

钴盐粘合增进剂的生产与需求分析

肖英¹, 胡浩², 黄超明¹, 李毅¹

(1. 西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 简述钴盐粘合增进剂品种的发展, 介绍新癸酸钴和硼酰化钴的制备工艺。概述世界和我国钴盐粘合增进剂的供需情况, 2012年世界钴盐粘合增进剂需求量约1.8万t; 根据我国子午线轮胎的产量测算, 2012年我国钴盐粘合增进剂的产能已达到1万t, 消费量超过6000 t。我国钴盐粘合增进剂企业应重视钴盐粘合增进剂产品的升级换代。

关键词: 钴盐粘合增进剂; 新癸酸钴; 硼酰化钴; 产量; 需求量; 子午线轮胎

随着汽车制造业和交通运输业的迅猛发展, 传统的斜交轮胎正逐步被性能优异的子午线轮胎所代替。子午线轮胎的骨架材料全部或部分采用钢丝帘线, 在胶料中加入钴盐粘合增进剂可以明显提高橡胶与钢丝帘线的粘合性能, 因此钴盐粘合增进剂已成为子午线轮胎生产中不可缺少的原材料。

2010年工业和信息化部公布的《轮胎产业政策》中明确指出: 加大安全、节能、环保的高性能子午线轮胎的发展力度, 2015年乘用车轮胎子午化率要达到100%, 轻型载重车轮胎子午化率达85%, 载重车轮胎子午化率达到90%; 提高国产大型客车和载重车装配轮胎的子午化率, 2015年基本实现装配轮胎子午化和无内胎化。我国钴盐粘合增进剂的需求量与子午线轮胎的需求量成正比, 未来3~5年轮胎子午化率的提高必将带动钴盐粘合增进剂需求量的增长。

1 钴盐粘合增进剂生产工艺概况

国内外广泛使用的钴盐粘合增进剂有环烷酸钴(钴质量分数10%~11%)、硬脂酸钴(钴质量分数9%~10%)、新癸酸钴(钴质量分数20%~21%)和硼酰化钴(钴质量分数22%~23%)等品种。

环烷酸钴原本是油漆工业用的催干剂, 为钴质量分数6%~8%的液体产品, 20世纪50~60年代被转用作橡胶与钢丝帘线的粘合增进剂, 用于制造子午线轮胎、输送带和胶管。20世纪60年代以后, 世界

上相继对丙酸钴、丁酸钴、辛酸钴、硬脂酸钴、水杨酸钴、对羟基苯甲酸钴、二硫代氨基苯甲酸钴、新癸酸钴和硼酰化钴进行开发研究。其中新癸酸钴和硼酰化钴胶料老化后的粘合性能更突出, 这2种钴盐应用也最广泛。

目前国内外制备新癸酸钴大多以硫酸钴为初始原料, 先将其制备成氢氧化钴或碱式碳酸钴, 再与低碳羧酸、中碳羧酸和高碳羧酸在高温搅拌下反应, 同时减压除去生成的水, 制得熔融状态的新癸酸钴, 经造粒, 冷却, 制得产品。新癸酸钴制备流程见图1。

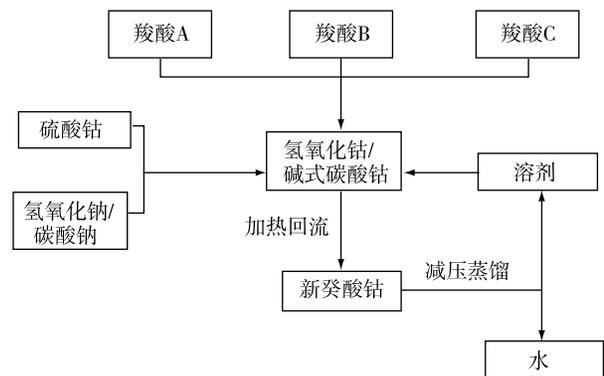


图1 新癸酸钴制备流程

硼酰化钴是迄今为止性能最优异、价格也最昂贵的钴盐粘合增进剂。其分子结构中心的硼酰基能吸附胶料中的酸性或碱性介质, 对钢丝有缓蚀作用, 硼元素的存在提高了粘合结构的耐热性能。与

新癸酸钴类似，制备硼酰化钴大多以硫酸钴为初始原料，先将其制备成氢氧化钴或碱式碳酸钴，再与低碳羧酸和高碳羧酸在高温搅拌下反应，同时减压除去生成的水，然后加入硼酰化剂，在高温下反应一段时间后，减压除去生成的酯，从而制得熔融状态的硼酰化钴，经造粒，冷却，制得产品。硼酰化钴制备流程图2。

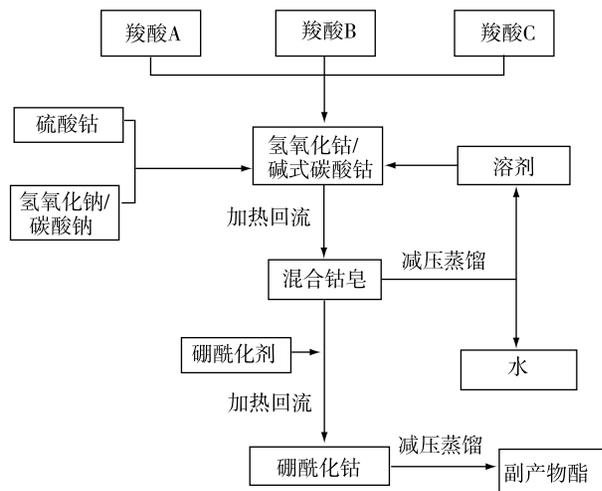


图2 硼酰化钴制备流程

经过多年的改革和变迁，各钴盐粘合增进剂企业的生产工艺不尽相同且各具特色，主要体现在羧酸的品种和配比不同、氢氧化钴/碱式碳酸钴的干燥工艺不同、溶剂品种不同等。

20世纪90年代，人们开始寻求既能降低成本，同时又能达到钴盐粘合增进剂性能的新型粘合增进剂，如锌、镍、钼和钛等金属盐。这些金属盐单独使用的效果可能不及钴盐粘合增进剂，但是2种及2种以上金属盐配合使用，或金属盐与少量水合无机盐并用，就可以获得稳定的粘合性能，其效果甚至优于单独使用的钴盐粘合增进剂。由于钢丝与橡胶的粘合性能是子午线轮胎的关键性能之一，轮胎企业对此十分重视，因此采用复合金属盐替代钴盐粘合增进剂还需要一个过程。

2 世界钴盐粘合增进剂的供需情况

2.1 生产情况

国外主要钴盐粘合增进剂生产企业为美国OMG公司和Shepherd公司、日本大日本油墨化学工业公

司、澳大利亚爱柏斯公司等。国外主要钴盐粘合增进剂生产企业和产品牌号见表1。

表1 国外主要钴盐粘合增进剂生产企业和产品

| 企业 | 主要产品牌号 |
|---------------|--------------------------------|
| 美国OMG公司 | |
| 硼酰化钴 | Manobond 680C, Manobond C22.5 |
| 新癸酸钴 | Manobond CN20.5, Manobond 740C |
| 硬脂酸钴 | Manobond CS95 |
| 美国Shepherd公司 | |
| 硼酰化钴 | Comend A, Comend B |
| 新癸酸钴 | Cobalt neodecanoate |
| 环烷酸钴 | Cobalt naphthenate |
| 硬脂酸钴 | Cobalt stearate |
| 澳大利亚爱柏斯公司 | |
| 新癸酸钴 | Texistab Cobalt 20.5 |
| 硼酰化钴 | Texibond Cobalt 22.5 |
| 环烷酸钴 | Texistab Cobalt 10.5 |
| 硬脂酸钴 | Texistab Cobalt 9.5 |
| 日本大日本油墨化学工业公司 | |
| 新癸酸钴 | DIC7000 |
| 硼酰化钴 | DIC7200 |

2.2 需求情况

国外全钢载重子午线轮胎占子午线轮胎的比例不足15%，小于我国；半钢子午线轮胎的比例大于我国。全钢载重子午线轮胎是钴盐粘合增进剂最大的下游消费领域。世界钴盐粘合增进剂需求量见表2。

从表2可以看出，2012年世界钴盐粘合增进剂需求量1.81万t。随着世界汽车和轮胎产业的发展，钴盐粘合增进剂的消费量还将进一步扩大，预计2015年将达到2.5万t。

3 我国钴盐粘合增进剂的供需情况

3.1 生产情况

与国外相比，我国钴盐粘合增进剂的起步较晚，生产规模较小，20世纪80年代以前钴盐粘合增进剂全部依赖进口。20世纪80年代，原镇江冶炼厂与北京橡胶工业研究设计院合作，实现了RC系列钴盐粘合增进剂的国产化。至此，我国的钴盐粘合增进剂生产才开始起步，逐渐告别完全依赖进口的局面。

经过30多年的发展，目前我国钴盐粘合增进剂

表2 2010-2012年世界钴盐粘合增进剂需求量

| 项 目 | 2010年 | 2011年 | 2012年 |
|----------------------|-------|-------|-------|
| 轿车轮胎和轻型载重轮胎 | | | |
| 产量/亿条 | 13 | 13.5 | 14.2 |
| 钴盐粘合增进剂需求量/万t | 0.39 | 0.41 | 0.43 |
| 载重轮胎 | | | |
| 产量/亿条 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
| 钴盐粘合增进剂需求量/万t | 0.80 | 0.90 | 1.00 |
| 其他轮胎钴盐粘合增进剂需求量/万t | 0.12 | 0.15 | 0.20 |
| 非轮胎橡胶制品钴盐粘合增进剂需求量/万t | 0.10 | 0.12 | 0.18 |
| 钴盐粘合增进剂需求量合计/万t | 1.41 | 1.58 | 1.81 |

年生产能力已达到1万t,年产量约6000 t,规模较大的生产企业主要包括浙江金茂橡胶助剂有限公司、大连爱柏斯化工有限公司、迪爱生合成树脂(中山)有限公司、朝阳市征和化工有限公司、江苏卡欧化工有限公司、江阴三良化工有限公司和正在筹建钴盐粘合增进剂生产线的西南化工研究设计院有限公司等,大部分产品的性能基本达到进口产品水平。

尽管我国钴盐粘合增进剂年生产能力已达到1万t,但由于部分轮胎厂家更倾向于使用国外进口产品(特别是用于轿车子午线轮胎中),因此我国钴盐粘合增进剂装置几乎都没有达产,开工率仅在60%左右。

3.2 需求情况

钴盐粘合增进剂作为小品种的精细化工产品,行业协会和海关都没有具体的产量和进出口量统计。由于我国轮胎品种规格和橡胶制品种类较多,同时钴盐粘合增进剂分类较多,在轮胎和橡胶制品不同部件中的用量不同,因此其需求量统计困难,只能通过下游领域的产量来测算。2005-2012年我国轮胎产量见表3。从表3可以看出,我国轮胎产量从2005年的2.5亿条增长到2012年的4.7亿条,其中子午线轮胎产量从2005年的1.4亿条增长到2012年的

4.1亿条,子午化率从2005年的57.4%增长到2012年的88.0%。

根据轮胎剖析资料和轮胎厂家实地调研可以得出:在全钢子午线轮胎中,由于带束层和胎体都使用钢丝帘线,且带束层层数较多,带束层和胎体的用胶量较大,因此全钢子午线轮胎钴盐粘合增进剂需求量较大;在半钢子午线轮胎中,只有带束层使用钢丝帘线,且带束层层数较少,因此半钢子午线轮胎钴盐粘合增进剂需求量较小;斜交轮胎由于不使用钢丝帘线,因此基本不使用钴盐粘合增进剂。除了轮胎以外,非轮胎橡胶制品中的钢丝缠绕胶管、钢丝绳输送带等橡胶制品对钴盐粘合增进剂还有一定需求量。2012-2015年我国钴盐粘合增进剂的消费量及预测见表4(轮胎对钴盐粘合增进剂的需求量按照中等规格轮胎来测算)。

从表4可以看出,目前我国钴盐粘合增进剂的消费量超过6000 t,其中约30%仍来自进口。近年来随着我国钴盐粘合增进剂企业的陆续建成和扩产,钴盐粘合增进剂自给率的比例逐年扩大,对外依存度逐渐缩小。我国钴盐粘合增进剂的生产能力已经饱和,如果产品质量稳定,产能完全释放的话,近5年内我国钴盐粘合增进剂市场将出现供大于求的局面,届时

表3 2005-2012年我国轮胎产量

| 项 目 | 2005年 | 2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2011年 | 2012年 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 斜交轮胎产量/万条 | 10648 | 9904 | 9924 | 8708 | 8862 | 8000 | 5800 | 5600 |
| 子午线轮胎产量/万条 | 14352 | 18096 | 23776 | 26292 | 30138 | 34000 | 39800 | 41400 |
| 轮胎产量合计/万条 | 25000 | 28000 | 33700 | 35000 | 39000 | 42000 | 45600 | 47000 |
| 子午化率/% | 57.4 | 64.6 | 70.4 | 75.0 | 77.3 | 80.9 | 87.0 | 88.0 |

表4 2012-2015年我国钴盐粘合增进剂消费量

t

| 消费领域 | 2012年 | 2013年(预测) | 2014年(预测) | 2015年(预测) |
|---------|-------|-----------|-----------|-----------|
| 全钢子午线轮胎 | 4800 | 5100 | 5500 | 6000 |
| 半钢子午线轮胎 | 999 | 1110 | 1230 | 1368 |
| 非轮胎橡胶制品 | 590 | 660 | 750 | 860 |
| 合计 | 6389 | 6870 | 7480 | 8228 |

年产能小于300 t的钴盐粘合增进剂企业将面临淘汰。

虽然我国轮胎行业已经度过了井喷发展期，增速已明显放缓，但年产量还在持续增长。我国钴盐粘合增进剂的消费量基本与子午线轮胎的产量成正比。从《轮胎产业政策》可以看出，高性能全钢载重子午线轮胎和轿车子午线轮胎将是今后发展的重点，因此钴盐粘合增进剂需求量会相应增大，同时对钴盐粘合增进剂的产品质量会提出更严格的要求。预计2015年我国钴盐粘合增进剂消费量将超过8000 t，2020年将超过1万t。

4 发展建议

钴盐粘合增进剂的发展与汽车和轮胎行业的发展休戚相关，因此其在很长一段时期内仍能保持平稳

发展。但近年来我国钴盐粘合增进剂的装置建设过多过快，供应量大于市场消费量，且产品质量参差不齐，稳定性差，同时国内高端轮胎倾向于使用进口钴盐粘合增进剂，再加上外资进入，企业间竞争日趋激烈。当前形势下我国钴盐粘合增进剂生产企业应注意以下几点。

(1) 把好原料质量关、生产工艺关和产品检测关，着力提升产品质量，逐步占领高端轮胎市场。

(2) 有无机钴和羧酸原料优势的企业，可以建设钴盐粘合增进剂项目并扩大生产规模。

(3) 重视钴盐粘合增进剂升级产品的研发，推出性价比更好的复合粘合增进剂新产品。

(4) 加大国外市场的拓展力度，加强产品的出口。

Analysis of Production and Demand of Cobalt Salt Adhesion Promoter

Xiao Ying¹, Hu Hao², Huang Chaoming¹, Li Yi¹

(1. The Southwest Research and Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China;

2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: This paper introduces the development of cobalt salt adhesion promoter, production processes of cobalt neodecanoate and cobalt boroacrylate, and global and China demand situations. In 2012 the global demand for cobalt salt adhesion promoter was approximately 18,000 tons. Based on the radial tire production data, in 2012, the consumption of cobalt salt adhesion promoter in China exceeded 6,000 tons, while the production capacity has reached 10,000 tons. Local producers should pay more attention to product upgrading.

Keywords: cobalt salt adhesion promoter; cobalt neodecanoate; cobalt boroacrylate; production yield; demand; radial tire

欢迎订阅2014年《橡胶科技》，欢迎向《橡胶科技》投稿