ジシクロペンタジエン系石油樹脂 (第 3 報)

ジシクロペンタジエンとフェノールの熱反応

土屋 昇三*, 大島 昭夫, 鈴木 明憲, 佐々木 眞, 林 日出夫

日本石油(株)中央技術研究所, 231 横浜市中区千鳥町 8

(昭和 58 年 8 月 27 日受理)

ジシクロペンタジエンとフェノールを 250~270°C に加熱すると水酸基を多量に含む樹脂が得られる。この反応においてジシクロペンタジエンはフェノール骨格のオルソ位にアルキル化反応することがわかった。この反応を 30°C でフリーデルクラフツ触媒の存在下で行うと、ジシクロペンタジエンはすべてフェノールの水酸基とエーテル化反応し、熱反応と著しい対照を示した。一般にノルボルネン環を含まないビニル化合物はフェノールとの反応において、アルキル化反応とエーテル化反応を併発する。すなわちノルボルネン環の二重結合とフェノールの反応は特異な反応であることがわかった。熱反応により生成する樹脂の利用方法についても検討を加えた。

1. 緒 言

ジシクロペンタジエン系石油樹脂の製造方法としてジシクロペンタジエン (以下 DCPD と略す) を 250~270°C に加熱して行う方法¹⁾、三フッ化ホウ素などのフリーデルクラフツ触媒により重合させる方法²⁾が知られている。DCPD 系石油樹脂にフェノール骨格を導入する方法も同様に DCPD とフェノールの加熱反応による方法³⁾と、フリーデルクラフツ触媒を用いる方法⁴⁾が特許上知られている。これらの特許においては生成樹脂の利用方法は記載されているが、樹脂の構造および反応様式についてはほとんど触れられていない。

本報告は DCPD とフェノールとの加熱反応により生成する樹脂の構造を明らかにし、その新しい利用方法を検討したものである。さらに DCPD とフェノールの反応を三フッ化ホウ素のようなフリーデルクラフツ触媒を用いて行ったときに生成する樹脂の構造が、加熱反応により得られる樹脂のそれとは異なるものであることを明らかにした。

2. 実 験

2.1 試 薬

DCPD は市販品 (日本ゼオン社製) を窒素気流中で蒸留して用いた。フェノールおよび置換フェノール類および溶媒類は市販品をそのまま用いた。

2.2 加熱反応

DCPD とフェノール類および溶媒をオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気中で 250~270°C に加熱し、所定時間かくはんを行った後オートクレーブを冷却し、内容物を減圧蒸留し、未反応モノマー、溶媒および低重合物を留去し、釜残を樹脂として採取した。

2.3 樹脂の分析方法

- 軟化点: 環球法 (JIS K-2531-60) により測定した。
- 水酸基価: Ogg らの酸無水物法⁵⁾により測定した。
- GPC の測定: 日本ウォーターズ社製 μ -スタイラゲル

カラム 10² Å, 10³ Å, および 10⁴ Å を接続し、クロロホルムを溶媒とし、1.5 ml/min の流速で展開し、日本ウォーターズ社製 R-401 型示差屈折計を用いて検出した。

d) NMR の測定: バリアン 60 A 型により測定した。

e) IR スペクトル: 日本分光社製 IRA-1 型を用いて測定した。

f) 電界脱離質量分析 (FDMS): 日本電子社製 JMS-01SG II 型を用いて測定した⁶⁾。

3. 結果および考察

3.1 DCPD とフェノールの加熱反応

DCPD の加熱による樹脂の生成反応は Eq. (1) に示すように、加熱された DCPD が一部 CPD に解重合し、この CPD がジエンとして DCPD と Diels-Alder 反応 (以下 DA 反応と略す) をくり返し DA 付加型の多量体が生成し、この多量体がさらにビニレン型二重結合の付加反応により Eq. (1)-(B) に示すような構造の樹脂が生成すると推定される⁶⁾。

DCPD とフェノールを加熱反応により樹脂化させるとフェノール性水酸基を含有する樹脂が生成する。仕込みの DCPD とフェノールの比を変化させて合成した樹脂の性状を Table 1 に、IR スペクトルを Fig. 1 に示した。Fig. 1 より 3,300 cm⁻¹~3,600 cm⁻¹ に水酸基に基づく吸収, 1,600 cm⁻¹ と 750 cm⁻¹ 付近に芳香族に基づく吸収が認められる。また Table 1 に示すように樹脂中に多量の水酸基が含まれている。DCPD とフェノールの反応においては、Eq. (2) に示すように DCPD

* 連絡先

Table 1 Correlation between Character of Resins and DCPD/Phenol Molar Ratio in Feed

DCPD/Phenol Molar Ratio in Feed	Reaction Condition	Yield (wt%)	Softening Point (°C)	OH Content (mol/100 g)	DCPD/Phenol Molar Ratio in Resins
2/1	265°C 2 hr	66.7	109.0	0.124	5.4/1
1/1	265°C 4 hr	72.5	113.0	0.281	2.0/1
0.7/1	265°C 6 hr	59.3	99.0	0.301	1.8/1

Table 2 OH Content of Reaction Systems Before and After Reaction
(Solvent : Xylene, 30wt%)

DCPD/Phenol Molar Ratio in Feed	OH Content in Feed (mol/100 g)		Reaction Condition	OH Content After Reaction (mol/100 g)
	Calc.	Obs.		
1/1	0.443	0.447	265°C 8 hr	0.446
1/1	0.443	—	265°C 1 hr	0.439
2/1	0.279	—	265°C 1 hr	0.270

Fig. 1 IR Spectrum of DCPD/Phenol Resin

DCPD とフェノールの反応様式
((A)-アルキル化反応, (B)-エーテル化反応)

の二重結合のフェノール骨格の炭素へのアルキル化反応（以下アルキル化反応と略す）Eq. (2)-(A) と、フェノールの水酸基と反応する エーテル化反応（以下エーテル化反応と略す）Eq. (2)-(B) の可能性が考えられる。上述のように樹脂中に水酸基が含まれることは Eq. (2)-(A) の反応が起こったことを示すものであるが、Eq. (2)-(B) の反応が併発している可能性もある。このことを明らかにするためにこの反応系の加熱反応前の原料混合物と加熱反応後の水酸基の含有量を比較して **Table 2** に示した。 **Table 2** より明らかなようにこの反応系の反応の前後の水酸基含有量は全く変化していないことから、DCPD 骨格とフェノールの反応において Eq. (2)-(B) に示したエーテル化反応は起こっておらず、すべて Eq. (2)-(A) に示したアルキル化反応であることが結論される。また **Fig. 1** の IR スペクトルにおいて 750 cm⁻¹ の吸収は芳香族環の隣接する 4 個または 3 個の水素に基づくものであると考えられ、フェノール骨格がオルソまたはメタの位置で反応して樹脂中にとり込まれていることを示唆するものである。このことを確かめるためにオルソ位がメチル基でブロックされた 2,6-キシレ

Table 3 Thermal Reaction of DCPD and 2,6-Xylenol
(Solvent : Xylene, 30wt%)

Molar Ratio in Feed	1/1
Reaction Condition	260°C × 4 hr
Yield of Resin (wt%)	36.3
Softening Point (°C)	129.5
OH Content (mol/100 g)	0

ノールと DCPD の加熱反応を行った。結果は **Table 3** に示すように樹脂中には全く水酸基は認められずキシレノールは反応していない。このことより DCPD とフェノールの反応においては、フェノールはすべてオルソの位置で反応していると結論される。

Eq. (1) に示したように DCPD の樹脂化反応においてノルボルネン環およびシクロペンテン環の反応性の異なる二種類の二重結合が反応に関与している。DCPD とフェノールとの加熱反応においても、フェノールはこのいずれかの二重結合と反応しているものと考えられる。**Fig. 2** に DCPD とフェノールの加熱反応の過程におけるノルボルネン環の二重結合とシクロペンテン環のそれとの比の変化を反応時間とともに示し

— DCPD/Phenol Resin (1/1 molar ratio in feed, 265°C)
---- DCPD Resin (260°C)
* ND/CD Ratio : Ratio of concentration of double bonds of norbornene ring to that of cyclopentene ring.

Fig. 2 ND/CD Ratio and Softening Point as a Function of Reaction Time

た。この二重結合比は前報⁶⁾と同様にして生成樹脂のプロトン NMR の測定により求めたものである。すなわち生成樹脂のプロトン NMR において、5.9 ppm にノルボルネン環の二重結合のプロトンに基づくピークが、5.6 ppm にシクロペンテン環の二重結合のプロトンに基づくピークが認められる。この両プロトンのピーク面積の比は樹脂中のノルボルネン環の二重結合 (以下 ND と略す) とシクロペンテン環の二重結合 (以下 CD と略す) の濃度比 (以下 ND/CD 比と略す) を表している。また比較のために DCPD のみを熱重合させたときの結果も併せて Fig. 2 に示した。DCPD とフェノールの反応では反応時間1時間で ND は急減し、2時間ではほとんど消失しており、それに伴って軟化点 (分子量に相当する) の上昇もほぼ停止している。すなわちこの反応は DCPD のみの熱重合反応に比較して ND の消失速度が著しく速く、ND が減少した時点で反応がほぼ停止している。このことよりフェノールは DCPD あるいはその反応生成物の ND に主として反応するものと推定される。

樹脂の化学構造をさらに詳細に調べるために電界脱離質量分析 (以下 FDMS と略す) を行った。結果の1例を Fig. 3 に示す。同図における表現は前報⁶⁾と同様で、図中の C は CPD

* C₃P₁ means that this molecule is composed of three CPD units and one Phenol unit.

Fig. 3 FDMS Spectrum of DCPD/Phenol Resin

Table 4 Thermal Polymerization of DCPD/Substituted Phenols (Reaction Conditions : 265°C×2 hr ; Solvent, Xylene ; DCPD/Substituted Phenols Molar Ratio in Feed, 2/1)

Substituted Phenols	Yield (wt%)	Softening Point (°C)	OH Content (mol/100 g)	DCPD/Phenols Molar Ratio in Resins
<i>o</i> -Cresol	60.4	98.0	0.105	6.4/1
<i>m</i> -Cresol	67.8	114.5	0.118	5.6/1
<i>p</i> -Cresol	62.1	111.5	0.135	4.7/1
<i>p</i> -Nonylphenol	54.6	88.0	0.114	5.9/1
Bisphenol A	94.5	135.5	0.408	2.0/1

Table 5 Cationic Polymerization of DCPD in the presence of Phenol (Reaction Conditions : Catalyst, BF₃-Phenol Complex ; Solvent, Xylene 29wt% ; 30°C×3 hr)

Run No.	Composition of Feed (wt ratio)	Catalyst Conc. (wt%)	Yield (wt%)	Softening Point (°C)	Molecular Weight (N _{AV})
No. 1	DCPD	0.74	68.5	153.5	885
No. 2	DCPD/Phenol=95/5	0.48	56.5	119.5	655
No. 3	DCPD/Phenol=90/10	0.48	72.4	108.5	570
No. 4	DCPD/Nonylphenol=95/5	0.48	54.7	128.0	715
No. 5	DCPD/Nonylphenol=90/10	0.48	56.3	110.5	665

単位を、P はフェノール単位を表し、C および P の下つき数字はそれぞれの単位数を示している。例えば C₃P₁ は CPD 単位 3 個とフェノール単位 1 個から構成された分子を表している。この図より CPD 単位数個にフェノールが 1 分子付加したものが主成分であり、CPD 単位数個にフェノールが 2 分子付加したものとおよび CPD のみの数量体が混在していることが明らかである。

以上のような反応過程の解析 および 生成物の 構造解析の結果より、DCPD とフェノールの加熱による樹脂の生成反応を Eq. (3) のように推定した。すなわちこの樹脂は Eq. (3)-

DCPD/フェノール系樹脂の生成反応

(A), Eq. (3)-(B) および Eq. (3)-(C) に示される構造物の混合物と推定される。

DCPD と種々の置換フェノール誘導体の反応を行った結果を Table 4 に示した。いずれの場合も水酸基を含有する樹脂が得られたが、オルソ位に置換基を有するオルソクレゾールの場合には水酸基含量がやや低い傾向が見られる。またビスフェノール A のような二価のフェノールを用いることにより水酸基含量の高い樹脂を得ることが可能である。

3.2 フリーデルクラフツ触媒による DCPD とフェノールの反応

三フッ化ホウ素系の触媒による DCPD の重合をフェノールの共存下で行った結果を Table 5 に、得られた樹脂の分子量

分布を **Fig. 4** に示す。フェノールの共存下のカチオン重合においては、フェノールの存在しない場合に比較して分子量が低下している傾向が認められ、フェノールによる移動反応あるいは停止反応が起こっているものと考えられる。生成樹脂の IR スペクトルを **Fig. 5** に示したが、この図より明かなように $3,300\text{ cm}^{-1}\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ のフェノール性水酸基による吸収は認められず、 $1,230\text{ cm}^{-1}$ 付近にエーテルによる吸収が認められる。このことは DCPD の重合の過程においてカチオン末端とフェノールが **Eq. (4)** に示すようにエーテル化反応をしていることを示している。**3・1** で述べた加熱反応ではこの反応は全く起こらなかったことを考えると興味ある現象である。

カチオン末端とフェノールの反応

一般に酸触媒によるフェノールとオレフィンの反応においては、**Eq. (5)** に示すようにフェノールのアルキル化反応とエーテル化反応が併発することが多い^{(7),(8)}。このことを確かめる目的で α -メチルスチレンおよびジイソブチレンをフェノールの存在下で反応させて、生成するオリゴマーに含まれるフェノール骨格の構造を調べた。実験結果を **Table 6** に、生成するオリゴマーの IR スペクトルを **Figs. 6** および **7** に示した。**Figs. 6** および **7** のいずれの場合にも $3,500\text{ cm}^{-1}\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ に水酸基の吸収が、 $1,230\text{ cm}^{-1}$ に C-O の伸縮振動による吸

収が認められる。このことは **Eq. (5)** に示したようなフェノールのアルキル化反応も起こっていることを示している。

ビニル重合におけるカチオン末端とフェノールの反応

Fig. 5 IR Spectrum of DCPD/Phenol Resin (Run No. 3)

Fig. 6 IR Spectrum of the Reaction Product of α -Methyl Styrene/Phenol (Run No. 6)

Fig. 7 IR Spectrum of the Reaction Product of Diisobutylene/Phenol (Run No. 7)

Fig. 4 GPC Chromatograms of DCPD/Phenol Resins obtained by Cationic Polymerization

Table 6 Cationic Polymerization of α -Methylstyrene and Diisobutylene in the Presence of Phenol
(Reaction Conditions : Catalyst, BF_3 -Phenol Complex ; Solvent, Xylene 29wt% ; $30^\circ\text{C}\times 3\text{ hr}$)

Run No.	Composition of Feed (wt ratio)	Catalyst Conc. (wt%)	Yield (wt%)	Softening Point ($^\circ\text{C}$)	Molecular Weight (N_{AV})
No. 6	α -Methylstyrene/Phenol=90/10	0.24	70.1	69.0	520
No. 7	Diisobutylene/Phenol=95/5	0.48	16.2	Viscous Liq.	495

一般のビニル化合物の重合においてカチオン末端とフェノールの反応は、Eq. (5) のようにフェノールのアルキル化反応とエーテル化反応が併発するのが一般的であるとする、DCPD の重合におけるカチオン末端とフェノールの反応において Eq. (4) に示したようなエーテル化反応のみが選択的に起こることは特異な現象である。

3.3 DCPD とフェノールより得られる樹脂の利用

3.3.1 紫外線反応性オリゴマー

樹脂中に含まれる水酸基を利用して、これにアクリロイル基を導入し紫外線硬化型オリゴマーとして使用できるかどうかを検討した。Eq. (6) に示すように、樹脂中のフェノール骨格の芳香族環を水素化し、フェノール性水酸基をアルコール性水

酸基に変化させた後、アクリル酸でエステル化してアクリロイル基を導入した。

DCPD とフェノールおよび DCPD とビスフェノールA を加熱反応させて得られた樹脂を水素化し、結果を Table 7 に示した。さらにこの樹脂を酸触媒の存在下でアクリル酸とエステル化反応させアクリロイル基を導入した。エステル化反応は樹脂 100 部、*p*-トルエンスルホン酸 2 部およびハイドロキノ 0.2 部をメチルイソブチルケトン 100 部に溶解させ、樹脂に含まれる水酸基と等モルのアクリル酸を添加し、120°C で 13 時間反応させた。おのおのの樹脂から調製した塗膜について高圧水銀ランプより紫外線を照射し、硬化速度を測定して Table 8 に示した。

DCPD とビスフェノールAから得られた樹脂より誘導された反応性樹脂 [B] は、市販のエポキシアクリル系樹脂と同程度の感度を示し、紫外線硬化型インキあるいはコーティングワニスとして用い得る新しいタイプのオリゴマーである。

3.3.2 エポキシ樹脂改質材としての利用

エポキシ樹脂はそのバランスのとれた塗膜性能のために塗料用として多量に使用されている。このエポキシ樹脂に反応性可塑剤として DCPD とフェノールから得られる樹脂を利用することを試みた。評価に用いた樹脂Aは軟化点 113.5°C で水酸基価が 137 (KOHmg/g) のものである。塗料用エポキシ樹脂としてビスフェノールA型のエポキシ樹脂“エピコート 1001”を用い、樹脂Aとブレンドしてポリイソシアネートおよびポリアミドにより硬化させた。その塗膜性能を Table 9 および Table 10 に示す。イソシアネートを硬化剤とした場合、エピコート/樹脂Aの比が 100/100 のとき耐塩水噴霧性が改良され、密着性も良くなっている。またポリアミドにより硬化した塗膜の場合にも耐塩水噴霧性が改良されている。すなわち塗料用エポキシ樹脂に DCPD/フェノール系の樹脂を配合することにより、耐塩水噴霧性を改良することが可能であり、エポキシ樹脂本来の他の諸特性を損なうことなくバランスのとれた優れた塗膜が得られた。

4. 結 言

DCPD とフェノールを加熱することによりフェノール性水酸基を多量に含む樹脂が得られる。この樹脂の生成過程において、フェノールは主として DCPD あるいは CPD の数量体のノルボルネン環の二重結合と反応し、しかもすべてのフェノールは Eq. (3) のようにオルソ置換の形で樹脂中に導入されている。また生成樹脂は 1 分子中に 1 個のフェノール骨格を有す

Table 7 Hydrogenation of DCPD/Phenols Type Resins (Condition of Hydrogenation : Catalyst, Raney Ni (Produced by Kawaken Fine Chem. Co.) 1wt% ; H₂ Press., 70kg/cm² ; Reaction Time, 4 hr ; Solvent, *n*-Butanol 50wt%)

DCPD/Phenols (Molar Ratio in Feed)	Polymerization Condition	Character of Resins. OH Content (mol/100 g)	Soft. Point (°C)	Hydrogenation Temp.	Hydrogenated Resins OH Content (mol/100 g)	Soft. Point (°C)
A DCPD/Phenol (1/1)	260°C×8 hr	0.274	114.0	150°C	0.211	128.0
B DCPD/Bisphenol A (1/1)	260°C×4 hr	0.504	113.0	180°C	0.478	133.5

Table 8 Curing Rate by Radiation of UV Light

Resins	Content of Acryloil Radical (mol/100 g)	Curing Time (seconds)	Curing Condition*1)
A DCPD/Phenol	0.094	—	(1)
		15	(2)
B DCPD/Bisphenol A	0.230	5	(1)
		10	(2)
Epoxyacrylate*2)	—	5	(1)
		10	(2)

*1) Curing conditions (1) : Resin 5 g, Trimethylolpropane Triacrylate 5 g, Benzoin Methylether 0.5 g, *p*-Benzoquinone 0.01 g

Curing conditions (2) : Resin 5 g, Styrene 5 g, Benzoin Methylether 0.5 g, *p*-Benzoquinone 0.01 g

Compositions above were coated on glass plates, and UV light was radiated at a distance of 10cm from 1 kw high pressure mercury lamp.

*2) Epoxyacrylate was produced from Epicote 828 and Acrylic Acid.

Table 9 Performance of Coatings Cured by Isocyanate*1)

Resins	Pencil Hardness	Cross Cut Test	Bending Test	Oil Resistance	Salt Spray Test (35°C×300 hr)		
					Blister (Diameter, %)	Width of Rust	Evaluation
Epicote 1007	7H	0 Point	8 mm	OK	Peeled		×
Epicote/Resin A 100/50	5H	0 Point	6 mm	OK	Peeled		×
Epicote/Resin A 100/100	4H	4 Point	8 mm	OK	1~5 mm, 6%	2 mm	○

Composition : TiO (R-820)*2) 50 Parts
Epicote 1007*3) }
Resin A } 50 Parts (−NCO/−OH=1/1)
Coronate L*4) }

*1) Based on JIS K-5400
*2) Rutile Type produced by Ishihara Industry Co.
*3) Epoxy Resin produced by Shell Chem, Co.
*4) Polyisocyanate produced by Japan Urethane Co.

Table 10 Performance of Coatings Cured by Polyamide

Resins	Pencil Hardness	Cross Cut Test	Bending Test	Oil Resistance	Salt Spray Test (35°C×300 hr)		
					Blister (Diameter, %)	Width of Rust	Evaluation
Epicote 1001	5H	7 Points	2 mm	OK	0.1~1 mm, 8%	1.0 mm	△
Epicote/Resin A 100/50	4H	7 Points	2 mm	OK	0.1~5 mm, 6%	0.5 mm	△
Epicote/Resin A 100/100	2H	7 Points	2 mm	OK	0.1~0.5 mm, 8%	0.5 mm>	○

Composition : TiO₂(R-820) 45 Parts
Epicote 1001 }
Resin A } 55 Parts (Epicote/Versamide=2/1)
Versamide 115* }

* Polyamide Resin produced by Henkel Japan Co.

るオリゴマー分子を主成分とし、1分子中に2個のフェノール骨格を含むオリゴマー分子およびCPDのみのオリゴマー分子が少量混在した形となっている。

一方DCPDとフェノールをフリーデルクラフツ触媒の存在下に反応させた場合には、フェノールはEq.(4)のようにエーテル化反応をしており上述の加熱による反応と著しい対照を示した。ノルボルネン環を含まない通常のビニル化合物はフリーデルクラフツ触媒の存在下でフェノールと反応させると、Eq.(5)のようにエーテル化反応とアルキル化反応が併発する。このことからノルボルネン環の二重結合とフェノールの反応は特異な反応であると結論される。

加熱反応により得られる樹脂について実用的観点から利用方法を検討した。芳香族環を水素化することにより樹脂中のフェノール性水酸基をアルコール性水酸基とし、これにアクリル酸を反応させて得られる感光性オリゴマーは良好な紫外線感度を示し、紫外線硬化型インキあるいはコーティング用ビヒクルとして有望である。またフェノール性水酸基を含む樹脂はエポキシ樹脂の改質材として有用な材料であることを明らかにした。

References

1) Japan. 72 43,307.
Japan. Kokai 76 83,688.
U. S. 3,087,147.
2) Japan. 74 30,263.
3) Japan. Kokai 72 35,000.
Japan. Kokai 72 42,935.
4) Japan. Kokai 75 109,284.
5) Ogg,C. L., Porter, W. L., Willits,C. O., *Ind. Eng. Chem., Anal Ed.*, **17**, 395 (1945).
6) Tsuchiya, S., Imai, I., Ohshima, A., Hayashi, H., *J. Japan Petrol. Inst.* **27**, (1), 26 (1984).
7) Topchiev, A. V., Zavgorodnii, S. V., Paushkin, Ya. M., "Boron Fluoride and Its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry", 152~159 (1959), Pergamon Press.
8) Olah G. A., "Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol I, Part I", 75~97 (1964), Interscience Publishers.

Summary

Dicyclopentadiene Resin (Part 3) Thermal Reaction of Dicyclopentadiene and Phenol

Shozo TSUCHIYA, Akio OHSHIMA, Akinori SUZUKI,
Makoto SASAKI and Hideo HAYASHI

Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd.,
8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231

When Dicyclopentadiene and phenol were heated at 250°C—270°C, a resin having phenolic hydroxyl groups was obtained (**Fig. 1**, **Table 1**). The main component of the resin was an oligomer having one phenolic unit, and one of the minor components was an oligomer having two phenolic units and another was an oligomer of cyclopentadiene. (**Fig. 3**) DCPD reacted with phenol at the ortho position. (**Table 3**, Eq. (3)) On the other hand, DCPD reacted with the hydroxyl group of phenol and formed an ether linkage in the presence of a Friedel Crafts catalyst. (**Fig. 5**, Eq. (4)) There was a clear difference between thermal reaction and cationic reaction. In cationic polymerization of vinyl compounds in the presence of phenol, the cationic end of the growing chain reacts both with a carbon atom of phenol (C-alkylation) and its hydroxyl group (O-

alkylation). (**Tables. 6**, **Figs. 6, 7**, Eq (5)) Therefore, it is the characteristic reaction of the double bond of norbornene in which only O-alkylation occurred when dicyclopentadiene reacted with phenol in the presence of a Friedel Crafts catalyst.

Studies were made on practical uses of the resin obtained by thermal reaction. The aromatic rings of the resin were hydrogenated and the phenolic hydroxyl radicals were converted to alcoholic hydroxyl radicals, following which the resin was esterified with acrylic acid, and a light sensitive oligomer was obtained. The curing rate of the oligomer by UV radiation was high. The oligomer is useful as a vehicle of a curing ink and UV curing coating. (Eq. (6), **Tables 7, 8**) The resin obtained by thermal reaction was useful as an improver of epoxy resins. (**Tables 9, 10**)

Keywords

Cationic polymerization, Dicyclopentadiene, Phenol, Thermal polymerization, Ultraviolet curing resin