하고 온도를 40℃로 승온하여 1시간 교반후 여과, 건조하여 옅은 황색의 SbQ 염을 합성하였다. 이상의 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

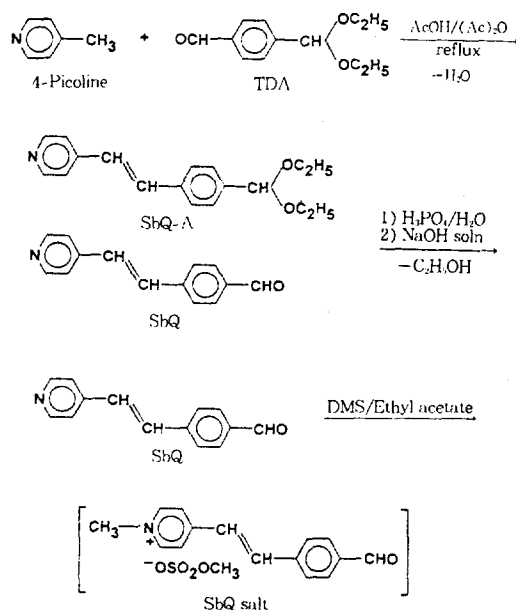
1-Methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl)ethenyl]Pridinium Methosulfate (SbQ-A 염)의 합성 : 메탄올 9.53 g과 4-picoline 4.47 g을 200 mL의 삼구 플라스크에 가하고 빙수로 냉각시켰다. 이 용액에 DMS 6.06 g을 서서히 가하여 염생성 반응을 시킨다음 빙수를 제거하고 1시간 동안 교반하였다. 이 용액에 TDA 10.00 g과 촉매로서 piperidine 0.55 g을 가한 후 9시간 가열 환류하였다. 반응이 끝난 후 용매인 메탄올을 회전증발기로 제거시키

고, 아세톤으로 수회 세척한 후 여과, 건조하여 SbQ-A 염을 합성하였다(Scheme 2).

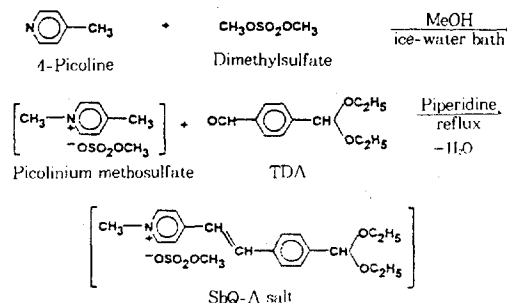
PVA-SbQ의 합성 : PVA 20 g을 243 g의 증류수에 녹인 용액에 SbQ-A 염 3.34 g(혹은 SbQ 염 2.74 g)을 가한 후 85 wt%의 인산 0.94 g을 가하고 암실에서 40시간 동안 반응시켰다(Scheme 3). 반응후 pH-meter를 사용하여 5 wt% NaOH 수용액으로 반응물을 중화시켜 반응을 정지시켰다.

PVA-SbQ의 분석용으로는 반응 완료액을 과량의 아세톤에 부어 PVA-SbQ를 석출시킨 후 Soxhlet 추출 장치를 이용하여 메탄올로 24시간 이상 추출하고 건조한 후 사용하였다. 또 PVA의 양을 고정하고 SbQ-A 염을 일정량씩 증가시키면서 반응하여 PVA의 -OH mol수 대비 SbQ의 도입량이 증가된 PVA-SbQ를 합성하였다.

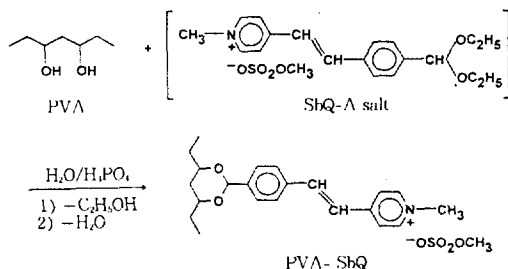
분석 및 기기. Finnigan사의 model MTA-95Q GC-mass 분석기를 사용하고 electron energy 70 eV, 0.8 mA, DIP온도는 50~250℃에서, 50~700 amu 범위를 scan하여 SbQ와 SbQ-A 혼합물 각각의 질량을 분석하였다. 합성된 SbQ의 원소 분석은 Carlo Elba model 1106을 사용하여 시료 중의 C, H, N의 함량 %를 구하였다. Stilbazolium 염류(SbQ 염, SbQ-A 염)의 합성을 확인하기 위하여 ¹H-NMR (300 MHz Bruker AM 300)을 사용하였으며 용매는 D₂O, 내부 표준시료는 TMS를 사용하였다. SbQ 염 및 SbQ-A 염의 적외선 스펙트럼은 KBr 펠렛법으로 Midac FT-IR 분광 광도계를 사용하여 2 cm⁻¹ resolution으로 구하였으며 PVA-SbQ는 필름으로 제조하여 분석하였다. 합성된 SbQ 염 및 SbQ-A 염의 열분석은 DSC (DuPont TA 2000)을 사용하였으며, 시료 3.5 mg을 20℃/min 속도로 승온하여 T_m을 측정하였다. T_m은 흡열 피이크의 최대점으로 하였다. 수용액 상태의 SbQ 염, SbQ-A 염, PVA-SbQ의 최대 흡수 피이크(λ_{max}) 및 UV 노광량에 따른 흡수 피이크의 변화를 조사하기 위하여 Shimadzu UV-2100을 이용하였다. 이때 사용된 UV 노광기의 lamp는 고압 수은 lamp를 사용하였고 광원에서



Scheme 1. Synthesis of SbQ salt.



Scheme 2. Synthesis of SbQ-A salt.



Scheme 3. Synthesis of PVA-SbQ utilizing SbQ-A salt.

60 cm 떨어진 위치에서 노광시켰으며, 312 nm의 파장에 해당하는 에너지가 4.2 mW/cm²인 ORC polymer printer를 사용하였다.

결과 및 고찰

선택성이 향상된 SbQ-A 염의 합성 및 확인. 감광성 수용성 고분자 PVA-SbQ의 합성은 크게 감광성기인 1-methyl-4-[2-(4-formylphenyl) ethenyl] pridium methosulfate (SbQ 염)의 합성 및 SbQ 염을 인산 촉매 존재하에서 PVA 수용액과 반응시켜 acetal linkage로 결합된 PVA-SbQ를 합성하는 단계로 나눌 수 있다. 여기에서 감광성기인 SbQ 염의 합성이 전체 합성 및 분리 과정에 중요한 인자로 작용한다. Ichimura 등에 의해 보고된 SbQ 염의 합성법⁶에 의하면 difunctional인 TA를 쓰므로서 원하는 SbQ 이외에 양쪽 알데히드기에 축합이 일어난 1,4-bis[2-(4-pyridyl) ethenyl]benzene (이합체)이 생성되게 되며 이를 분리하여야 한다. 이 방법에서 TA를 과량으로 사용할 경우 원하지 않는 이합체의 생성을 줄일 수 있으나, 미반응 TA의 분리 정제도 HCl 수용액을 사용하여 TA를 결정화 한 다음 여과하여 분리해 내고 또 다시 중화시켜야 하는 번거로운 과정이 따른다. 따라서 TA의 한 쪽이 diethyl acetal로 보호된 TDA를 이용하여 SbQ 감광성기를 합성하는 방법에 대해 조사하였다. 첫번째 방법으로는 Scheme 1에서 보듯이 4-picoline과 TDA의 축합 반응을 먼저 할 경우 SbQ 및 SbQ-A가 생성되었다. 이 혼합물을 인산 촉매하에서 보호기를 제거하고 DMS로 4급화하여 SbQ염을 합성하였다.

SbQ와 SbQ-A 혼합물의 GC 분석으로부터 이성분 혼합물임을 확인할 수 있었으며 이들 각각의 mass spectra로부터 각각의 molecular ion 피크 $m/z=209$ 및 283 을 확인하였고 각각 SbQ와 SbQ-A의 계산치 (각각 209.25 g/mol, 283.25 g/mol)와 일치함을 알 수 있었다. 이로부터 4-picoline과 TDA의 축합 반응에서 SbQ와 SbQ-A의

혼합물이 생성됨을 알 수 있으며, 일부 아세탈기가 알데히드로 전환된 것은 반응계 내의 산촉매와 축합 반응에 의해 생성된 수분의 존재에 의한 것이라 생각된다. Scheme 1의 방법에 따라 SbQ와 SbQ-A 혼합물에 인산을 가하고 1시간 가열 환류하여 SbQ를 제조한 후 원소분석을 한 결과, SbQ 구조의 계산치(C : 6.69%, H : 80.36%, N : 5.30%)와 분석치(C : 7.31%, H : 81.54%, N : 5.38%)가 실험오차 범위내에서 잘 일치함으로부터 SbQ-A가 용이하게 SbQ로 변화됨을 확인할 수 있었다. Fig. 1의 (a)는 SbQ의 IR spectrum으로서 -CH=CH- 이중결합 신축운동에 의한 흡수띠가 1,589 cm⁻¹, 알데히드의 -CO- 신축운동에 의한 흡수띠가 1,689 cm⁻¹에서 나타나 있는 것으로부터 아세탈기가 산촉매와 수분의 존재에 의해 완전히 알데히드로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 1의 (b)는 SbQ를 DMS와 염생성 반응을 진행시켜 SbQ 염을 제조한 후의 IR spectrum으

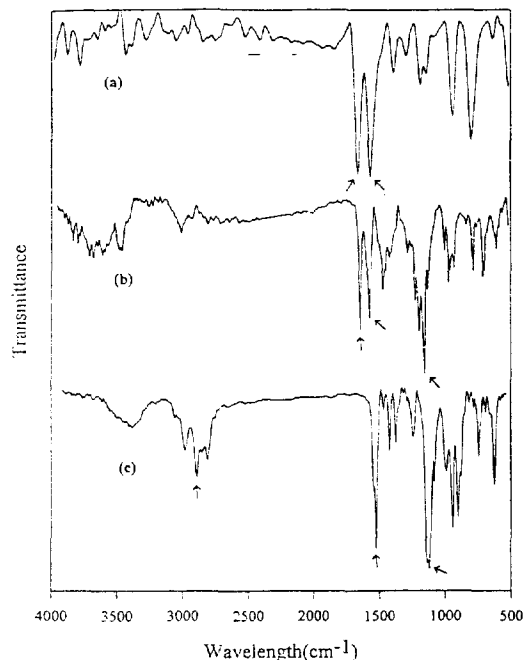


Fig. 1. IR spectra of (a) SbQ, (b) SbQ salt, and (c) SbQ-A salt.

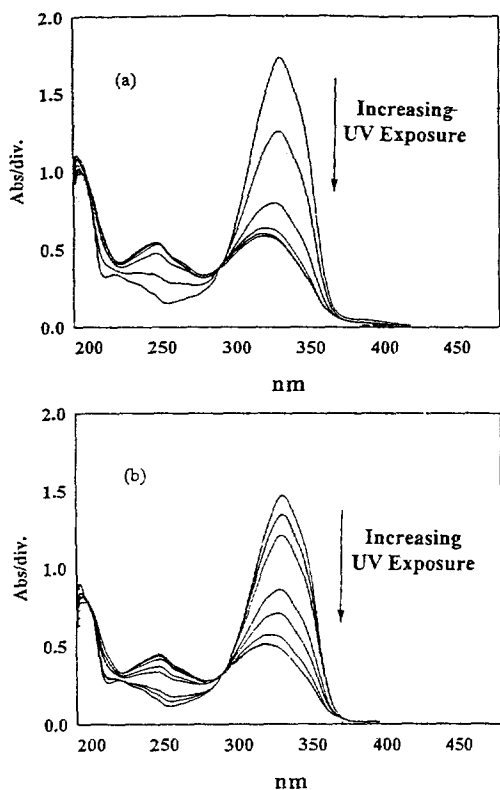


Fig. 2. UV-visible spectral change of (a) SbQ salt and (b) SbQ-A salt in aqueous solutions exposed to UV light.

로서 술폰기의 $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 신축운동에 의한 흡수띠가 $1,228\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나 있다. 이상의 분석결과 및 NMR 분석으로 부터 SbQ 염의 합성을 확인할 수 있었다.

이와같이 제조된 SbQ 염은 DSC 열분석에 의해 T_m 이 235°C 로 나타났으며, 자외선 흡수 분광기로 부터 $\lambda_{\text{max}}=340\text{ nm}$ 임을 알 수 있었다. Fig. 2의 (a)는 SbQ 염 수용액이 UV에 노출 되었을 때 노출시간(위로부터 노광전, 2, 3, 5, 7, 14초 노광 후)에 따라 $\lambda=340\text{ nm}$ 에서 흡수가 감소되는 것으로 보아 SbQ의 이중결합을 끼리의 광 이량화 반응⁷이 진행됨을 확인할 수 있었다.

두번째 방법으로는 Scheme 2에 나타낸 것과 같이 4-picoline을 DMS로 먼저 4급화 한 다음

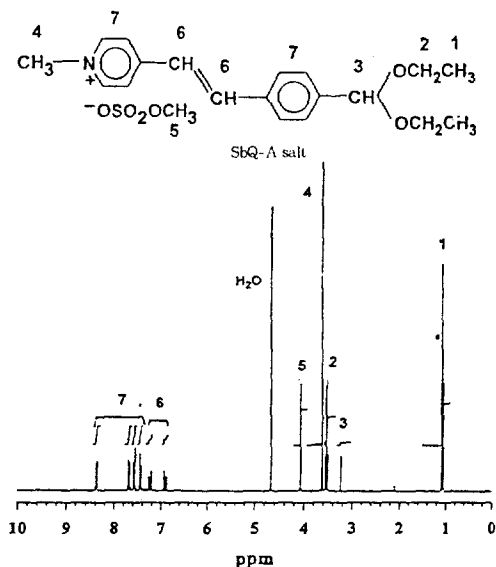


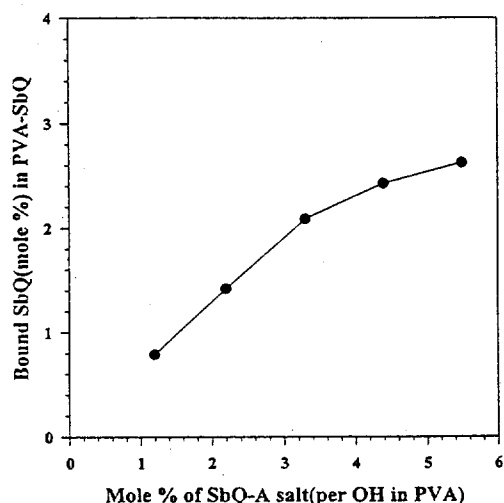
Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of SbQ-A salt.

TDA와 축합시키는 경로를 택하였으며 새로운 구조의 1-methyl-4-[2-(4-diethyl acetylphenyl) ethenyl] pyridinium methosulfate (SbQ-A salt)를 얻었다. Fig. 1의 (c)는 SbQ-A 염의 IR spectrum으로서 아세트알기의 $-\text{OCH}_2-$ 신축운동에 의한 흡수띠가 $2,900\text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이중결합 신축운동에 의한 흡수띠가 $1,589\text{ cm}^{-1}$, 술폰기의 $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 신축운동에 의한 흡수띠가 $1,228\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나 있는 것과 Fig. 3의 SbQ-A 염의 ^1H -NMR 분석 결과로부터 SbQ-A 염의 합성을 확인할 수 있었다. Fig. 2의 (b)는 SbQ-A 염의 자외 흡광 분광기 분석 및 그 광반응에 따른 흡광도 변화(위로부터 노광전, 1, 1.7, 2.2, 2.7, 3.5, 5.5초 노광후)로서 노광시간에 따른 흡광도의 감소율이 SbQ 염과 비슷하게 나타났다. DSC 열분석에 의한 SbQ-A 염의 T_m 은 163°C 로서 SbQ 염보다 낮게 나타났다.

이상의 몇가지 stilbazolium 염 제조방법 중에서 4-picoline과 DMS를 먼저 반응시킨 다음 TDA와의 축합반응을 piperidine을 촉매로 사용하여 새로운 구조의 SbQ-A 염을 합성하는 방법이 가장 간단하고 부반응에 의한 이합체의 생성을 최소화 할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Synthetic Condition of PVA-SbQ and Bound SbQ Content

Rxn No.	Reactant			Mole % of Bound SbQ in PVA-SbQ
	PVA soln. (7.6wt%)	SbQ-A salt (10^{-3} mol)	H ₃ PO ₄ (g)	
1	263g	4.40	0.94	0.79
2	263g	8.16	0.94	1.42
3	263g	12.38	0.94	2.09
4	263g	16.68	0.94	2.43
5	263g	21.05	0.94	2.63

**Fig. 4.** Change of bound SbQ in PVA-SbQ with SbQ-A salt mole % in the reaction mixture.

SbQ-A를 이용한 PVA-SbQ의 합성 및 감광특성. Ichimura 등은 SbQ 염과 PVA를 산촉매하에서 아세탈화 시켜 PVA-SbQ를 합성하였다.⁵ 여기에서는 Scheme 3에 보듯이 diethyl acetal로 보호된 SbQ-A 염을 일단계로 바로 PVA와 반응시키는 방법을 택하였다. 이는 diacetal 부분이 산촉매 및 수분의 존재에 의해 쉽게 알데히드로 전환되고 이것이 다시 산촉매에 의해 PVA의 수산기와 반응하기 때문이다.

이러한 방법에 의해 합성된 PVA-SbQ의 IR spectrum으로부터 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이중결합 신축운동에 의한 흡수 피이크가 $1,589\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며 이를 UV에 노광시킨 후에는 이중결합에 의한 흡

수 피이크가 사라지는 것으로 부터 SbQ-A를 이용한 PVA-SbQ의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 PVA-SbQ 수용액의 자외 흡광 분광기 분석결과 UV 노출시간에 따라 이중결합에 의한 흡수 피이크가 340 nm 에서 사라짐을 확인할 수 있었으며 SbQ 및 SbQ-A와 비슷한 경향을 보여주었다.

SbQ 도입량이 다른 PVA-SbQ의 합성 및 도입량의 결정. 앞 절에서 새로운 구조의 SbQ-A 염을 이용한 일단계 반응에 의한 PVA-SbQ의 합성이 가능함을 알았다. PVA-SbQ의 감광특성은 도입된 SbQ 감광성기의 함량에 의존하므로 PVA-SbQ 합성반응에 있어서 이를 제어하기 위한 반응 조건에 대해 조사하였다. Table 1에 PVA와 H₃PO₄의 양을 고정하고 SbQ-A를 변화시켰을 때 합성된 PVA-SbQ내 SbQ 도입량을 나타내었다.

PVA내에 도입된 SbQ 염의 함량은 자외 흡광 분광기를 이용하여 검정선을 확립하고 각 PVA-SbQ 수용액의 흡광도를 조사함으로써 가능하였다.

정량화 과정을 요약해 보면;

- 1) 검정선에 의한 SbQ 농도와 흡광도와의 관계식 : $[\text{Conc}] = 2.6057 \times 10^{-5} \times [\text{Abs}] = C[\text{Abs}]$
- 2) 분석대상 PVA-SbQ 수용액의 농도 : A
- 3) A 농도에서의 흡광도 : B
- 4) A 농도의 PVA-SbQ 수용액에서 SbQ만의 농도 : BC
- 5) 1 mol/l의 PVA-SbQ에 결합된 SbQ의 농도 : $L = BC/A$
- 6) 1 mol/l의 PVA에 포함된 vinyl alcohol unit의 농도 : M
- 7) 1 mol/l의 PVA-SbQ에 포함된 vinyl alcohol unit의 농도 : $M' = M - 2L$
- 8) 1 mol/l의 PVA에 포함된 vinyl acetate unit의 농도 : N 일때 SbQ의 함량을 구하는 식은 (2)와 같다.

$$\text{SbQ content (\%)} = 100L / (L + M' + N) \quad (1)$$

$$\text{SbQ content (\%)} = 100BC / (AM + AN - BC) \quad (2)$$

PVA의 분자량이 77,000~79,000이고 DS=88 %인 경우에 M, N은 각각 1,399 및 191이 되고 검정선의 확립(C)과 PVA-SbQ의 농도(A) 및 이 농도에서의 흡광도(B)를 측정하므로써 SbQ의 도입량을 위식에 의해 계산이 가능하다.

PVA와의 반응에 사용된 SbQ-A 염의 몰%에 따른 PVA내에 도입된 SbQ의 함량 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 반응물로 사용된 SbQ-A 염의 몰%가 3.3 mol% 이상일 때는 SbQ의 도입량이 선형성에서 벗어남을 볼 수 있으며, 이러한 이유는 SbQ-A 염의 염 부분을 제외하고는 친유성이 강하여 PVA 내에 도입된 SbQ들끼리 미셀을 형성하여 PVA-SbQ의 물에 대한 용해도를 감소시켜 반응계내의 점도상승에 기인한 결과라고 생각된다. 이러한 점도상승은 반응물의 유동성을 감소시켜 반응성 저하를 초래한다고 생각된다. 실제 5.5 mol%의 SbQ-A 염을 사용하여 PVA와 반응시켰을 때는 반응진행 8시간 경과후 PVA-SbQ의 침전현상이 관찰되었다.

결 론

1. Terephthaldehyde, 4-picoline 및 dimethyl-sulfate로부터 합성되는 1-methyl-4-[2-(4-formyl-phenyl) ethenyl] pridinium methosulfate(SbQ 염)에 있어서 이합체의 생성을 피할 수 있는 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl) ethenyl] pridinium methosulfate (SbQ-A 염)의 합성 및 구조확인을 하였다.

2. 수용액상에서 SbQ 및 SbQ-A 염의 UV 광에 의한 광이량화 반응성이 유사함을 확인하였다.

3. SbQ-A 염과 PVA를 반응시켜 감광성 수용

성 고분자 PVA-SbQ를 합성할 수 있었으며 SbQ 염과 PVA와 반응에 의한 반응경로와 장단점을 비교하였다. 또 SbQ-A를 이용한 PVA-SbQ의 합성에 있어서 SbQ-A 염의 도입량이 비선형적임을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 '94 센서기술연구소 및 오리온전기(주)의 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Patent is pending on part of this paper (a) 특허출원 95-5821, (b) 특허출원 95-5822.
2. A. Reiser, "Photoreactive Polymers; The Science and Technology of Resists", A Wiley-Interscience Publication, New York, 1989.
3. 永松元太郎, 乾 英夫, 感光性高分子, 講談社サイエンスティフィク, 1977.
4. 米澤 輝彦, PS版概論, 印刷學會出版部, 1993.
5. W. S. DeForest, "Photoresist; Materials and Process", Kingsport Press, 1975.
6. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 613 (1982).
7. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1419 (1982).
8. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1411 (1982).
9. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2817 (1984).
10. 特許出願公開, 昭 55-24126.
11. 木村正輝, PVA-SbQ 光架橋樹脂の應用; 技術資料, p.16, 東洋合成工業株式會社, 昭和 62年.
12. 特許出願公開, 昭 55-62446.
13. 特許出願公開, 平 2-148536.
14. K. Ichimura, U.S. Patent 4, 269, 941 (1981).