

国外 15 年来合成胶乳的专利技术

赵天然 朱景芬

(中国石化总公司合成橡胶技术开发中心,兰州 730060)

为借鉴外国先进经验,提高我国合成胶乳的生产技术水平,现将国外 1982~1996 年发布的有关合成胶乳的专利技术综述如下。

1 专利分布

国外 15 年来共发布合成胶乳有关专利 800 余项。据统计,日本专利 355 项,占 44.4%;美国专利 61 项,占 7.6%;原苏联专利 45 项,占 5.6%;德国专利 112 项,占 14%;欧洲专利 42 项,占 5.3%;世界专利 10 项,占 1.3%;英国专利 8 项,占 1.0%;其它国家(包括捷克、奥地利、加拿大、波兰、荷兰和巴西等)专利 165 项,占 20.6%。

这些专利主要来自日本的合成橡胶公司、瑞翁公司、旭化成公司和大日本油墨化学公司,美国的道化学公司、杜邦公司、孟山都公司、B F 固特里奇公司和通用电气公司,原苏联的 АО ЕФРЕМОВСКИЙ 合成橡胶厂和 КРАСНОЯРСКИЙ 合成橡胶厂,德国的布纳化工厂、布纳公司、BASF 公司和拜耳公司,英国的 BP 化学公司、Catex 公司和 Inter 合成橡胶公司等。

2 专利技术

合成胶乳自 30 年代初期商品化以来,经过 60 多年的不断发展,目前其生产技术已相

当成熟。尽管如此,国外合成胶乳的生产厂家仍然围绕调整配方、提高胶乳性能、改进工艺路线、降低生产成本、改善粒径增大技术、提高浓缩技术水平、增加品种牌号和拓宽应用领域等方面进行了更深入的研究,且成果丰硕,获得了大量的专利技术。

2.1 配方调整和工艺改进

2.1.1 配方调整

(1) 采用理想的链转移剂

日本高田化学工业公司^[1]采用多官能硫醇,即 1,4-十四烷基二噻茂作链转移剂,制备一种用于印刷纸涂料的共聚物胶乳。具体方法是:在 1,4-十四烷基二噻茂链转移剂存在下,将丁二烯(Bd)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)和富马酸(FMA)进行多元乳液聚合。旭化成公司^[2]采用水溶性或油溶性链转移剂,将 Bd、St 和其它单体进行乳液聚合,制得一种用于印刷纸涂料的低粘度共聚物胶乳。具体方法是:在水溶性或油溶性链转移剂存在下,将 57 份 St、36 份 Bd、4 份 MAA 和 3 份 FMA 进行乳液聚合,制得粒子粒径为 $0.17\mu\text{m}$ 固形物质量分数(在粘度为 $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时测定)为 49.7% 的胶乳。

(2) 采用新型助乳化剂

捷克的 Ignac C 等^[3]采用 1,1-二苯基-2-间三硝基偕胺肼作为助乳化剂制备聚合物胶乳。具体方法是:将 140 份水、19 份丙烯腈(AN)、77 份丙烯酸丁酯(BA)和 1.4 份十二烷基苯磺酸钠的混合物,在 70°C 下搅拌(转速为 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 30 min,加入 0.19 份过二硫酸铵和 0.08 份 1,1-二苯基-2-间三硝基

作者简介 赵天然,男,58岁。高级工程师。1963年毕业于河南大学化学系。主要从事合成橡胶和合成胶乳的研究工作。多次获得中国石化总公司科技进步和情报成果奖。在《合成橡胶工业》和《橡胶工业》等杂志上发表论文 30 多篇。合编有《中国石化商品手册》,合著有《合成橡胶专业继续教育教材》。

偕胺肼,并连续搅拌 3 h,制得粒子粒径分布在 $0.065 \sim 0.075 \mu\text{m}$ 之间,平均粒径为 $0.07 \mu\text{m}$ 的共聚物胶乳。

(3) 采用适宜的表面活性剂

Tsai 等^[4]采用一种适宜的表面活性剂,并在 $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ (羟甲基磺酸钠)、过二硫酸钠和过氧化氢对盖烷存在下,将 AN, Bd 和 4-乙烯基吡啶进行低温 (10°C) 乳液聚合,可制成一种共聚物胶乳。该胶乳与间苯二酚-甲醛胶乳混合,制得一种粘合性能优良、用于帘线与橡胶粘合的粘合剂。

Marian S 等^[5]在 2~10 份聚合物乳化剂 (以单体为基数) 和能够控制共聚物胶乳粒径的 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{15}$ 烷基 (或芳基) 磺酸盐或磺酸酯表面活性剂存在的条件下,将 St, Bd 和含羟基的单体进行乳液聚合,制备出一种广泛用作粘合剂等的 Bd 共聚物胶乳。具体方法是: 将 2 份质量分数为 40% 的聚合物乳化剂 (齐聚物 AA-AN 亚砷的钠盐) 的水溶液和 0.8 份 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{15}$ 烷基苯磺酸钠添加到 9.5 份水中,与 0.5 份醋酸钠、0.5 份维尔烯酸钠、0.5 份过二硫酸钾、0.5 份乙二醇和 15 份水的混合液混合,并加入含有 0.1 份叔十二碳硫醇的 20 份 St 和 1.5 份 AA,冷却至 10°C ,加入 20 份 Bd,在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 下聚合 9 h,制得对氨稳定、固形物质量分数为 48%、粘度为 $0.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、粒子平均粒径为 $0.16 \mu\text{m}$ 的胶乳。

(4) 增加单体种类

美国 Rohm and Hass 公司^[6]在乳液聚合配方中增加单体种类,进行多元共聚以达到改善聚合物性能的目的。具体方法是: 在原 BA 和 MAA 二元共聚体系中,加入 MMA 单体,进行三元共聚,制成一种既有软段又有硬段的共聚物胶乳。该胶乳与 BA-MAA-MM A-St 嵌段共聚物混合制得的胶乳,可用作涂料和密封材料,形成的涂层和密封层具有优良的抗自粘性和耐擦伤性。BF 固特里奇公司在 AN 和 BA 二元共聚体系中加入衣康酸 (IA) 进行三元共聚,制得一种用于处理

纤维基质的多元共聚物胶乳。经该胶乳处理的纸,抗层离性和拉伸性能得到明显的改善。

2.1.2 工艺改进

(1) 连续聚合工艺

美国固特异公司对原合成胶乳的连续聚合工艺进行了多项改进: 采用 3 台聚合釜串联,通过连续乳液聚合制备共聚物胶乳。改进后的连续聚合工艺是: 以 Bd 和 St 单体总量的 50% 和叔十二碳硫醇为单体相,水、表面活性剂、螯合剂和 IA 的混合物为缓冲相,水、电解质和过二硫酸铵的混合物为催化相的三相物料连续送入聚合釜首釜,在 79.5°C 下进行聚合;然后将剩余的单体和首釜聚合物物料混合,送入第二聚合釜,在 80°C 下继续进行反应;最后聚合物物料进入第三聚合釜,在 90°C 下完成聚合。该反应制得的胶乳粒子具有粒径小、表面张力大和稳定性好的特点,用作地毯背衬粘合剂。该公司还采用连续聚合工艺,制备高固阻燃性共聚物胶乳。具体方法是: 将全部 IA 和部分 Bd, St 和 1,1-二氯乙烯,按顺序输入装有羧基丁苯胶乳的串联聚合釜首釜,在氧化还原催化剂的作用下进行聚合;当达到一定单体转化率时,物料进入第二聚合釜,并加入剩余单体和表面活性剂,继续进行聚合;最后聚合液进入第三聚合釜,在同样的聚合温度下完成聚合。

俄罗斯的 Ярославль 聚合工艺研究所和 Ярославль 合成橡胶厂^[7]联合研究出了丁苯胶乳 (SBRL) 连续聚合生产工艺。具体方法是: 采用 2 台聚合釜串联,在乳化剂、电解质、链转移剂和氧化还原催化剂存在下,将部分 Bd 和 St 输入聚合釜首釜,进行乳液聚合;达到预定的单体转化率后,聚合液进入第二聚合釜,与剩余单体混合后继续进行聚合,直至单体转化率达 100%。日本合成橡胶公司^[8]将合成胶乳的单体转化率与它的折射率相关联,采用在线折射仪,通过聚合反应物的传感器折射指数,控制连续乳液聚合过程的单体转化率。该公司已将这套控制系统用于丁腈

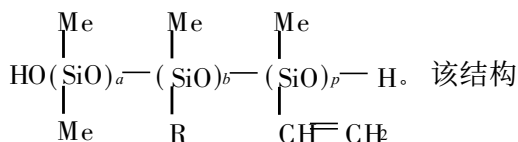
胶乳 (NBRL) 的生产中。据称,在线折射仪测定 NBRL 单体转化率的精度可达 $\pm 1\%$ 。

(2) 脱残余单体技术

a. 残余单体的脱除

美国固特异公司采用一种硫醇类物质处理 NBRL 中的残余 AN, 使 AN 的残留量减少到痕量。原因是: 该硫醇类物质能与 AN 发生反应生成抗氧化剂, 而该抗氧化剂还能防止 NBRL 中聚合物的氧化和降解。具体方法是: 在游离 AN 质量分数为 0.7% 的 NBRL 中, 加入等物质的量的二巯基乙酰醋酸甘醇, 加热至 52°C 反应 4 h, NBRL 中的残余 AN 的质量分数可以减少 99.7%。捷克的 Steffers F H 等将胶乳与 (2~10):1 的蒸汽和氮气混合汽混合, 在适宜的条件下膨胀, 脱除胶乳中的残余单体。例如, 在 Bd-St 共聚物胶乳 (流量为 $600\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 残余单体质量分数为 0.8%, 固形物质量分数为 51.8%) 中, 通入流量为 $190\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的蒸汽将胶乳加热至 80°C , 同时通入流量为 $39\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 氮气汽提胶乳, 在一定温度和压力条件下使其膨胀, 脱除胶乳的残余单体。处理后的胶乳, 残余单体的质量分数仅为 0.02%, 而固形物质量分数为 52.4%。日本住友瑞加塔克公司^[9]采用汽提法脱除胶乳中的残余单体 (在 $100\sim 170^\circ\text{C}$ 条件下)。具体方法是: 在温度为 130°C 、压力为 0.28 MPa 下, 将 St 质量分数为 0.312%、固形物质量分数为 50% 的羟基改性 Bd-St 共聚物胶乳用蒸汽处理 2 h, 胶乳的 St 质量分数降为 0.001%。

俄罗斯 Yakubov S D 等^[10]成功地开发了一种适用于 SBRL 汽提脱除残余单体的消泡剂。它具有良好的消泡效果, 由 2~5 份聚有机硅氧烷、0.5~1.5 份膨润土和 95~98 份甲苯组成。聚有机硅氧烷的结构式为^[10]:



式中, 当 R 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}''$ (R' 为二缩水甘油基) 时, $a = 40\sim 48, b = 2\sim 10, p = 0$; 当 R 为环氧乙烷时, $a = 100\sim 120, b = 4\sim 9, p = 5\sim 10$ 。日本三菱人造丝公司^[11]开发成功了一种溢流管式膜蒸发器, 用于脱除聚合物胶乳中的残余单体, 具有良好的效果。具体方法是: 将未反应单体质量分数为 0.6% 的胶乳, 用管式膜蒸发器在温度为 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 、压力为 0.133 MPa 的条件下处理 3 h, 胶乳的残余单体质量分数降至 0.048%。

b. 汽提工艺的控制

为了减少胶乳的损失, 提高汽提塔的生产能力, 应更好地控制汽提工艺。俄罗斯的 Melkhtiev M A 等将汽提器中的蒸汽流动速率与胶乳中的残余溶剂、未反应单体相关联, 通过调节汽提器中的蒸汽流动速率, 有效地控制连续汽提胶乳中残余单体的质量分数, 使胶乳中的残余单体质量分数达到最低限度。与此同时, 降低了蒸汽消耗和胶乳的生产成本。俄国的 Ismailov T I 等又开发了一种控制胶乳汽提工艺的方法。该法是在 SBRL 脱除残余单体的过程中, 根据连续汽提器中的蒸汽速率与胶乳中残余单体质量分数的相关关系, 来控制汽提胶乳中残余单体的质量分数。然而应该指出的是, 该工艺是通过调节蒸汽流动速率, 而不改变 SBRL 的各种性能来脱除残余单体的, 并不利于胶乳中残余单体的有效脱除。

(3) 废水净化工艺的突破

众所周知, 废水净化工艺技术的优劣是衡量一个国家合成橡胶工业, 尤其是合成胶乳工业先进程度的重要标志之一。因此国外诸多合成胶乳生产厂家努力研究更为合理的废水净化工艺, 并取得了令人瞩目的成就。俄罗斯的 Strukov F I 等成功地开发出了一种较先进的废水净化工艺。具体方法是: 先在抗附聚添加剂存在下, 用电解质凝聚出废水中的聚合物, 再将聚合物与水分离。分离出的聚

合物经干燥形成副产物,可再利用;分离出的废水进一步用碱处理,调节 pH值,得到净化水,可重新使用。为了使废水高度净化,减少化学药品的消耗,他还采用一种铝和钛氢氧化化合物的混合物(比例为 1:1)作为抗附聚的添加剂。试验证明效果良好。

(4)废水回收工艺的应用

在合成胶乳的生产中,不管是脱除残余单体,还是净化废水,都关系到原材料的循环使用和生产成本的降低。鉴于二者均能直接产生经济效益和环保效益,对它们的研究日益受到重视。日本瑞翁公司成功地开发出了一种从聚合物胶乳的汽提单体中回收废水的新工艺。具体方法是:在汽提 SBRL残余单体时分离出废水,通过废热交换器将其转化为低压蒸汽,在脱除残余单体的汽提塔中进行循环使用。该工艺已开始应用于实际生产中,效果很好。

2.2 粒子粒径增大技术的发展

目前,增大胶乳粒子粒径有物理附聚和化学附聚两种技术。由于物理附聚技术存在诸多弊端,15年来化学附聚技术突破传统工业规模难控制的陈旧概念,得到了迅速发展。

2.2.1 用附聚剂增大粒子粒径

近年来,采用高分子化合物作为合成胶乳粒子粒径增大的附聚剂,克服了用无机电解质增大粒子粒径所引起的胶乳稳定性差、粒子粒径难以控制和耐水性欠佳的缺点。美国道化学公司增大粒子粒径的方法是:首先,在聚丁二烯胶乳(BRL)中,加入一定比例的丙烯酸酯和 MAA的混合物,在过二硫酸钾和十二烷基苯磺酸钠存在下,于 65℃下在聚丁二烯大分子链上进行接枝反应,制得一种以弹性体为核、接枝共聚物为壳的核壳结构附聚剂;然后,将附聚剂质量分数为 20%的分散体添加到粒子粒径为 0.1 μm 固形物质量分数为 35%的 BRL中,调节 pH值,制得附聚率为 42%的附聚胶乳。日本瑞翁公司^[12]开发出了一种用羧基胶乳作为附聚剂,

增大含聚合物溶胀剂胶乳的粒子粒径的附聚技术。具体方法是:先将粒子粒径为 0.09 μm 的 BRL搅拌 0.5 h,尔后在 5 min内向 BRL中添加质量分数为 3.0%、粒子粒径为 0.08 μm 的 Bd-MAA共聚物胶乳,制得粒子粒径为 0.55 μm 的附聚 BRL。由附聚前后胶乳粒子粒径数据可以看出,经附聚的胶乳粒子粒径比未经附聚的胶乳粒子粒径约增大 6倍。

美国通用电气公司^[13]也将含有羧基的丙烯酸类胶乳(AAL)用于增大 BRL粒子粒径。具体方法是:以 BA-MAA共聚物胶乳为附聚剂,在 49~65℃温度下,将定量的 Bd进行乳液聚合,制得粒子平均粒径为 0.33 μm (浊度法测定)的 BRL。美国 Ube Cycon公司^[14]又成功研究出了一种附聚聚合胶乳的方法,并开发出了相应的附聚设备。该方法是:先将酸性、低表面活性的胶乳与表面活性较高的乳化剂进行预混合,然后将预混合胶乳与酸混合,再将混合物送入流动型管式附聚设备中,加入等摩尔的含有极性和非极性两种基团的聚合物附聚剂,用酸调节 pH值,使 pH值 ≤ 6 ,达到附聚胶乳的目的。具体工艺是:将粒子粒径为 0.085 μm 固形物质量分数为 38%、含有 3.5份油酸钾的 BRL,与质量分数为 10%的十二烷基苯磺酸钠水溶液进行预混合,将混合液送至流动型附聚设备中,加入质量分数为 2.5%的醋酸水溶液混合后,再加入附聚剂并进行搅拌,得到粒子平均粒径为 0.25 μm 固形物质量分数为 29%的附聚 BRL。从粒子粒径数据可以看出,附聚后胶乳粒子的粒径大为提高。

2.2.2 大粒径粒子胶乳的合成

80年代初期至 90年代中期,由于人们逐步认识到以前采用的部分化学附聚方法并不理想,导致胶乳质量不稳定、贮存稳定性差和易产生凝聚物等,因此又开发了属于化学附聚范畴的合成大粒径粒子胶乳的技术。

捷克的 Dusan K等采用自由基引发剂,通过乙烯基单体或二烯烃单体的乳液聚合,

制得大粒径 (平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$) 粒子胶乳。具体方法是: 将 1.2 份癸酸钾、0.4 份过二硫酸钾、0.25 份碳酸钾、150 份水和 100 份 St 送入搅拌转速为 $420\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的聚合釜中, 当单体转化率为 20% 时, 将搅拌转速降至 $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 并添加 0.5 份乳化剂, 继续聚合至预定转化率, 所得胶乳的粒子粒径为 $0.36\mu\text{m}$, 表面张力为 $0.058\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 凝聚物质量分数为 0.2%。美国固特异公司采用多元醇组成的第二表面活性剂, 将不饱和芳基单体 丙烯酸烷基酯和不饱和羧基化合物进行乳液聚合, 直接合成一种稳定性好的大粒径粒子胶乳。具体配方为 (质量份): St 71; BA 26; MAA 1.0; AA 2.0; 过二硫酸钾 0.3; Gafac RE410 表面活性剂 3.0; Saful 120 链转移剂 0.85; 氢氧化钾 0.11; 氢氧化钠 0.6; Pluronic F127 多元醇表面活性剂 0.01~0.4; 水 100。采用该配方, 在 54°C 下聚合, 合成粒子粒径为 $0.246\mu\text{m}$ 的胶乳, 该胶乳用于涂料。由此可见, 配方中使用少量的多元醇表面活性剂, 能够增大胶乳粒子的粒径。日本瑞翁公司^[15]合成大粒径粒子胶乳的方法是: 在不多于 2.0 份乳化剂和小粒径粒子胶乳存在下, 将 100 份 Bd 和少量 St 单体直接合成大粒径粒子、耐水的 Bd 共聚胶乳。具体的配方为 (质量份): Bd 90; SBRL (粒子平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$) 10; 歧化松香酸钾 0.5; 过二硫酸钾 0.3; 叔十二碳硫醇 0.2; 水 60。将该配方物料置于聚合釜中加热至 60°C , 反应 62 h, 制得粒子平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的 BRL。用该胶乳涂制的膜具有优异的耐水性。日本旭化成公司^[16]用 100 份脂肪族共轭二烯 (ACD) 和可共聚乙烯基单体的混合物乳液聚合, 制得粒子平均粒径为 $0.25\sim 0.8\mu\text{m}$ 的胶乳。其具体方法是: 将 0.5~1.5 份乳化剂和 0.5~2.0 份溶解度参数为 7~15 的不可共聚溶剂添加到 100 份上述单体中, 加热至较聚合温度低

20°C 的温度, 加入引发剂进行聚合, 在单体转化率达 60% 后, 再加入 0.1~1.0 份乳化剂, 在 $65\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下继续聚合, 得到粒子平均粒径为 $0.31\mu\text{m}$ 的胶乳。

2.3 浓缩技术的发展

随着浸渍制品和海绵制品的发展, 对合成胶乳的固含量提出了愈来愈高的要求, 通常要求其固形物质量分数至少在 60% 以上。目前国外的商品胶乳固形物质量分数一般为 63%~74%。胶乳浓缩一般采用膏化和蒸浓两种技术, 后者的蒸汽喷射、浓缩、薄膜蒸发和汽流浓缩等技术已应用于生产。这些浓缩技术尽管有诸多优点, 但也有一些人所共知的不足之处。为此, 80 年代初期至 90 年代中期, 离心浓缩和直接合成高固含量胶乳技术取得了长足的进步。

2.3.1 离心浓缩技术

美国孟山都公司分析了离心浓缩的缺点, 成功开发了一种具有新特色的离心浓缩技术。具体方法是: 将配方量的 St 和 AN 与接枝丁二烯胶乳混合, 混合物用 Gafac RE610 阴离子表面活性剂乳化, 加入定量的硫酸, 调节 pH 值为 3.0, 并加入质量分数为 15% 的 Monazoline O (硫酸烷基咪唑啉) 阴离子表面活性剂水溶液, 搅拌混合物, 萃取其中的接枝橡胶粒子至油相, 经离心浓缩, 得到浓缩效率为 98%、水的质量分数为 1.2% 的高固含量的胶乳。

2.3.2 高固含量胶乳的合成

法国 National Distillers and Chem 公司将乙烯基酯和 MAA 分段聚合, 制得低粘度、高固含量的共聚物胶乳。具体方法是: 在 65 min 内, 先将 320 份醋酸乙烯单体添加到含 2.5 份多乙烯吡咯烷酮、40 份 Triton x 405 12.5 份 Triton Q S9 40 份醋酸钠、1.65 份过二硫酸铵和 450 份水的混合物中, 于 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下搅拌物料, 完成一段聚合; 然后将 360 份乙烯基酯和 150 份 BA, 定时地添加到一段聚合的物料中, 并加入 0.25 份过二硫酸

铵,搅拌 30 min,结束二段聚合。直接合成出固形物质量分数为 65.2%、粘度为 0.8~ 2.0 Pa[°] s 的胶乳,该胶乳广泛应用于涂料工业。

日本旭化成公司采用同类技术,直接合成出高固含量的胶乳。具体方法是:将 164.8 份水、20.8 份质量分数为 25% 的多氧基壬基苯醚水溶液、20 份质量分数为 26% 的多乙氧基壬基苯磺酸钠水溶液、5.2 份磷酸氢钠、1.6 份过二硫酸钠、509.6 份 St 和 10.4 份 MAA 的乳液,与 37.4 份水、26 份质量分数为 5% 的过二硫酸钠水溶液在 80℃ 下搅拌混合,进行乳液聚合反应,然后按时加入 1.0 份甲醛和亚硫酸钠的缩合物和 5.0 份水,于 60℃ 下继续进行聚合反应,直至达到预定转化率,直接合成出固形物质量分数为 67%、粘度为 3.5 Pa[°] s 的高固含量胶乳。在此应该说,若聚合配方没有磷酸氢钠存在,直接合成出高固含量胶乳是完全不可能的。

参考文献

- 1 Sazuk S. Preparation of copolymer latexes for use as binders for coating on printing paper. Cat Pat, Appl, CA 2 091 871, 1993. 1
- 2 Murol, Toshimasa. Preparation of low viscosity copolymer. JP 0 457 802, 1992. 1~ 8
- 3 Ignac C. Coemulsification agent for producing synthetic latex with smaller particle size and narrow distribution. Czech, CS 271 717, 1991. 1

- 4 Tsai, Thomas C H. AN-Bd-vinylpyridine rubber latex adhesives. Eur Pat, Appl, EP 402 991, 1990. 1
- 5 Marian Sand, Wieslaw K. Use of anionic surfactants in the manufacture of carboxylic latexes of butadiene copolymers. Pol, PL 167 625, 1995. 1~ 5
- 6 Snyder B S. Emulsion polymer blend of multistage latex and a non-film-forming latex. U S A, USP 5 308 890, 1994. 1
- 7 Kireev A G. Streamlined manufacture of Bd-St rubber latex in presence of electrolytes. U S S R, SU 1 401 034, 1988. 2
- 8 Anon. Control of continuous emulsion polymerization process. JP 58 206 602, 1983. 1~ 2
- 9 Yamazaki, Kenich. Removal of volatile substances from polymer latexes. JP 62 257 902, 1987. 1~ 8
- 10 Yakubov S D, Chunin E D. Defoamer composition in steam stripping butadiene-styrene latexes. U S S R, SU 1 213 049, 1986. 1~ 10
- 11 Sugimori, Teruhiko. Polymer Latexes containing small amounts of unreacted monomers. JP 6 236 401, 1987. 2
- 12 Kobayashi, Kuniomi. Enlargement of rubber latex particle by caroxy polymer. JP 01 126 301, 1989. 1~ 6
- 13 Kidder R K. Manufacture of emulsion-polymerized Bd rubber of increased particle size using acrylic latexes. Eur Pat, Appl, EP 433 710, 1991. 1~ 10
- 14 Goto H. Apparatus and method for agglomerating a polymer latex. Eur Pat, Appl, EP 271 684, 1988. 1
- 15 Kobayashi, Kuniomi. Manufacture of water-resistant Bd polymer latexes with large particle size. JP 6 348 313, 1988. 1~ 8
- 16 Elita, Shinya. Manufacture of rubber latexes with large particle diameter. JP 0 827 204, 1996. 1~ 4

收稿日期 1997-02-09

法国的橡胶工业

英国《欧洲橡胶杂志》1996年 178卷 9期 26页报道:

法国橡胶工业主要分为三部分: 轮胎、橡胶工业制品和翻胎。在 81.63亿美元的总销售额中,轮胎占 56%,橡胶工业制品约占 40%,翻胎占剩余的 3%~ 4%。但就耗胶量而言,轮胎所用橡胶占法国耗胶量的 70%以上,而橡胶工业制品仅占 32%。尽管 1995年原材料价格大幅度增长,但轮胎售价却平均下降 3%,使长期指数跌至 98.7(以 1990年为 100) 而橡胶工业制品却比 1990年增长

了 2.7%。

橡胶工业制品出口增长强劲,从 1992年占总产量的 41%,增长到 1993年的 52%和 1995年的 59%。1992~ 1994年轮胎出口量稳定在总产量的 77%左右,而 1995年降至 74%。

为用户定制的混炼胶的销量是法国增长最快的,1995年法国混炼胶销量为 53 570 t,同比增长 11%。另一个增长最快的是橡胶与金属结合制品,增长率超过了 20%。

(涂学忠摘译)