

国外 15 年来合成胶乳新品种

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)

摘要 介绍了国外 15 年来发布的有关合成胶乳新品种方面的专利技术。重点阐述了各生产厂家对专用胶乳(包括补强羊毛胶乳、路标胶乳、防腐胶乳、抗木材裂缝涂料胶乳、耐铈平涂料用胶乳、纤维橡胶粘接用胶乳和 ABS 树脂用胶乳)、功能化胶乳(包括耐热胶乳和阻燃胶乳)、特种胶乳(包括无皂胶乳、等粒径聚合物胶乳、高苯乙烯丁苯胶乳、离子胶乳和硫化胶乳)和结构化胶乳(包括空心聚合物胶乳、就地粘接结构化胶乳、核-壳结构化胶乳、纸遮光剂用结构化胶乳和互穿聚合物网络胶乳)的开发。

关键词 合成胶乳, 专利, 功能化胶乳, 结构化胶乳

随着合成橡胶工业的发展, 合成胶乳的用途也不断拓宽, 需求量越来越大, 用户对其提出的质量和性能要求也越来越高, 市场竞争非常激烈, 为此, 国外各合成胶乳厂从 1982 年开始先后研究、开发和生产了各种专用胶乳、功能化胶乳、特种胶乳和结构化胶乳, 现介绍如下。

1 专用胶乳

1.1 补强羊毛胶乳

德国布纳化工厂研究成功了一种具有优良粘合力和高操作速率的补强羊毛用羧基丁苯胶乳(XSBRL)^[1]。它是先将少部分丁二烯(Bd)、苯乙烯(St)和不饱和羧酸进行乳液共聚制得种子胶乳后, 再将大部分剩余单体[质量分数为 1%~20%的四氢化钛酸酐和质量分数为 99%~80%的丙烯酸(AA)的混合物]送入聚合釜中进行聚合制得的。具体聚合工艺: 将 10 份 Bd, 7 份 St 和 0.6 份 AA 于 60℃下用过二硫酸钾引发聚合制成种子

胶乳, 然后将 40 份 Bd, 40 份 St 和 2.4 份 AA 加入聚合釜中聚合 8 h, 再加入四氢化钛酸酐继续进行聚合, 制得的 XSBRL 拉伸强度为 3.9 MPa, 扯断伸长率为 350%, 固形物质量分数为 50%。将其在 120℃下加热 10 min, 其拉伸强度和扯断伸长率分别为 5.9 MPa 和 320%。

1.2 路标胶乳

Seffers F 等开发成功一种具有优良耐磨性和耐水性的路标用羧基丁腈胶乳(XN-BRL)^[2]。它是通过将质量分数为 42%~44%的丙烯腈(AN), 质量分数为 54%~56%的 Bd 和质量分数为 2%~4%的不饱和羧酸在特定条件下乳液聚合制得的。具体聚合工艺: 将 12.5 份 AN、15.8 份 Bd、1.1 份 AA、1.5 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、0.2 份叔十二碳硫醇、0.3 份过二硫酸钾、0.06 份乙二胺四乙酸(EDTA)、0.13 份硫酸钠、0.65 份十二烷基苯磺酸钠、0.8 份十二烷基琥珀酸钠和 156 份水混合(混合物的 pH 值为 3.9), 在 65℃×30 min 条件下进行乳液聚合, 再加入 50.5 份 AN, 62.9 份 Bd 和 0.9 份叔十二碳硫醇, 继续聚合 8 h(此时单体转化率为 60%~65%), 用氢氧化钠将聚合液的 pH 值调节为 6.8, 再在 70~72℃下继续聚

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等方面的研究。多次获得中国石化总公司的科技进步和情报成果奖。已发表论文 30 余篇。合著有《中国石化商品手册》和《合成橡胶专业继续教育工程教材》。

合,制得 XNBRL 的单体转化率为 100%,固形物质量分数为 48.2%,凝聚物质量分数为 0.015%,表面张力为 $0.0324 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,残余单体的质量分数为 0.05%,膜强度为 10.3 MPa,在一定条件下膜的磨耗体积为 74 mm^3 。

1.3 防腐胶乳

德国布纳化工厂开发成功一种防腐涂料粘合剂用羧基丁苯防腐胶乳³。具体聚合工艺:将 758 份 Bd,1140 份 St,9.5 份 AA 和 7.0 份富马酸(FMA)的混合物,在氧化还原催化体系作用下进行乳液聚合制得。

1.4 抗木材裂缝涂料胶乳

日本住友瑞加塔克公司研制了一种户外使用稳定性好的抗木材裂缝涂料用乳胶⁴。它是通过配方量的共轭二烯烃、不饱和羧酸酯及不饱和羧酸等进行乳液聚合制得的。具体聚合工艺:将 30 份 Bd,20 份 St,5 份 AN,25 份 MMA,10 份丙烯酸丁酯(BA),5 份 AA 和 5 份衣康酸(IA)的混合物置于含有 0.5 份叔十二碳硫醇、1.2 份烷基苯磺酸钠、0.5 份碳酸氢钠和 0.8 份过二硫酸铵的水溶液中,在 65°C 下进行乳液聚合后,再与 9 份多氧乙烯烷基醚硫酸酯相混合,得到初始粘度为 $0.12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的抗木材裂缝的涂料。户外暴露实验表明,每平方米木材涂该涂料 40 g,不出现龟裂及变色现象。

1.5 耐平整涂料用胶乳

日本合成橡胶公司研究开发了一种抗表面平整涂料用共轭二烯烃共聚物胶乳⁵。它是在 1.0 份过氧化氢异丙苯存在下,将 50 份 Bd,1.0 份 AA,2.0 份甲基丙烯酸(MAA)和 47 份 St 进行乳液聚合制得的。该胶乳与定量的填充剂混合,调制成固形物质量分数为 75%的涂料,用该涂料制成厚度为 $200 \mu\text{m}$ 的膜,具有优良的耐平整性和耐水性。

1.6 纤维-橡胶粘接用胶乳

80 年代后期,日本瑞翁公司开发了一种纤维-橡胶粘接用胶乳⁶。具体聚合工艺:将

30 份 Bd,9 份 St 和 1.0 份 MMA 进行乳液共聚,当单体转化率为 60%时,加入 40 份 Bd,5 份 St 和 15 份 2-乙烯基吡啶继续进行聚合,制得含有吡啶基和羧基的共聚物胶乳。用 100 份该胶乳与 16.6 份间苯二酚、146 份质量分数为 37%的甲醛水溶液、1.3 份氢氧化钠和 333.5 份水混合,再与 30 份硫化剂 Vulcabond E 混合,可制得各种轮胎、胶管和软管中纤维-橡胶粘接用的混合物。

1.7 ABS 树脂用胶乳

日本旭化成工业公司制得一种合成 ABS 树脂专用胶乳⁷。它是将 100 份脂肪族共轭二烯烃单体(ACD)和共聚型乙烯基单体混合物乳液聚合,在单体转化率小于 20%时,将 0.5~20 份溶解度参数为 7~15 的非聚合型有机溶剂和 0.1~1.5 份乳化剂加至聚合体系中继续聚合制得。具体聚合工艺:将 20 份 Bd 加至含有丁醇、叔十二碳硫醇、歧化松香酸钾、Nonsoul TNI、过二硫酸钠、氢氧化钠、硫酸钠和水的溶液中进行聚合,再将 80 份 Bd 和添加剂加入上述聚合体系中在 80°C 下聚合,得到平均粒径为 $0.32 \mu\text{m}$ 的上述胶乳。

2 功能化胶乳

2.1 耐热胶乳

德国布纳化工厂研制出一种具有优良运输稳定性的耐热丁腈胶乳(NBRL)⁸。具体聚合工艺:将 36 份 AN、61 份 Bd、3 份 MAA、122 份水、1.2 份十二烷基磺酸钠和 3.6 份聚氧乙烯-聚氧丙烯加成物,在预定的工艺条件下进行乳液聚合,制得可用作非织物粘合剂的耐热 NBRL。

2.2 阻燃胶乳

日本旭化成工业公司成功开发出一种可广泛用于各种耐火装饰织物、泡沫制品和纸等的阻燃胶乳涂料⁹。它是将含亚乙烯基氯化物的胶乳(氯的质量分数为 30%~65%)或含乙烯-亚乙烯基氯化物的胶乳(氯

的质量分数为 30%~54%)、溴化二苯醚(溴的质量分数大于 70%)和磷酸酯或氢氧化铝(平均粒径小于 $2.0\ \mu\text{m}$)相混合制得。具体配方为: AA-BA-二丙烯酸新戊基乙醇酯-亚乙烯基氯化物的共聚物胶乳(氯的质量分数为 40%) 52; 溴化二苯醚(溴的质量分数为 83%) 35; 磷酸三氯乙基酯 5; 氢氧化铝(平均粒径为 $1.0\ \mu\text{m}$) 8。

美国 Great Lakes Chem 公司研制出可用于耐火涂料、油漆、粘合剂和密封胶等方面的阻燃胶乳^[10]。它是在叔十二碳硫醇存在下, 将芳香环溴化单体、甲基丙烯酸烷基酯和羧酸等单体, 于 $50\ ^\circ\text{C}$ 下乳液聚合 15 h 制得的, 单体转化率为 100%。

与此同时, 该公司还开发出一种阻燃溴化苯乙烯聚合物胶乳^[11]。它是由溴化苯乙烯、甲基丙烯酸烷基酯和不饱和酯经乳液聚合制得的。具体聚合工艺: 在 0.2 份叔十二碳硫醇和 3 份十二烷基磺酸钠存在下, 将 34 份二溴化苯乙烯、66 份丙烯酸-2-乙基酯和 180 份水混合, 采用过二硫酸钾引发体系, 于 $50\ ^\circ\text{C}$ 下进行乳液聚合。

3 特种胶乳

3.1 无皂胶乳

德国布纳公司开发出一种无皂自交联橡胶胶乳。它是由二烯烃、乙烯基芳香化合物或甲基丙烯酸胺单体通过多级乳液聚合制得的。具体聚合工艺: 将 25.5 份 Bd、23.4 份 St、1.15 份质量分数为 90% 的 MMA、0.24 份过二硫酸铵、0.02 份叔十二碳硫醇、0.06 份质量分数为 25% 的氨水和 193 份水的混合物在聚合釜中搅拌均匀, 使其 pH 值调节为 4.3, 再在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下聚合 4 h, 使聚合液的固形物质量分数变为 20%, 再向聚合釜中加入 25.5 份 Bd、23.4 份 St、1.15 份质量分数为 90% 的 MMA、0.4 份 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、0.06 份叔十二碳硫醇、0.16 份过二硫酸铵、0.08 份质量分数为

25% 的氨水和 10.2 份水, 搅拌使 pH 值为 4.5, 继续聚合 11 h, 制得一种无凝聚物、固形物质量分数为 44.4%、粒径 $0.07\sim0.25\ \mu\text{m}$ 的共聚物胶乳。用它涂成 0.6 mm 厚的膜, 在 $150\ ^\circ\text{C}\times 2.5\ \text{min}$ 硫化条件下, 硫化前后的扯断伸长率分别为 1050% 和 840%。

3.2 等粒径聚合物胶乳

日本积水塑料公司生产一种等粒径聚合物胶乳^[12]。它是在小于 0.5 倍临界胶束下, 将不饱和单体、聚合物乳化剂、表面活性剂和乳液稳定剂在水中混合, 控制压力, 将它通过 Nonomizer, 再将混合液加热聚合制得。采用这种方法, 将 MAA 和二甲基丙烯酸乙基乙二醇酯, 在偶氮双异戊腈、月桂基硫酸钠和磷酸钙的存在下进行乳液聚合, 制得等粒径聚合物胶乳。

3.3 高苯乙烯丁苯胶乳

德国布纳化工厂开发出一种高苯乙烯质量分数的共聚物胶乳^[13]。具体聚合工艺: 将 195 份 Bd、50 份 St、6.2 份聚乙氧基烷基苯酚、1.6 份过二硫酸钾、4.9 份碳酸氢钠和 6000 份水的混合物在聚合釜中搅拌, 于 $90\ ^\circ\text{C}$ 下聚合 1.0 h, 使聚合乳液固形物质量分数达 18%~20%, 再加入 40 份聚乙氧基脂肪醇、3.4 份过二硫酸钾和 0.6 份聚乙氧基烷基苯酚, 3h 后再加入 408 份 St, 搅拌 60 min 继续进行聚合, 制得固形物质量分数为 51%、无凝聚物、机械稳定性良好、放置 6 个月粘度无变化的 SBRL。

3.4 离子胶乳

3.4.1 阳离子胶乳

在 80 年代中期, 日本瑞翁公司开发出一种用于造纸业的阳离子聚合物胶乳^[14]。它是由含有铵盐的乙烯基不饱和单体和可共聚乙烯基不饱和单体在氧化还原催化体系作用下进行乳液聚合, 制得种子胶乳, 再将其与单体和引发剂混合, 进行种子聚合制得的。具体聚合工艺: 将 33 份二甲基氨基乙基异丁酯、900 份水、67 份 St、0.3 份叔十二碳硫醇、

0.3 份 2,2'-偶氮(2-氨基二丙烷)和 6.7 份盐酸置于聚合釜中,在 60 °C 下进行聚合得到种子胶乳。再将其与 260 份 St 和 306 份 Bd 混合,在氧化还原催化体系作用下,于 60 °C 下进行 4 h 种子聚合,制得固形物质量分数为 39.6% 的聚合物胶乳。

日本住友瑞加塔克公司也生产一种无凝聚物的阳离子胶乳^[15]。它是由阳离子单体、含羧基的乙烯基单体、 α -共轭二烯烃单体和其它烯烃在阳离子乳化剂存在下进行乳液聚合而制得的。具体聚合工艺:在聚合釜中,将水、引发剂、Bd、St、AA、3-甲基丙烯酸-2-羧基丙烯三甲基铵氯化物、巯基链转移剂和月桂基三甲基铵乳化剂搅拌混合,加热至 50 ~ 60 °C,进行乳液聚合,制得凝聚物质量分数仅为 0.011% 的阳离子胶乳。如果配方中采用十二烷基苯磺酸钠替代月桂基三甲基铵乳化剂,制得的胶乳是完全凝聚的胶乳。

3.4.2 阴离子胶乳

在 80 年代后期,英国 Catex 公司研制出一种广泛用于沙质土壤、涂料、粘合剂掺混料和浸渍等领域的聚氧乙烯胺改性阴离子胶乳^[16]。它是由磺酸盐作为乳化剂制得的 XSBRL 和聚氧乙烯胺按配方量相混合得到的。它具有优异的固沙性、粘合性和可混性。

3.4.3 两性胶乳

法国罗纳-普朗克公司开发一种用于涂料和纸及非织物粘合领域的共轭二烯烃共聚物两性胶乳^[17]。它是在阳离子乳化剂存在下,使可溶性含氮乙烯基化合物和非离子共聚单体进行乳液聚合,再加入二烯烃单体继续进行聚合制得的,其 pH 值为 7.6,粘度为 175 mPa·s,平均粒径为 0.24 μm , pH 值为 4.5 和 9 时的电动势分别为 +4.1 和 -35 mV。

3.5 硫化胶乳

3.5.1 可自硫化胶乳

美国道化学公司开发出一种可自硫化的胶乳^[18]。它是由噻唑啉改性的分散粒子的

分散体和含有侧噻唑啉等基团的聚合物组成。该胶乳的制品具有良好的强伸性能和优异的耐水溶液性能。Bd-2-异丙基-2-噻唑啉-St 共聚物胶乳,是在叔十二碳硫醇存在下,通过单体乳液共聚制备的。它与 AA-BA-St 共聚物胶乳相混合,得到可自硫化胶乳。其在环境温度下干燥或在 80 ~ 150 °C 下硫化 5 min,形成透明性膜,干膜的拉伸强度和扯断伸长率分别为 21.2 MPa 和 1130%;湿膜的拉伸强度和扯断伸长率分别为 11.6 MPa 和 1467%。

3.5.2 室温硫化胶乳

美国 SCM 公司生产一种用于防护性涂料的室温硫化胶乳^[19]。它是在聚合物 pH 值大于 7.2 的条件下,通过不饱和亚胺和乙烯基化合物乳液聚合制备的。聚合所用不饱和亚胺单体是由 22.5 份二乙烯基三胺、51.5 份异丁甲酮和 26 份甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料制成的。具体制备工艺:将 10.1 份不饱和亚胺、55.7 份 BA 和 34.2 份 MMA 混合,在 pH 值为 8.1 ~ 9.0 时进行乳液聚合,得到室温硫化胶乳。取 100 份该胶乳和 10 份丙烯酸三聚氰酰胺混合,将混合液酸化至 pH 值为 4,涂在基质上,室温硫化数分钟,可得到室温硫化乳膜。

3.5.3 可热硫化胶乳

在 80 年代中期,德国布纳公司研制出一种用于制备泡沫胶制品的可热硫化 Bd-St 接枝共聚物胶乳^[20]。具体聚合工艺:在聚合釜中搅拌由 84 份水、0.2 份质量分数为 17% 的油酸钾水溶液、0.1 份碳酸钾、0.015 份 EDTA 四钠盐、10 份 St 和 0.15 份过二硫酸铵组成的乳液,加热 1 ~ 2 h 使温度升至 70 °C 进行乳液聚合,得到平均粒径为 0.04 μm 的聚苯乙烯种子胶乳。将聚合温度升至 75 °C,往胶乳中再加入配方量的油酸钾水溶液、过二硫酸铵、叔十二碳硫醇、Bd 和 St 等进行种子聚合,制得固形物质量分数为 50%、平均粒径为 0.22 μm 的 SBRL。取一定量的

SBRL, 再加入 St 和 Bd 混合单体, 继续进行聚合, 至单体转化率达到 65%, 制得固形物质量分数达 76% 的可热硫化胶乳。该胶乳适用于制造具有低压缩永久变形和高拉伸强度、扯断伸长率和硬度的泡沫胶制品。

4 结构化胶乳

4.1 空心聚合物胶乳

美国道化学公司开发出一种用作涂料的颜料, 特别是纸和纸板涂料颜料的空心聚合物胶乳^[21]。将以甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲酯共聚物为核, 甲基丙烯酸烷基酯-MAA-St 为壳的可水解和膨胀胶乳, 在 120 °C 的氢氧化钠水溶液中进行水解和膨胀, 可得到空心结构胶乳。

日本瑞翁公司开发出一种低气味高玻璃化温度的空心聚合物胶乳^[22]。先将 5 份 St 和 44 份质量分数为 10% 的氢氧化钾水溶液与羧基改性共聚物胶乳(由 93 份 St、7 份丁烯酸、0.2 份十二烷基苯磺酸钠、25 份质量分数为 30% 的过二硫酸钾水溶液和 230 份水混合进行乳液聚合, 至单体转化率为 98% 时制备的, pH 值为 2.3, 平均粒径为 0.45 μm) 混合, 于 80 °C 下加热 3 h, 加入 140 份丁烯酸, 再将温度升至 80 °C 后加入 10 份质量分数为 30% 的过二硫酸钾溶液, 继续聚合至单体转化率达到 99%, 制得平均粒径为 0.51 μm 、细孔平均直径为 0.17 μm 、玻璃化温度为 105 °C 的空心聚合物粒子胶乳。

4.2 就地粘接结构化胶乳

美国道化学公司研制出一种用于粘合剂领域的就地粘接结构化胶乳^[23]。它是由一种玻璃化温度为 -5 ~ 70 °C 的聚合物粘合剂和另一种与之相容的、相对分子质量小于 5 000、玻璃化温度为 -15 ~ 15 °C 的聚合物粘合剂组成的。该胶乳是以四氯化碳为链转移剂, 将 23.4 份 St 和 6.0 份 Bd 进行乳液聚合, 得到一种胶乳粘合剂, 在该粘合剂的存在下, 将 19.6 份 St, 49.0 份 Bd 和定量的 IA 继

续聚合, 再与另外一种聚合物粘合剂相混合制得的。

4.3 核-壳结构化胶乳

日本合成橡胶公司开发出一种可用作着色纸涂料的核-壳结构化胶乳^[24], 它可使着色纸具有优良的光泽性、粘合性和韧性。该胶乳固形物质量分数为 5% ~ 30%, 凝胶质量分数为 20% ~ 95%, 平均粒径为 0.07 ~ 0.4 μm , 壳的质量分数为 80% ~ 85%。胶乳中聚合物是通过 20% ~ 60% 的二烯烃和 40% ~ 80% 的可共聚单体乳液聚合, 得到玻璃化温度为 30 ~ 80 °C、平均粒径为 0.05 ~ 0.3 μm 的核, 后以核为种子继续聚合剩余单体, 生成玻璃化温度为 -20 ~ -6 °C 的壳制得的。而通过 Bd, St, MMA 和二乙烯基苯(DVB)进行乳液聚合制得的核-壳结构共聚物胶乳, 其核的玻璃化温度为 40 °C, 壳的玻璃化温度为 -18 °C, 凝胶质量分数为 64%, 平均粒径为 0.2 μm 。

4.4 纸遮光剂用结构化胶乳

美国道化学公司开发一种高性能的纸遮光剂用结构化共聚物胶乳^[25]。该胶乳粒子的核具有光散射性, 玻璃化温度高于 80 °C, 而其壳玻璃化温度低于 25 °C。以聚苯乙烯(PS)为核(玻璃化温度为 100 °C), AA-Bd-St 共聚物为壳组成的核-壳结构胶乳的核壳之比为 70:30 时, 胶乳平均粒径为 0.155 μm 。用该胶乳生产的纸蔽光性和光散射性得到明显的提高。

4.5 互穿聚合物网络胶乳

美国道化学公司开发出一种对热光稳定的互穿聚合物网络(IPN)结构胶乳。它是用含有乙烯基化合物和多乙烯基化合物交联聚合物, 通过与二烯烃和疏水乙烯基化合物的乳液聚合使亲水聚合物为连续相, 疏水聚合物为分散相, 在每个胶乳粒子内部形成相互排斥的微区。具体聚合工艺: 将 BA, St, AA 和甲基丙烯酸烯丙基酯在氧化还原催化体系的存在下进行乳液聚合, 制得平均粒径为

0.13 μm 的聚合物胶乳。再以该胶乳中的聚合物为网络,使 Bd 和 St 继续进行聚合,得到平均粒径为 0.2 μm 的 IPN 结构胶乳。

参考文献

- 1 Steffers F. Carboxyl latexes for strengthening fleeces. Ger (East), DD219 782, 1985
- 2 Steffers F. Latex for roadway markers. Ger(East), DD211 119, 1984
- 3 Weber L, Hoffmann K, Niklas N. Corrosion-inhibiting latexes. Ger(East), DD224 601, 1985
- 4 Yamazaki Kenichi. Crack-preventing coating for wood. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP60 255 866, 1985
- 5 Watabe Yasuhisa. Conjugated diene copolymer latexes for baking-type chipping resistant coatings. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP0 665 525, 1994
- 6 Kuki Hiroshi. Adhesive composition for rubber and fiber. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP4 239 679, 1987
- 7 Ebata Shinya, Oosawa Hirotugu. Manufacture of rubber latexes. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP0 827 227, 1996
- 8 Stodolka H. Preparation of heat-resistant latexes of AN-Bd copolymer. Ger(East), DD300 673, 1992
- 9 Jogo Hiroyuki. Fireproofing latex coating. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP6 109 490, 1986
- 10 Liang W J. Preparation and uses of fire-resistant brominated aromatic monomer alkyl (methyl) acrylate copolymer latexes. PCT Int Appl, WO9 204 387, 1992
- 11 Rose R S. Flame-retardant brominated styrene polymer latex coating. PCT Int Appl, WO920 417, 1992
- 12 Kusaka Akyoshi, Senda Takashi, Kinugawa Koichi. Method for manufacture of polymer latex with uniform particle size. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP07 292 003, 1995
- 13 Steffers F, Hacassler G, Herchet S. Copolymer latexes of high St content. Ger(East), DD203 551, 1983
- 14 Hasegawa Jun. Cationic polymer latex. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP6 126 1302, 1986
- 15 Toyoda Yasushi. Manufacture of agglomerate-free cationic latexes. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP62 263 211, 1987
- 16 Kotoro O. Modification of anionic SBR latexes with polyoxyethylated amines. Brit. UK Pat, Appl, GB2 218 993, 1989
- 17 Frederic L. Stable and amphoteric latex of copolymers from conjugated diene. Fr Demande, FR2 540 126, 1984
- 18 Keskey W H. Self-curable latex composition. USA, USP4 474 923, 1984
- 19 James T K. Room temperature cure latexes. USA, USP4 328 144, 1982
- 20 Helff S. Hot-curable latexes. Ger(East), DD244 621, 1986
- 21 Lee D I. Preparation and uses of hollow copolymer latex particles. USA, USP5 157 084, 1992
- 22 Toda Hideki. Preparation of latexes containing hollow polymer particle with high glass transition temperature. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP05 279 409, 1993
- 23 Makati A C. In-situ tackified structured latexes compositions. USA, USP5 236 991, 1993
- 24 Betssho Nobuo. Coating composition for paper. Jap Kokai Tokkyo Koho, JP0 106 195, 1989
- 25 Medardo M. Structured polymer latexes as opacifiers for paper. USA, USP4 806 207, 1989

收稿日期 1997-03-11

弹性体需求将增长

美国《橡胶和塑料新闻》1997 年 1 月 6 日 3 页报道:

据 Freedonia 集团公司研究,今后几年全球商品弹性体的需求量年增长率为 3.6%,到 2000 年将增加到 920 万 t。轮胎用主要弹性体,例如 SBR, BR 和 IIR 将得益于原配胎和替换胎市场的稳定增长。SBR 仍将是主要的 SR 品种,而 BR 的增长比较强劲。轮胎需求弹性体的年增长率也将为 3.6%,到 2000 年将增加到 530 万 t。由于原材料的激

烈竞争,世界橡胶工业制品弹性体的需求量将维持不变。载重汽车轮胎和公共汽车轮胎性能较差以及轮胎工业在政府中的影响衰退引发了 SR 在轮胎中用量的下降。但是,一些新因素正在稳定 SR 在轮胎中的应用。首先是使用较多 SR 的高性能轮胎的普及程度已经提高。其次,使用较大规格轮胎的较大轿车在发达地区正逐步投入使用。最后,载重汽车和公共汽车产量增长正在促进 SR 需求增长。

(涂学忠译)