

機能性フェノール樹脂の開発と用途

Development and Applications of Functional Phenolic Resins

竹村 一也 TAKEMURA Kazuya JFE ケミカル ケミカル研究所 精密化学品開発センター 次長
中尾 浩章 NAKAO Hiroaki JFE ケミカル 精密化学品部 事業化推進室 参事

要旨

JFE ケミカルが製品化している3種類の機能性フェノール樹脂（トリスフェノールメタン樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ベンゾオキサジン）と2種類の開発品について、自動車材料や電子材料の観点から、耐熱性、誘電特性、透明性、タイヤ用ゴムに対する相溶性を従来のフェノール樹脂と比較した。トリスフェノールメタン樹脂はガラス転移温度が従来樹脂より35℃高く、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は誘電率、誘電正接が従来樹脂より20%低減し、ベンゾオキサジンは従来樹脂より熱分解温度が54℃高く、誘電正接は1/5に低減した。また、2種類の開発品は、透明性やタイヤの素材の天然ゴムに対する相溶性が従来樹脂より優れていた。当社の機能性フェノール樹脂は、これらの特徴から、高耐熱が必要なEVおよびハイブリッド自動車の電力変換素子の封止材料、エンジンコントロールユニットの回路基板用材料、低誘電特性が必要な5Gスマートフォンや携帯電話基地局の通信機器の回路基板用材料、ゴムとの相溶性が必要な自動車タイヤの補強用添加材、耐熱性に優れた自動車内外装材向け炭素繊維複合材のバインダー、などの用途に好適な材料である。

Abstract:

Regarding three types of functional phenolic resins (Trisphenolmethane resin, Dicyclopentadiene type phenolic resin, Benzoxazine) commercialized by JFE Chemical and two types of developed products, heat resistance, dielectric properties, transparency, and the compatibility of rubber for tires were compared with the conventional phenol resin. The glass transition temperature of Trisphenolmethane resin is 35°C higher than that of conventional resin, the dielectric constant and dielectric loss tangent of dicyclopentadiene type phenol resin are 20% lower than that of conventional resin, and thermal decomposition temperature of Benzoxazine is 54°C higher than that of conventional resin and the dielectric loss tangent of Benzoxazine is 1/5 of that of conventional resin. In addition, the developed products have excellent transparency and compatibility with rubber, which is a material for tires. These functional phenolic resins are useful for a sealing material for power device of EVs and hybrid vehicles that require high heat resistance, a circuit board material for engine control units, an additive for reinforcing automobile tires, and a material for circuit boards of 5G smartphones and communication devices of mobile phone base stations that requires low dielectric properties.

1. はじめに

フェノール樹脂は、世界最初の人工合成樹脂で、一般にフェノールとホルムアルデヒドを縮重合して製造されている。酸触媒で合成されるノボラックと、アルカリ触媒で合成されるレゾールがあり、エポキシ樹脂やアミン系硬化剤と反応させた硬化物は良好な電気特性と高い耐熱性を有し、現在も、電気機器の筐体、機械部品、回路基板の樹脂、半導体封止材、鋳物砂のバインダー、タイヤ補強用樹脂、接着剤、エポキシ樹脂原料などの幅広い用途に使用されている。

一方で近年、自動車や電子機器の分野で、従来のフェノール樹脂では満足できない様々な特性を要求されるように

なってきた。例えば、EVやハイブリッド自動車の電力変換素子（パワー半導体）の封止樹脂では、次世代素子の200℃以上の高温動作に耐えられる高耐熱性、自動車のエンジンコントロールユニットの回路基板用樹脂では、高温環境下で長期間劣化しない耐熱劣化特性、自動車タイヤの補強に用いるフェノール樹脂では、ゴムに対する相溶性や燃費の改善、などが求められる。また、自動車分野以外でも、電子機器の分野において、5Gスマートフォンや携帯電話基地局のサーバーなどの高速・大容量通信機器では、伝送損失や信号遅延を少なくするため、回路基板用樹脂や半導体封止樹脂には低誘電特性が必要である。

JFEケミカルは、コールタールに含まれるフェノールの有効活用と、近年求められている高度な要求特性を達成するため、従来のフェノール樹脂とは分子構造が異なる機能性

2020年9月30日受付

フェノール樹脂の製品化を進めている。これまでに製品化した機能性フェノール樹脂は、トリスフェノールメタン樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ベンゾオキサジンの3種類であり、更に、ジシクロペンタジエン型の派生製品として、2種類の特殊フェノール樹脂を開発した。これらは、近年の高度な要求特性を満足できる可能性を持つ材料である。

本報は、前記した3種類の機能性フェノール樹脂と2種類の開発品について、硬化物の物性を従来のフェノール樹脂と比較し、これらの機能性フェノール樹脂のEV、ハイブリッド自動車および電子機器の分野で有望な用途について紹介する。

2. JFE ケミカルの機能性フェノール樹脂の特性と用途

2.1 トリスフェノールメタン樹脂

トリスフェノールメタン樹脂は、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒド類を酸触媒で縮合して得られる機能性フェノール樹脂である¹⁾。分子構造は、従来のノボラック型フェノール樹脂(図1)のメチレン水素の一つがヒドロキシフェニル基で置換された構造(図2)で、水酸基濃度は従来のフェノール樹脂と大きく変わらないが、かさ高いヒドロキシフェニル基の増加によって、ノボラック型フェノール樹脂より分子の熱運動が起こりにくく、耐熱性が向上する。

表1は、トリスフェノールメタン樹脂とノボラック型フェノール樹脂を汎用エポキシ樹脂(オルトクレゾールノボラック型)の硬化剤に用いて、加熱硬化した硬化物のガラス転移温度を比較した。トリスフェノールメタン樹脂の硬化物は、ガラス転移温度が195℃で、従来のノボラック型フェノール

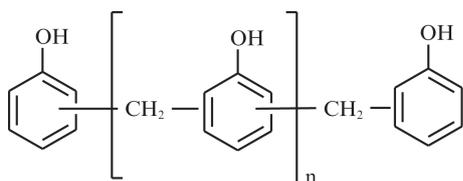


図1 ノボラック型フェノール樹脂
Fig. 1 Novolac type phenolic resin

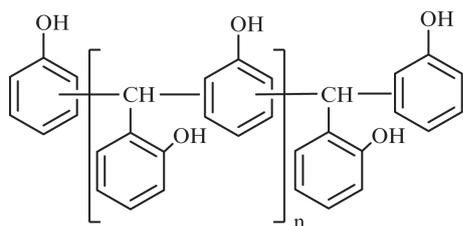


図2 トリスフェノールメタン樹脂
Fig. 2 Trisphenol methane resin

樹脂の硬化物の160℃より35℃向上した。ガラス転移温度の向上により、高温で部材の変形、膨張、劣化が抑制され、高温環境の使用における耐久性、信頼性が改善する。

EVやハイブリッド自動車におけるトリスフェノールメタン樹脂の用途の一つとして、電力変換素子(パワーデバイス)の封止材料があげられる。EVやハイブリッド自動車では、電力の周波数変換、直流・交流変換、電圧変換は、電力変換素子によって行われ、その変換効率向上は、自動車の省エネ化に重要である。現在の電力変換素子にはシリコン素子が多く用いられているが、大電流化が進んだことから変換効率は上限に近づいており、今後、次世代の高効率電力変換素子であるSiC(シリコンカーバイド)素子に変わる見込みである²⁾。SiC素子は動作温度200℃以上で効率的に動作することから、素子の封止樹脂は、耐熱性の高い樹脂が必要になっている³⁾。

トリスフェノールメタン樹脂は、高耐熱エポキシ樹脂などの硬化剤に用いることで、SiC系電力変換素子の封止材料に求められる200℃以上のガラス転移温度を達成可能な材料の一つと考えられる。また、高温の自動車エンジンルームに積載されるエンジンコントロールユニットの回路基板材料にも有用で、ガラス転移温度の向上により、従来樹脂より高温、長期使用における耐久性や強度の安定性向上が期待できる。

当社は、サリチルアルデヒドとフェノールを原料とするトリスフェノールメタン樹脂(S-TPMシリーズ)を製品化しており、軟化点が異なる3グレード(軟化点103℃、113℃、130℃)の製品の提供が可能である。

2.2 ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂

5Gスマートフォンや、携帯電話基地局などの通信機器の回路は、高速で大容量のデータ処理を行う必要から、回路信号に高周波電流が用いられる。高周波電流は、高容量の情報処理に有利な反面、伝送損失や信号遅延が起こりやすいことから、これを抑制するため、回路基板などの周辺樹脂部材に、低誘電率、低誘電正接の材料を使用する必要がある⁴⁾。

当社は、このニーズに対応するため、従来のフェノール樹

表1 オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化剤に用いたときのガラス転移温度

Table 1 Glass transition temperature of cured product of ortho-cresol novolac epoxy resin and phenolic

Epoxy resin	Ortho-cresol novolac epoxy resin	
Epoxy equivalent (g/eq)	223	
Phenolic resin (hardener)	Novolac epoxy resin	Trisphenol methane
Hydroxy group equivalent (g/eq)	101	100
Glass transition temp. of cured product (°C)	160	195

脂に比べて、低誘電率、低誘電正接の特性を持つジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を製品化した。

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の化学構造は、**図3**に示すフェノールとジシクロペンタジエンの交互重合体⁵⁾、重合度はおよそ7以下である。

フェノールとホルムアルデヒドで合成される従来のノボラック型フェノール樹脂 (**図1**) は、フェノールとフェノールが炭素数1のメチレン基で結合され、電気的偏りが大きいフェノール性水酸基の濃度が高い。そのため、樹脂極性が高いことから誘電率、誘電正接が高く、高周波電流の回路基板材への適用は限られている。

一方、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂 (**図3**) は、フェノールとフェノールが、炭素数10のジシクロペンタジエン基によって結合され、従来のフェノール樹脂との比較で水酸基濃度がおよそ45%低く極性が低いことから、硬化物は低誘電率、低誘電正接の特徴を示す。ジシクロペンタジエン型をエポキシ樹脂の硬化剤に用い、加熱硬化した硬化物は、一般的なノボラック型フェノール樹脂に比べ、比誘電率、誘電正接が、およそ20%低減した (**表2**)。また、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を原料とするエポキシ樹脂も、低い誘電特性と優れた耐熱性を示すことが知られている⁶⁾。

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、分子量が高いほど誘電特性が低い硬化物が得られる。これは、分子量が高いと、末端のフェノール水酸基が少なくなるためと考えられる。また、ジシクロペンタジエン基は、剛直な環状分子

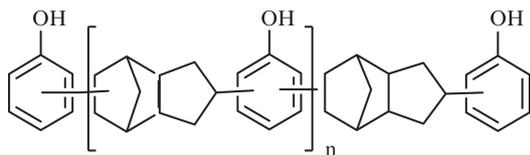


図3 ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂
Fig. 3 Dicyclopentadiene type phenolic resin

表2 エポキシ樹脂とフェノール樹脂系硬化剤を反応して得られる硬化物の特性

Table 2 Properties of cured products of epoxy resin and hardeners

Epoxy resin	Ortho-cresol novolac	
	Epoxy equivalent (g/eq)	223
Hardeners (phenolic resin)	Novolac	Dicyclopentadiene type
	Hydroxy group equivalent (% mol/g)	0.99
Hydroxy group equivalent (g/eq)	101	181
Relative permittivity (1 GHz)	3.43	2.80
Loss tangent (1 GHz)	0.034	0.026

で、分子の熱運動が起こりにくく、硬化物の耐熱性も高い。低極性のため、吸湿率も低いメリットがある。

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の製造は、ジシクロペンタジエンと等モル以上のフェノールを、酸触媒で縮合して行われる。製造プロセスは、三フッ化ホウ素フェノール錯体などの均一酸触媒を用いる方法⁷⁾と、フィルム状、または、ビーズ状のカチオン交換樹脂などの不均一系触媒を用いる方法⁸⁾が知られている。均一酸触媒を用いる方法は、反応終了後、反応液に溶けている触媒を除去するため、無機系吸着剤に触媒を吸着させて、吸着剤を濾過して触媒を除去する必要がある、濾過に長時間必要である。一方、不均一触媒を用いる方法は、流通式触媒槽にフィルム状もしくはビーズ状のカチオン交換樹脂を充填し、反応液を循環させることで、触媒吸着剤の濾過が不要になる。

2.3 ジシクロペンタジエン型パラクレゾール樹脂 (開発品)

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、赤褐色で硬化物も着色が顕著であり (**図4 (a)**)、透明性が必要な用途に用いることが難しい。しかし、フェノールの代わりにパラクレゾールを用い、ジシクロペンタジエンと交互重合したジシクロペンタジエン型パラクレゾール樹脂 (開発品) (**図5**) は、色調が薄く透明性が優れている⁹⁾。パラクレゾールは、フェノール性水酸基のパラ位にメチル基があり、芳香環のパラ位が直接酸化されにくく、着色酸化物 (ベンゾキノン類など) の生成が抑制されることから、透明性が向上すると考えられる。この樹脂は、脂環式エポキシ樹脂の硬化剤に用いると、透明性、低誘電特性、耐熱性に優れた硬化物が得られた (**図4 (b)**)。

ジシクロペンタジエン型パラクレゾール樹脂は、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の低誘電特性、低吸湿性を維持しながら透明性を向上できることから、発光ダイオード



(a) 脂環式エポキシ樹脂とジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の硬化物
(a) Cured product of alicyclic epoxy resin and dicyclopentadiene type phenolic resin
(Light transmittance = 34%)
(3.5 mm thickness)

(b) 脂環式エポキシ樹脂とジシクロペンタジエン型 p-クレゾール樹脂の硬化物
(b) Cured product of alicyclic epoxy resin and dicyclopentadiene p-cresol resin
(Light transmittance = 76%)
(3.5 mm thickness)

図4 硬化物の光線透過率

Fig. 4 Light transmittance of cured products

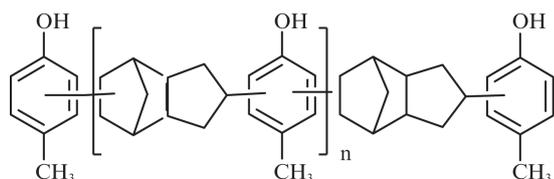


図5 ジシクロペンタジエン型パラクレゾール樹脂
Fig. 5 Dicyclopentadiene p-cresol resin

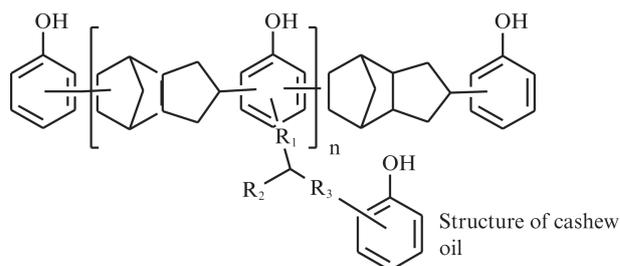


図7 カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の化学構造 (2)

Fig. 7 Chemical structure of cashew oil modified dicyclopentadiene type phenolic resin (2)

素子 (LED) などの透明封止材料や、光硬化性樹脂や感光性樹脂の原料などの用途に適用可能である。

2.4 カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂 (開発品)

自動車タイヤは、一部の部位に、剛性や強度を補強するため、フェノール樹脂が添加されている¹⁰⁾。しかし、タイヤの素材である天然ゴムや合成ゴムは、脂肪族の分子であり、芳香族のフェノール樹脂と相溶性が悪く、フェノール樹脂の添加効果を十分に生かすことが難しい場合があった。

当社は、自動車タイヤの補強用フェノール樹脂として、ゴムに対する相溶性が優れ、燃費の向上にも寄与する、カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を開発した。

カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、カシューオイルの分子内二重結合と、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の芳香環を、酸触媒下、求電子置換反応で化学結合させて合成した¹¹⁾。¹H-NMR スペクトルから推定されるカシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の化学構造を図6、図7に示す。

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の主骨格を形成するジシクロペンタジエン基は、分子量が大きい脂肪族基であり、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、同じ脂肪族のゴムに対する相溶性が、通常フェノール樹脂より高い。また、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を脂肪族のカシューオイルで変性すると、脂肪族の割合がさらに増

え、ゴムに対する相溶性が更に向上した。

加硫前の天然ゴムに、各フェノール樹脂を15%溶融混練し、混練物の凍結破断面のSEM観察を行い、分散しているフェノール樹脂の平均粒子径を計測した結果を表3に示す。フェノール樹脂の平均粒子径は、カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型<ジシクロペンタジエン型<ノボラック型フェノール樹脂であり、カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、天然ゴムに最も分散しやすく相溶性に優れることが確認された。

図8に、各種フェノール樹脂を15%配合した天然ゴム加硫硬化物の損失係数を示す。ここで、加硫硬化物は、未加硫の天然ゴムに各フェノール樹脂を15%配合し、これにカーボンブラック、硫黄、硬化触媒を添加し、2本ロールミルで溶融混練してシート状に圧延した後、真空プレスで、220℃

表3 天然ゴム中のフェノール樹脂の平均粒子径

Table 3 Mean particle size of phenolic resins in natural rubber

Phenolic resin	Average molecular weight of phenolic resin	Particle size of phenolic resin (μm)
Novolac	4 428	14.1
Dicyclopentadiene type	1 750	8.4
Cashew oil modified dicyclopentadiene type	3 159	6.8

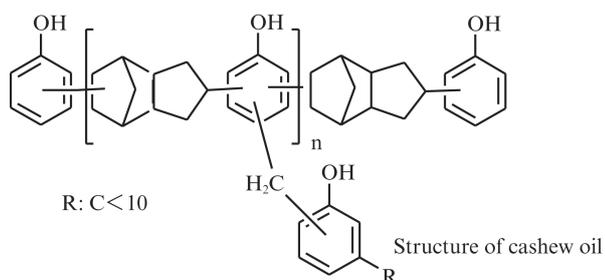


図6 カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の化学構造 (1)

Fig. 6 Chemical structure of cashew oil modified dicyclopentadiene type phenolic resin (1)

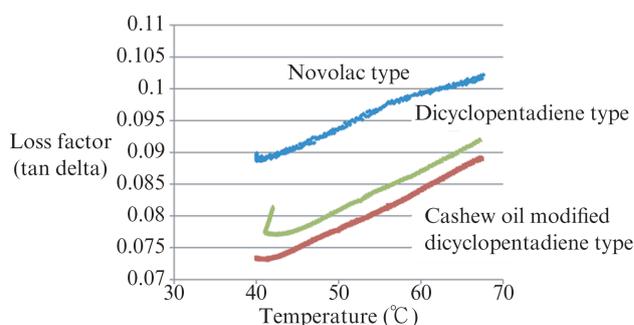


図8 15%フェノール樹脂含有天然ゴム加硫硬化物の損失係数

Fig. 8 Tan delta of vulcanized hardened product of natural rubber and 15% phenolic resins

で加熱硬化した。

40℃～65℃における加硫硬化物の損失係数は、配合したフェノール樹脂の種類が影響し、カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型<ジシクロペンタジエン型<ノボラック型フェノール樹脂であり、カシューオイル変性ジシクロペンタジエン型を配合したゴム硬化物が、最も低い損失係数を示した。

自動車の燃費は、タイヤの素材の損失係数に影響されることが知られている。燃費に関係するタイヤの転がり抵抗は、タイヤに伝わる動力の一部が、タイヤの変形エネルギーに使われて発熱に代わるために生じるもので、素材の動的粘弾性の損失係数(tanδ)が小さいほど、動力が発熱エネルギーに変わる割合が小さくなり、転がり抵抗が低減して燃費性能が向上する¹⁰⁾。当社のカシューオイル変性ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は、天然ゴムに混ざりやすく、さらにゴム配合物の損失係数も小さく、燃費向上に寄与できる自動車用タイヤの添加剤として好適なフェノール樹脂である。

2.2～2.4節では、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂とこれをベースにした開発品の特性や用途を紹介した。当社のジシクロペンタジエン型フェノール樹脂(J-DPPシリーズ)には、軟化点が異なる3グレード(J-DPP-85(軟化点85℃), J-DPP-95(軟化点95℃), J-DPP-115(軟化点115℃))があり、用途に応じ最適な製品を提供可能である。

2.5 ベンゾオキサジン

ベンゾオキサジンは、ベンゼン環とオキサジン環をもつ化合物の総称で、180℃以上に加熱すると、硬化剤や触媒を用いることなく自己硬化し、硬く高耐熱の硬化物(ベンゾオキサジン樹脂)に変化する¹²⁾。ベンゾオキサジン樹脂は、硬化剤や触媒を添加する必要がないため、純度が高く難燃性も優れている。ベンゾオキサジンは、厳密にはフェノール樹脂ではないが、硬化の過程でフェノール性水酸基を生じ、フェノール樹脂と同様エポキシ樹脂などに反応性を示すので本章で取り上げた。

従来から工業化されているベンゾオキサジンには、ビスフェノールAやビスフェノールFを骨格に持ち、アニリンとビスフェノール類とホルムアルデヒドから合成されるタイプがある。(図9)。しかし、酸化が起こりやすい脂肪族C-H結合を多く含むため、熱分解温度は必ずしも高くなかった。また、このタイプは、アニリンを原料とするため、加熱分解で有毒のアニリンが生成する可能性がある。

これに対し、当社は、ポリイミドに使用されるオキシジアニリンを原料とするベンゾオキサジンを開発した(図10)。

オキシジアニリン型ベンゾオキサジンは、酸化されにくい芳香環に結合したエーテル結合があり、脂肪族C-H結合も他のベンゾオキサジンより少ないことから、硬化物の熱分解温度が高く、高温環境で使用した時の耐久性、信頼性が改

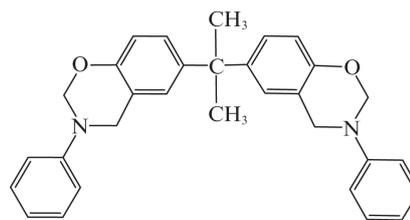


図9 ビスフェノールA型ベンゾオキサジン

Fig. 9 Bisphenol A type benzoxazine

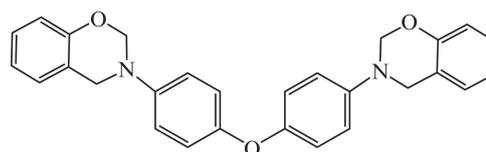


図10 オキシジアニリン型ベンゾオキサジン

Fig. 10 Oxydianiline type benzoxazine

善している。熱分解温度の目安として、硬化物の、空気中における5%重量減少温度を比較すると、ビスフェノールA型の334℃に対し、オキシジアニリン型は、50℃以上高い388℃であった。また、ガラス転位温度もビスフェノールA型に比べて15℃高い(表4)。オキシジアニリン型は、原料にアニリンを用いないので、熱分解でアニリンが生成することがほとんどないメリットもある。

オキシジアニリン型のもう一つの特徴は硬化物の誘電特性に優れる点で、一般的な回路基板の材料であるエポキシ樹脂とフェノール樹脂の硬化物に比べ、比誘電率は3/5、誘電正接は1/5である(表5)。この特性から、オキシジアニリン型ベンゾオキサジンは、低誘電特性が重視される、電子機器の回路基板用樹脂に採用されている。

ベンゾオキサジンは、加熱して自己硬化する過程でフェノール性水酸基を生じ、高耐熱エポキシ樹脂や高耐熱ビスマレイミドの硬化剤としても作用する。高耐熱樹脂と反応させて得られる硬化物は、相乗効果により、ベンゾオキサジン単独硬化物より、更に耐熱性や熱分解温度が向上する。

EVやハイブリッド自動車における、オキシジアニリン型ベンゾオキサジンの有望な用途は、優れた耐熱劣化特性と電気特性から、前述した次世代の電力変換素子(SiC素子)

表4 ベンゾオキサジン硬化物のガラス転移温度

Table 4 Glass transition temperature of cured product of benzoxazine

Benzoxazine	Bisphenol A type	Oxydianiline type
Decomposition temperature (°C, 5% weight loss in air)	334	388
Glass transition temperature (°C, DSC)	155	170

表5 ベンゾオキサジン硬化物とエポキシ樹脂硬化物の電気特性
Table 5 Electrical characteristics of cured benzoxazine and an epoxy resin

Resin	Ortho-cresol novolac epoxy resin	Oxydianiline type benzoxazine
Hardeners	Novolac type phenolic resin	NONE
Relative permittivity (1 GHz)	3.39	2.73
Loss tangent (1 GHz)	0.034	0.007

の封止材料やその周辺樹脂部材、高温のエンジンルームで長期間使用されるエンジンコントロールユニット（ECU）の半導体封止材料や基板用樹脂などがあげられる。

また、車体軽量化のために自動車内外装材料への採用が増加している。炭素繊維複合材のバインダー樹脂にも好適に使用できる¹³⁾。ベンゾオキサジンの硬化物は、耐熱性が高い上、硬化反応は硬化剤や触媒を必要としないため、硬化剤を必要とする従来のエポキシ樹脂バインダーに比べて未反応硬化剤の残存による強度欠陥が起りにくいメリットがある。

3. おわりに

JFEケミカルの機能性フェノール樹脂の特徴を従来のフェノール樹脂と比較し、EVやハイブリッド自動車、スマートフォンなどの電子機器の分野における用途について紹介した。

従来のフェノール樹脂に対し、トリスフェノールメタン樹脂は耐熱性が35℃高く、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は誘電特性が20%低く、ベンゾオキサジンは耐熱劣化特性が54℃高い特徴を示した。また、2種類の開発品は、透明性やタイヤ用ゴムに対する相溶性が優れていた。

当社の機能性フェノール樹脂は、これらの特性を生かし、

それぞれ、EVおよびハイブリッド自動車向けの電力変換素子の封止材料、エンジンコントロールユニットの回路基板材料、5Gスマートフォンなどの回路基板材料、タイヤ用ゴムの補強材、自動車内外装用炭素繊維複合材のバインダー樹脂などに好適に用いることができる。

参考文献

- 1) 特開 2008-184417
- 2) 高橋昭雄. 次世代パワーモジュールと実装用高分子材料. 第26回エレクトロニクス実装学会春季講演大会要旨集. 2012, p. 28-31.
- 3) 仲俣祐子, 立岡正明, 市村裕司. All-SiC モジュール用封止樹脂の高耐熱性化. 富士電機技報. 2016, vol. 89, no. 4, p. 247-250.
- 4) 水野康之. 高周波プリント基板用低誘電率・低誘電正接材料. 高分子. 2003, vol. 52, no. 8, p. 571.
- 5) 難波宏彰, 西嶋能達, 河村昌信, 玉生征人. ジシクロペンタジエン・フェノール共重合物の化学構造に関する検討. 第38回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集. 1988, vol. 38, p. 111-114.
- 6) 小椋一郎. エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係. DIC Technical Review. 2001, no. 7, p. 1-12.
- 7) 特開平 05-214051
- 8) 特開 2017-36428
- 9) 特開 2018-188590
- 10) 鮎田梓. ゴム補強用フェノール樹脂について. ネットワークポリマー. 2012, vol. 33, no. 5, p. 281-288.
- 11) 特開 2019-196431
- 12) 竹市力. 新規フェノール樹脂, ポリベンゾオキサジンの応用展開をめざした分子設計と材料設計. ネットワークポリマー. 2015, vol. 36, no. 2, p. 96-103.
- 13) 特開 2008-094961



竹村 一也



中尾 浩章