

酮醛树脂的合成与改性研究进展

张一甫, 曾幸荣, 李 鹏, 周爱华

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 酮醛树脂具有良好的溶剂相溶性和树脂相容性, 是重要的涂料多功能助剂。对国内外酮醛树脂合成和改性研究进行了综述, 较详细地介绍了酮醛原位改性、接枝和缩合改性研究进展, 指出功能化将是酮醛树脂的发展方向, 并对我国酮醛树脂的发展提出了建议。

关键词: 酮醛树脂; 合成; 改性

中图分类号: TQ323

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0035-05

Progress in synthesis and modification of ketone-aldehyde resin

ZHANG Yi-fu, ZENG Xing-rong, LI Peng, ZHOU Ai-hua

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Keto-aldehyde resin is an important multifunctional additive for coatings, which is soluble in almost all paint solvents and compatible with practically all coatings raw materials. In this paper, the domestic and overseas progress in synthesis and modification of ketone-aldehyde resin was reviewed, with emphasis on introducing two modification methods of ketone-aldehyde resin, namely in situ modification and graft and condensation with methylol of ketone-aldehyde. Functionalization of ketone-aldehyde resin should be further development directions. Finally, some suggestion was proposed for development of ketone-aldehyde resin in China.

Key words: keto-aldehyde resin; synthesis; modification

酮醛树脂是指由酮类和醛类经缩聚反应而成的聚合物, 也称为醛酮树脂或者聚酮树脂。一般来说, 未经改性的酮醛树脂分子结构中含有羰基, 端基为羟基, 与涂料用的树脂与溶剂具有良好的相容性, 对颜料有良好的润湿、分散作用, 能够有效提高涂料的附着力、光泽及硬度等性能, 是一种性能优良的涂料用多功能助剂, 广泛用作制备涂料、油墨通用色浆的研磨树脂以及提高涂料性能的助剂。

1 合成研究

1.1 国外的合成研究

最早关于酮醛树脂合成的报道是 1936 年美国杜邦(Du Pont)公司的 George 等^[1]申请的专利, 他们用石脑酮与甲醛在氢氧化钾的催化下合成出了琥珀色的酮醛树脂, 该树脂与桐油、乙基纤维素、硝基纤维素及溶剂混合可以制得性能良好的涂料。由于当时合成出的酮醛树脂性能不稳定, 颜色较深, 使酮醛树脂的生产与应用受到局限。1951 年 Dee^[2-3]开发出环己酮-甲醛和 3-甲基环己酮或 4-甲基环己酮-甲醛树脂的制备方法, 得到的树脂为无色、透明的固

体, 环己酮-甲醛树脂的产率可达 126% (相对于环己酮质量, 熔点为 112℃), 酮醛树脂才实现了产业化, 进入相对成熟的阶段, 其主要的品种是环己酮-甲醛树脂。后来, 人们尝试用不同的酮与醛进行缩聚反应, 在酮醛树脂结构中引入不同的基团, 使酮醛树脂具有特殊的性能。Douglas 等^[4]以氢氧化钠的水溶液为催化剂, 将 1,3-二(邻氧基苯甲醛)丙烷与丙酮或者环己酮进行反应得到酮醛树脂, 并用三甲苯氢氧化铵为催化剂, 将 1,3-二(邻氧基苯甲醛)丙烷与对二乙酰基苯反应得到酮醛树脂。以此合成的酮醛树脂中含有双键结构, 使酮醛树脂具有光敏性, 能够在光引发剂引发下进行交联固化。Vaughn 等^[5]用全氟丙酮与气态甲醛制备酮醛树脂, 其熔点为 170~180℃, 该树脂可用作模塑料、金属或者其他材料的保护涂层, 使用时可与各种材料混合, 如颜料、染料、填料、抗氧剂及紫外线吸收剂等。由于其中含有氟原子, 在涂料中使用时可以增加涂料的耐候性与耐老化性能, 提高涂料的耐水性与抗污性能等, 可能成为提高涂料性能的高性能添加剂。

Jean-Pierre 等^[6]发现用含有 2 个醛基的化合物

收稿日期: 2006-07-19

作者简介: 张一甫(1964-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事聚合物的合成与改性研究, 020-31233635, zhyf1026@163.com; 曾幸荣(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物的合成与改性研究, 通讯联系人, 020-87114248, Psxrzeng@scut.edu.cn.

与特殊结构的酮在碱的催化作用下进行缩聚反应,可得到电导率较高的酮醛树脂,醛的结构为 OHC-R-CHO , 如对苯二醛、2,5-二氯对苯二甲醛、间苯二甲醛等; 酮的结构为 $\text{R-CH}_2\text{-CO(R}_2)_n\text{-CH}_2\text{R}_3$, 其中, R_1 和 R_3 为 1~4 个碳原子的饱和烷基或者 5~12 个碳原子的环烷基, R_2 为具有二茂铁结构的基团。该树脂能够溶于有机溶剂, 并且具有良好的光稳定性, 当加热至 100°C 以上时, 转换成不溶、不熔且具有半导体性质的物质, 因此其在电子工业中具有广泛的应用前景。

在树脂结构中引入无机酸基团, 可以获得水溶性酮醛树脂。Aignesberger 等^[7]将酮(如丙酮、双丙酮醇)和醛及含酸基团的化合物(亚硫酸钠、焦硫酸钠等)按一定比例在一定的温度下反应得到树脂, 还可以在合成过程中根据不同的用途加入不同的改性剂(如三聚氰胺、尿素、苯酚、氨基醋酸、羟烷基纤维素等)进行改性。由此制备的树脂具有良好的水溶性, 可用作水泥浆等无机材料的助剂。

环己酮-甲醛树脂能够溶于绝大多数溶剂, 但不能溶于完全非极性的溶剂, 如正己烷、矿物油和石油溶剂等。如果将带有烷基取代基的酮类引至树脂结构中, 所得的酮醛树脂将具有更好的溶剂相容性, 如 Ortel 等^[8]用对叔丁基环己酮、甲基乙基酮、3,3,5-三甲基环己酮或者它们的混合物与甲醛制备出溶剂相容性范围宽的酮醛树脂, 这些树脂能够溶于正己烷、矿物油和石油溶剂。

在酮醛树脂的合成过程中加入低沸点的醇类溶剂如甲醇、乙醇等, 可以制备出低含水率的酮醛树脂。Gloekner 等^[9]用环己酮与甲醛、甲醇合成出低含水量、高热稳定性和抗黄变性的酮醛树脂, 该树脂可以应用到对水分含量要求严格的聚氨酯涂料体系中。在某种条件下, 过量的甲醛与酮的缩聚产物可以作为溶剂使用。Dorota 等^[10-11]用环己酮、环戊酮、甲基乙基酮、苯酰基丙酮、乙酰基丙酮、苯乙酮、2,3-丁二酮与过量的甲醛在三乙胺的作用下制备出能够溶解三聚氰胺的反应型溶剂。研究发现, 在该反应型溶剂中, 甲醛的摩尔浓度越高, 其对三聚氰胺的溶解性能越好。

1.2 国内的合成研究

我国对环己酮-甲醛树脂的研究始于 20 世纪

80 年代。1985 年, 上海新华树脂厂开始研制环己酮-甲醛树脂, 1991 年该厂的刘修海^[12]报道了氢氧化钠催化合成环己酮-甲醛的方法, 得到的树脂与溶剂的相溶性能好, 主要用于塑料彩印油墨、电化烫印箔和圆珠笔芯油墨, 可以替代进口产品。陈淑英等^[13]也研制出涂料助剂用的环己酮-甲醛树脂, 酮醛树脂的收率可达 92%, 环己酮转化率达 94%。

目前我国酮醛树脂的合成方法主要是采用氢氧化钠作为催化剂, 树脂生成后用酸进行中和, 往往会发生中和过度或者中和不足的现象, 产生的盐及残余的酸或碱要通过多次水洗除去, 会产生大量的工业废水, 造成不同程度的环境污染, 且生产周期长, 造成部分树脂随水洗流失, 影响树脂的收率。为了解决中和终点的问题, 岳阳石油化工总厂研究院^[14]在环己酮与甲醛缩聚反应结束后, 在体系中加入能够在碱性条件下水解的物质(如卤代烷、乙酸乙酯等)对反应后的物料进行中和, 由此制备的树脂加德纳色度在 1~3 号范围内, 软化点在 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 。但该方法只是保证了中和终点, 还是不能够省去水洗过程。

笔者^[15]开发出一种半连续化环己酮-甲醛树脂生产工艺, 采用氢氧化钡或者氢氧化钙为催化剂, 在环己酮与甲醛缩聚完成后, 采用二氧化碳在吸收塔内进行中和, 省去了水洗过程, 使生产周期大大缩短, 消除了生产过程中的废水问题。

为获得高羟值的酮醛树脂, 巴陵石化岳阳化工总厂^[16]在环己酮-甲醛树脂的缩聚过程中, 引入带有羟基的酮(如对羟基苯乙酮、1-羟基-2-丁酮)和带有羟基的醛类(如 β -羟基丁醛)与环己酮、甲醛进行共缩聚, 可使树脂的羟值(以 KOH 计)达到 350 mg/g 左右。为制备色泽浅的酮醛树脂, 巴陵石化岳阳化工总厂^[17]将环己酮用氢氧化钠进行处理, 去除其中的易被空气氧化变质的有机杂质, 将甲醛用离子交换去除其中的金属离子, 并且在树脂生产过程中加入一定量的抗氧化剂与抗紫外线剂, 得到颜色浅、抗黄变性能好的酮醛树脂。

我国酮醛树脂的合成研究起步较晚, 酮醛树脂的合成研究多为环己酮-甲醛树脂, 市场上还没有见到除环己酮-甲醛树脂以外的其他国产酮醛树脂。现在树脂的生产工艺多是采用单釜操作, 用水洗来纯化树脂, 因此开发新的生产工艺, 缩短生产周

(上接第 34 页)

[28] Golson D, Tsuji K, Shiraishi L. The reduction of gas phase air toxics from combustion and Incinerationsources using the MET-Mitsui-BF acti-

vated coke process[J]. Fuel Proc Technol, 2000(65/66):393-405.

[29] 吴济安, 刘静, 张文辉. 可资源化烟气脱硫技术与发展[J]. 中国科技产业, 2006(2):53-56. ■

期显得十分重要。

2 改性研究

2.1 原位改性

Kizilcan 等^[18]对苯乙酮-甲醛树脂、环己酮-甲醛树脂进行了原位改性的研究,将改性剂与酮、醛一起共缩聚得到改性树脂,分别研究了三聚氰胺、双酚 A、双酚 C(1,1-二对苯酚环己烷)、间苯二酚、对甲苯磺胺对环己酮-甲醛树脂和苯乙酮-甲醛树脂的原位改性。结果发现,三聚氰胺原位改性后的苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-甲醛树脂的熔点明显提高,其溶解性能也变得更好,而双酚 C 原位改性后的苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-甲醛树脂溶解性能变差。Kizilcan 等^[19]研究了双酚 CD[1,1'-二(4-羟苯基)环十二烷]、双酚 ACP[1-苯基-1,1'-二(4-羟基苯)乙烷]、苯酚对环己酮-甲醛树脂的原位改性,以及双酚 CD、双酚 ACP、2,4-二氯代苯乙酮、4-溴代苯乙酮对苯乙酮-甲醛树脂的原位改性。研究结果表明,原位改性的环己酮-甲醛树脂和苯乙酮-甲醛树脂具有比原来树脂更好的溶解性;双酚改性的环己酮-甲醛树脂和苯乙酮-甲醛树脂的熔点比原来树脂的熔点高 20℃左右;苯酚原位改性的环己酮-甲醛树脂的熔点比原树脂熔点高出 50℃,且具有比原树脂更好的溶解性。Kizilcan 等^[20]研究了 1,4-环己二酮、水杨酸、柠檬酸、邻甲酚、对甲酚、乙二醛、苯甲醛、乙醛及丙烯酰胺对环己酮-甲醛树脂的原位改性。改性的树脂与环己酮-甲醛树脂相比具有更好的溶解性,但熔点要低 20℃左右;乙醛改性的树脂其电导率达到 3×10^{-3} S/cm;乙二醛改性的树脂电导率为 1×10^{-4} S/cm;水杨酸与柠檬酸改性的树脂,其溶解性能也较好。少量丙烯酰胺对树脂的溶解性能有较大的改善,而 1,4-环己二酮起扩链作用,分子质量有较大的提高。Kizilcan 等^[21]用 α, ω -二胺基聚二甲基硅氧烷(A-Si 2120)和 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(H-Si 2311)改性 CF 树脂,形成嵌段共聚物。研究发现,A-Si 2120 的加入,使 CF 树脂的相对分子质量有较大的提高,由 1 000 提高到 3 000 多,但熔点却较 CF 树脂的熔点低,随 A-Si 2120 用量增加,数均分子质量及熔点下降,当其用量达到环己酮的 35%时,产物形成交联。用 H-Si 2311 改性的 CF 树脂,其熔点较 CF 树脂高,溶解性能好。该共聚物既有 CF 树脂良好的溶解性能,又有有机硅的低表面活性,且制备树脂时速率更快,树脂更易与水分离,可以应用到表面涂层、印刷、墨水等领域。

2.2 接枝和缩合改性

酮醛树脂结构中有较多的羟甲基,接枝和缩合改性就是对其进行接枝或者通过某种物质与羟甲基反应后得到改性树脂,由于引入了其他基团或者化合物,因此这类树脂与原树脂在性能上有许多不同。

瑞士 Ciba 公司^[22]研究了一种带有环氧基团的苯乙酮-甲醛树脂,是将苯乙酮-甲醛树脂在相转移催化剂的作用下与环氧氯丙烷反应,然后在碱性条件下脱去氯化氢,得到带有环氧基团的苯乙酮-甲醛树脂。该树脂含有活性环氧基团,具有类似环氧树脂的化学特性,适合用作粉末涂料的成分,具有良好的抗化学药品性能与附着强度。Kizilcan 等^[18]用乙酸酐、苯甲酸、邻苯二甲酸酐、亚乙基羟胺、胺基脲及苯肼对苯乙酮-甲醛树脂进行改性,研究发现,亚乙基羟胺和胺基脲可使苯乙酮-甲醛树脂的熔点从 65℃分别提高到 133℃和 115℃,而双酚 C 原位改性后的苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-甲醛树脂溶解性能变差。Tsuta 等^[23]研究了氨基脲改性的酮醛树脂,其中氨基脲由多乙烯多胺、二乙烯三胺或环己胺等和尿素或者硫脲制备而成。该树脂可用于纸张涂布剂,具有优良的光泽、平滑性、墨水相容性及耐水性。Felixberger 等^[24]用亚铁离子-过氧化氢引发体系对引入了酸基团的水溶性酮醛树脂^[7]进行接枝,得到的树脂具有良好的水溶性,可以作为水泥、石膏、黏土等的分散剂及其浆料的防沉剂、增稠剂等。Kizilcan 等^[19]用苯甲酰氯、亚乙基羟胺、胺基脲、苯肼对环己酮-双酚 A-甲醛树脂改性;用马来酸酐、十二烯琥珀酸酐、联苯四酸二酐、氧联二邻苯二甲酸酐对环己酮-甲醛树脂改性;用醋酐、苯甲酰氯、亚乙基羟胺、胺基脲对环己酮-双酚 C-甲醛树脂、苯乙酮-双酚 A-甲醛树脂改性。研究结果表明,马来酸酐改性的苯乙酮-甲醛树脂的熔点达 255℃;亚乙基羟胺和胺基脲改性的苯乙酮-双酚 A-甲醛树脂、环己酮-双酚 A-甲醛树脂的熔点提高较多,最高可达 130℃;双酚 C 改性的苯乙酮-甲醛树脂的熔点最低,为 50℃,且溶解性最差。Uyanik 等^[25]报道了用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)对环己酮-甲醛树脂、苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-三聚氰胺-甲醛树脂(CMF)改性,得到 ABA 型聚二甲基硅氧烷和酮醛树脂的嵌段共聚物。该共聚物既有酮醛树脂良好的相容性,又有 PDMS 良好的表面性能。克服了 PDMS 由于低溶解度参数及非极性导致的与其他有机聚合热力学不相容性,因此这一类共聚物可作为粘接剂和相容剂在很多方面得到应用。

Kizilcan 等^[26]对环己酮-甲醛树脂和苯乙酮-甲醛树脂进行了扩链,研究了邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、二氯二甲基硅烷、顺丁烯二酸酐、三氯化磷、苯基二氯化磷、甲苯二异氰酸酯(TDI)及 TDI 三羟甲基预聚物对酮醛树脂的扩链。结果表明,扩链后的树脂分子质量与熔点大幅度提高,其相容性也发生了不同程度的变化。不同的扩链剂对树脂性质的影响显著不同:二氯二甲基硅烷和三氯化磷扩链的酮醛树脂具有更好的相容性、更高的熔点及火焰自熄灭性;苯基二氯化磷、TDI 及 TDI 三羟甲基预聚物扩链的树脂相容性较差。扩链后的树脂可认为是一种新的树脂,可以应用到不同的领域。李惟熔等^[27]用邻苯二甲酸酐、乙二胺、甲基丙烯酸酯、氯化聚丙烯、表氯醇、二氯二甲基硅烷、 γ 氯代丙基二乙氧基硅烷对环己酮-甲醛树脂进行了改性,发现用乙二胺改性后的树脂熔点得到提高;用邻苯二甲酸酐、甲基丙烯酸甲酯、二甲基二氯硅烷改性的酮醛树脂,其羟值明显降低,熔点也降低。除用氯化聚丙烯改性的树脂在有机溶剂中的溶解性不如原树脂外,其余的改性树脂在不同的有机溶液中均具有较好的溶解性。陈岚等^[28]在过硫酸铵引发下,将环己酮-甲醛树脂分别用丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等进行接枝改性,合成了几种不同的水溶性树脂。将合成的树脂加入颜料、消泡剂、分散剂等制成水性油墨,经测定其成膜性、耐磨性、耐水性等性能均达到水性油墨在印刷上所要求的标准。德国 Degussa 公司^[29]在 2,6-二特丁基-4-甲基苯和二丁基锡二月桂酸酯混合物的催化下,将异佛尔酮二异氰酸酯与丙烯酸羟乙基酯的反应物与溶于乙酸甲氧丙基酯中的无水环己酮-甲醛树脂或者氢化的环己酮-甲醛树脂反应,在氮气保护的情况下制备出紫外光固化的酮醛树脂。Kizilcan 等^[30]以硝酸铈铵(CAN)为引发剂,将环己酮-甲醛树脂、环己酮-丙酮-甲醛树脂(CAsF-R)、苯乙酮-甲醛树脂、环己酮-间苯二酚-甲醛树脂(CRF-R)以及环己酮-木质素磺酸钠-甲醛树脂(CLGsf-R)在溶剂乙腈中分别与吡咯(PPy)进行聚合反应,得到的共聚物有一定的电导率,而且比吡咯均聚物的溶解性更好,玻璃化转变温度更高,可以应用到导电涂料与现有聚吡咯的应用领域中。

3 发展与建议

3.1 发展状况

从以上分析来看,酮醛树脂的发展方向主要是

酮醛树脂的功能化,如导电性、光固化性、水溶性等,尤其是在酮醛树脂的结构中引入有机氟、有机硅结构。功能化后的树脂不但具有酮醛树脂良好的相容性,而且还具有特殊的性能,可以满足不同领域的需要。国外的酮醛树脂的品种较多,如我国市场上有印度 Hindustan 油墨和树脂有限公司 UK 系列高羟值酮醛树脂、韩国的 SK 酮醛树脂、德国德固赛(Degussa)公司的烷基取代环己酮-甲醛树脂和苯乙酮-甲醛树脂等,这些树脂各具有不同的性能。

我国酮醛树脂的合成研究起步较晚,对改性的研究也较少,其研究范围局限于环己酮-甲醛树脂,与国外存在一定的差距。目前国产的酮醛树脂绝大部分为环己酮-甲醛树脂,2003 年有报道称岳阳石油化工总厂试制出环氧化的酮醛树脂,但迄今为止在市场上没有见到该产品。

3.2 建议

酮醛树脂作为一种多功能涂料助剂,在涂料助剂中占有十分重要的地位,对下游产品质量影响较大。我国目前酮醛树脂的年产量为 3 000 t 左右,绝大部分为环己酮-甲醛树脂,规模较大的生产企业有 3 家。通过分析酮醛树脂研究进展,笔者对我国酮醛树脂的发展提出以下几点建议:

(1)加强酮醛树脂功能化研究。材料的功能化是材料技术发展的方向,如果能够开发出具有功能性、且具有应用价值的酮醛树脂,将会提高我国在这一领域的研究水平。而我国对功能化的酮醛树脂的研究很少,不能满足涂料油墨行业的发展要求,这已经成为世界第二大涂料生产与消费国的我国情况极不相称。因此,加强酮醛树脂功能化的研究显得十分重要,尤其是加强涂料用酮醛树脂在光固化、水溶性、粉末涂料方面的研究,这样可以填补我国在这方面的空白,丰富酮醛树脂的品种,拓宽酮醛树脂的应用范围,满足涂料、油墨行业的需要,提高下游产品的质量,缩小与国外的差距。

(2)重视对酮醛树脂合成新工艺的研究。从国外的研究情况来看,酮醛树脂的生产过程控制较为严格,自动化程度较高,对醛和酮的回收利用十分重视,废水排放少或者无废水排放。与国外的情况相比,我国生产工艺水平相对落后,一般采用人工操作,自动化程度低,导致产品质量不高,工艺不稳定,没有对醛与酮进行回收利用,生产过程中有一定量的废水排放,造成对环境的损害。而对工艺进行改进是一个既要资金投入、又有技术风险的工程,如果任由这种状况持续,我国酮醛树脂的生产工艺水平

与国外的差距还会逐渐拉大。相关部门应对工艺改造给予足够的重视,对酮醛树脂新工艺开发,尤其是减少环境污染的新工艺项目给予引导和支持,以提高我国酮醛树脂生产工艺水平,从而提高酮醛树脂质量,提升其在国际市场上的竞争力。

(3)规范产品质量。目前,我国酮醛树脂还没有统一的产品质量标准,个别企业有企业标准,而大部分企业是根据用户的要求,只对产品的某个或者几个指标进行检测,有的甚至根本不进行检测,使酮醛树脂的质量无法得到保证。因此应参照国外同类产品的质量标准,制定我国酮醛树脂的国家标准或者行业标准,规范质量,提高树脂的质量水平。

(4)加强科研机构与企业的合作。我国生产酮醛树脂的厂家多为民营企业,其技术力量单薄、技术人员不稳定,实验开发条件较差,导致企业单独开发酮醛树脂的新品种与新工艺的能力不足。企业对提高产品质量非常重视,对市场的发展情况比较了解;而科研机构如高校和科研院所具有大量科研人员及良好的实验设备与条件,如果二者联合开展科研工作,将会对酮醛树脂的科研开发起到十分积极的促进作用。

参考文献

- [1] E I du Pont de Nemours & Company. Synthetic resins: US, 2059943 [P]. 1936 - 09 - 03.
- [2] Allied Chemical & Dye Corporation. Process of producing cyclohexanon formaldehyde resins: US, 2540885 [P]. 1951 - 02 - 06.
- [3] Allied Chemical & Dye Corporation. Cyclohexanon-formaldehyde resin production: US, 2540886 [P]. 1951 - 02 - 06.
- [4] Eastman Kodak Company. Light-sensitive polymers having a liner chain containing the styryl ketone: US, 3375229 [P]. 1968 - 05 - 26.
- [5] E I du Pont de Nemours and Company. Polyfluoroketone/formaldehyde copolymers and method of preparation: US, 3518229 [P]. 1970 - 06 - 30.
- [6] Rhone-Poulenc S A. New dialdehyde ketone polycondensates: US, 3553169 [P]. 1971 - 01 - 05.
- [7] Sueddeutsche Kalkstickstoff. Acid group-containing hydrophilic co-condensation products of ketone-aldehyde resins: DE, 3315152 [P]. 1984 - 11 - 08.
- [8] Huels Chemische Werke A G. Ketone-aldehyde resin with wide compatibility, process for its preparation, and composition containing same: DE, 4404809 [P]. 1995 - 08 - 17.
- [9] Degussa. Ketone-aldehyde resins having low water content, high thermal stability and yellowing resistance: DE, 10338561 [P]. 2003 - 08 - 22.
- [10] Glowacz-Czerwonka D, Kucharski M. New melamine-formaldehyde-ketone polymers: I. Synthesis of reactive solvents of melamine from selected ketones [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95: 1319 - 1332.
- [11] Glowacz-Czerwonka D, Kucharski M. New melamine-formaldehyde-ketone polymers: II. Dissolution of melamine in reactive solvents prepared from cyclohexanone [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 77 - 85.
- [12] 刘修海. 2408 环己酮甲醛树脂 [J]. 上海涂料, 1991(3): 2 - 8.
- [13] 陈淑英, 江丽群. 新型涂料添加剂: 酮醛树脂的研制 [J]. 2000, 25(4): 40 - 42.
- [14] 岳阳石油化工总厂研究院. 酮醛树脂的制造方法: 中国, 1281867A [P]. 2001 - 01 - 31.
- [15] 华南理工大学, 广州花都科苑有限公司. 环己酮-甲醛树脂的制备方法: 中国, 200610035109. 4 [P]. 2006 - 06 - 04.
- [16] 巴陵石化岳阳化工总厂. 一种高羟值酮醛树脂的制备方法: 中国, CN1353124A [P]. 2002 - 06 - 12.
- [17] 巴陵石化岳阳化工总厂. 一种环己酮-甲醛树脂的生产方法: 中国, 1397574A [P]. 2003 - 02 - 19.
- [18] Kizilcan N, Galioglu O, Akar A. Modified cyclohexanone formaldehyde and acetophenone formaldehyde resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50: 577 - 584.
- [19] Kizilcan N, Akar A. Modification of acetophenone-formaldehyde and cyclohexanone-formaldehyde resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60: 465 - 476.
- [20] Kizilcan N, Akar A. In situ modified reactive cyclohexanone-formaldehyde resins [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 266: 1 - 6.
- [21] Kizilcan N, Akar A. Modification of cyclohexanone-formaldehyde resins with silicone tegomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98: 97 - 101.
- [22] Ciba Geigy Corporation. Epoxidized modified acetophenone/formaldehyde resins: US, 496084A [P]. 1989 - 08 - 18.
- [23] Nippon P M C K K. Production of ketone-aldehyde-(amine-urea) resin, and paper coating composition: JP, 07292051A [P]. 1994 - 04 - 27.
- [24] Sueddeutsche Kalkstickstoff. Use of graft polymer based on ketone-aldehyde condensation-polymers and co-condensation polymer: EP, 0688744A1 [P]. 1995 - 06 - 19.
- [25] Uyanik N, Kizilcan N, Akar A. ABA-type block copolymers containing poly (dimethylsiloxane) and ketonic resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 643 - 648.
- [26] Kizilcan N, Akar A. Chain extended cyclohexanone-formaldehyde and acetophenone-formaldehyde resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70: 655 - 663.
- [27] 李惟熔, 杨敏. 环己酮甲醛树脂的改性研究 [J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 1999, 33(3): 395 - 399.
- [28] 陈岚, 陈义锋, 朱传方. 酮醛改性水性丙烯酸酯树脂的合成及性能研究 [J]. 粘接, 2004, 25(2): 16 - 18.
- [29] Degussa. Radiation-curable resins based on hydrogenated ketone-aldehyde and phenol-aldehyde resins and a process for preparing them: US, 2005124716 [P]. 2005 - 06 - 09.
- [30] Kizilcan N, Ustamehmetoglu B. Chemical polymerization of pyrrole in the presence of ketone-formaldehyde resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 618 - 624. ■