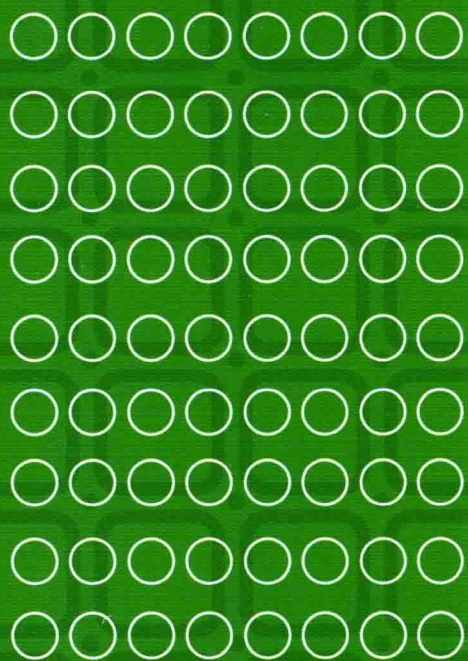
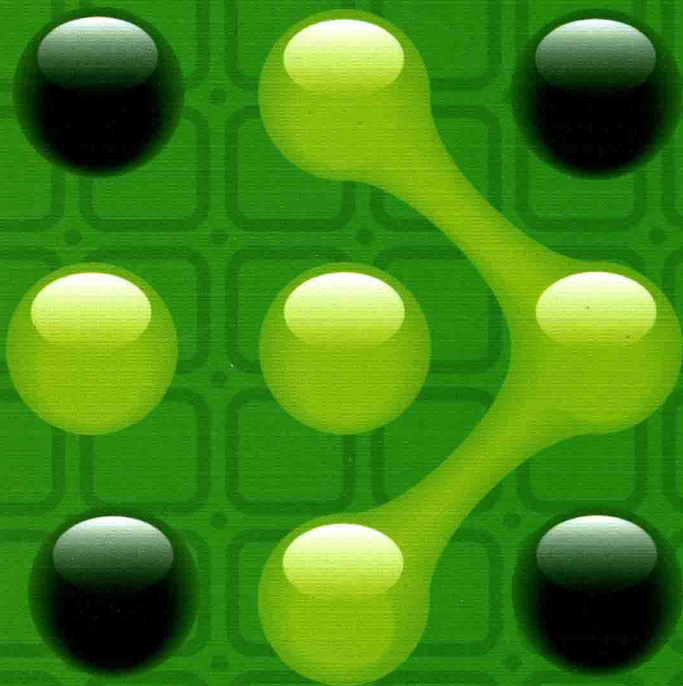


新型塑化剂 生产与应用

汪多仁 主编



XINXING SUHUAJI SHENGCHAN YU YINGYONG



化学工业出版社

新型塑化剂 生产与应用

汪多仁 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了 21 世纪最有发展前途的塑化剂, 包括环己烷(烯)多羧酸酯塑化剂、聚酯塑化剂、大分子生物塑化剂、多元醇酯生物塑化剂、特种塑化剂等。本书的品种收集遵循原料易得、工艺安全和高性能、高附加值的原则, 提供了多种具有实用性的塑化剂生产方法。

本书可供从事塑化剂生产与研究的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型塑化剂生产与应用/汪多仁主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-122-24198-6

I. ①新… II. ①汪… III. ①塑化剂-生产工艺②塑化剂-应用 IV. ①TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 119831 号

责任编辑: 靳星瑞

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 边涛

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11¼ 字数 201 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

21 世纪是生态世纪，任何化学品的使用首先必须对人体是健康和安全的，其次是对生态与环境是友好的，即不对人类的生态环境造成任何危害。在我国，需要生产出更多和更好的生态的绿色塑化剂。在生产过程中对能产生温室气体排放效应和使全球产生变暖效果影响的塑化剂也同样是不可取的。

目前，特种绿色生态塑化剂的开发、改性和应用已成为非常活跃和前途光明的领域，其生产和应用将成为化学品创新中的重要环节。我国邻苯二甲酸酯等塑化剂中间体在向环己烷多羧酸酯等系列产品大生产重点转移的同时，用生态、生物塑化剂替代传统的液体小分子邻苯二甲酸酯已成为发展方向。

本书所述的安全的新型塑化剂是在日益严格的环境法规监管之下能达到符合法规要求的最高标准，能通过科学方法将其对公众的环境危害降低到最低程度，并且在生产与应用的全过程对人类是安全和生态的，是具有更高品级的全新塑化剂。

在本书的编写过程中，品种收集遵循原料易得、工艺安全和高性能、高附加值的原则，根本目标是减少污染物的产生、减少不合理消耗，从而大大地提高资源的合理利用与回收效率，做到最大限度地节能降耗。

本书的编写过程中，得到了汪熙赫、石志博、汪驰宇等的大力协助，在此一并致谢。限于编者水平，本书不足之处在所难免，敬请广大读者指正。

汪多仁

2014 年 6 月

I 目录 I | CONTENTS |

第 1 章 环己烷(烯)多羧酸酯	001
1.1 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯	001
1.2 复合环己烯二羧酸酯	011
1.3 环己烷-1,3-二羧酸酯和环己烷-1,4-二羧酸酯	016
1.4 脂环族二羧酸二酯	022
参考文献	024
第 2 章 聚酯塑化剂	026
2.1 新型羧酸聚酯塑化剂	026
2.2 新型聚酯塑化剂	029
2.3 复合聚酯塑化剂	033
2.4 特种聚酯塑化剂	039
2.5 生物聚酯塑化剂	043
2.6 甘油基生物聚酯塑化剂	046
2.7 低羟值聚酯塑化剂	051
2.8 ϵ -己内酯基生物聚酯塑化剂	054
参考文献	057
第 3 章 大分子生物塑化剂	059
3.1 环氧乙烷苯甲酸和正己酸酯	059
3.2 甘油酯	063
3.3 12-羟基硬脂酸和环氧化脂肪酸酯乙酰甘油酯	071
3.4 乳酸低聚物三甘醇单甲醚酯	074
3.5 酰化环氧化大豆油脂肪酸甘油酯	078
3.6 环氧乙烷复合乙酸甘油酯	083
3.7 乙酰化聚甘油脂肪酸酯	087
3.8 乙酰化丙二醇羟基硬脂酸酯	094
参考文献	096
第 4 章 多元醇酯生物塑化剂	097
4.1 多元醇脂肪酸酯	097
4.2 糖基增塑剂	100

4.3	呋喃-2,5-二羧酸酯	106
4.4	生物基增塑剂(1)	109
4.5	生物基增塑剂(2)	111
4.6	多甘醇酸酯	114
4.7	复合甘油三酯	116
4.8	葡萄糖五乙酸酯	124
	参考文献	128
第5章 其他生物塑化剂		130
5.1	糠酸 2-辛酯	130
5.2	9,9'-(10,10')-双(羟甲基)硬脂酸酯	131
5.3	琥珀酸混合酯	134
5.4	复合塑化剂	139
5.5	琥珀酸聚乙二醇醚	141
	参考文献	144
第6章 特种塑化剂		146
6.1	间苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯	146
6.2	对苯二甲酸二异壬酯	148
6.3	对苯二甲酸混合酯	161
6.4	环氧乙烷偏苯三酸复合聚酯	167
6.5	生物基偏苯三酸聚酯	170
	参考文献	172

第 1 章

环己烷(烯)多羧酸酯

1.1 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯

1.1.1 理化性能

1,2-环己烷二羧酸二异壬酯英文名称 ester of 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid diisononyl 或 Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate, 缩写为 DEHCH, 分子式 $C_{26}H_{46}O_4$, 相对分子质量 422.64。外观为无色透明油状液体; 黏度 $45.5\text{mPa} \cdot \text{s}$, 密度 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$, 酸值小于 $0.003\text{mg KOH}/\text{g}$ 。沸点 (7.5mmHg) $240\sim 250^\circ\text{C}$, 闪点 220°C , 流动点 -50°C 。

DEHCH 的耐热性、耐抽出性、迁移性、挥发性和邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯非常相近。

1.1.2 生产技术

1.1.2.1 生产技术一：环己烷-1,2-羧酸酐法

2002 年德国路德维希推出环己烷-1,2-羧酸壬酯, 由于无毒性, 受

到德国联邦风险评估委员会的推荐，2006 年 10 月得到欧洲食品安全局的肯定，目前主要应用于玩具和医疗器材 PVC 制品，也用于食品保鲜膜和密封装置类 PVC 制品。环己烷二羧酸酯是由环己烷-1,2-羧酸酐与脂肪醇酯化而得。

➔ **生产实例一：**酯化反应使用的催化剂，包括无机酸和金属等。无机酸包括硫酸、硼酸、磷酸、过氯酸和对甲苯磺酸；金属催化剂包括锡、钛等。催化剂使用量为合成原料总量的 0.4%~6.0%（质量分数），于反应前添加即可，反应末期不需再追加。

在本工艺酯化反应中，合成原料环己烷多羧酸和醇经化学计量，尤其醇过量 0.1~0.8mol。

本工艺环己烷多羧酸酯的制备方法，是由环己烷多羧酸及其衍生物和 $C_4 \sim C_{13}$ 直链或支链醇反应，以一步高温酯化法进行酯化，其中合成原料为 1.0mol 环己烷多羧酸或衍生物和 2.2~3.8mol 醇，反应温度 210~240℃、时间 5~8h，反应过程中必须脱除生成的水，以共沸原理将水和未反应的醇一起脱除，共沸温度为 90~180℃。当反应至混合物酸值 1mgKOH/g 以下时，反应槽内除了欲合成的酯化物即二羧酸酯或多羧酸酯外，尚有部分残留的二羧酸、多羧酸、过量醇和催化剂。

酯化反应完成后进行中和反应，以碱金属氢氧化物水溶液为中和剂中和反应中残留的酸形成盐类，中和剂浓度为 9%~16%（质量分数），添加量为反应混合物酸值的 4~5 倍，碱金属氢氧化物溶液选择的是氢氧化钠溶液，中和反应完成后形成的盐类会凝结沉淀为固态结晶物，容易在反应完成后过滤时去除。

在中和至合成反应混合物酸值（以 KOH 计）0.8mg/g 以下时，进行蒸馏将醇类含量降至 300×10^{-6} 以下，使催化剂水解成水解化合物，这样易于过滤时去除，亦可添加高表面积吸附剂如活性炭等，以助于去除水解催化剂。

在移除过量反应醇后进行干燥和过滤，干燥过程可通入惰性气体如氮气或者不通惰性气体，之后进行过滤除去部分没能参加反应的羧酸、水解的催化剂和吸附剂。过滤在室温或加温状态下进行，使用的材料为纤维素、硅藻土和木屑粉等。

所得粗品于室温或 100℃ 以下纯化，将中和后的盐类、催化剂金属

盐类和杂质滤除,以取得环己烷多羧酸酯化物。纯化后的环己烷多羧酸酯化物纯度高于99.8%,色相10APHA。

配方为:环己烷-1,2-羧酸酐(HHPA)154g、异壬醇370g、2.6g钛酸四异丙酯催化剂。

制备方法:将环己烷-1,2-羧酸酐、异壬醇和催化剂同时加入四口烧瓶中,反应温度250℃,反应时间5h,压力5~760mbar,反应过程至酸值(以KOH计)1mg/g以下时,以碱金属氢氧化化合物的水溶液进行中和至合成反应混合物酸值(以KOH计)为0.08mg/g,随后蒸馏将醇类含量降至 300×10^{-6} 以下再进行过滤纯化。

本实例制备的酯化物为环己烷-1,2-二羧酸异壬酯。酯化反应色相10APHA、酸值0.05mgKOH/g、纯度99.8%。

1.1.2.2 生产技术二:六氢邻苯二甲酸酐法

➡ **生产实例二:**向一带有装有搅拌器、温度计、分水器、通氮气导管的1000mL四口烧瓶中,加入154g六氢化邻苯二甲酸酐(HHPA)、370g异壬醇(INA),滴入2.6g对甲苯磺酸催化剂,控制反应温度为250℃、在通氮气下反应8h。此间反应不断脱除生成的水。在反应过程中每隔0.5h测定1次反应体系的酸值,酸值按照GB/T 1668—2008计算,当低于3.0mg/g时酯化反应完成。随后用氢氧化钠中和,直到酸值降低至0.08mg/g。中和后将反应混合物分离,采用水蒸气蒸馏法蒸馏脱除残余的(INA)小于 300×10^{-6} 。将所得酯干燥、过滤得环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯。经分析,反应混合物色泽150APHA、酸值0.08mg/g和纯度99.5%。用作塑化剂。

1.1.2.3 生产技术三:邻苯二甲酸二异壬酯法

合成酯的初始原料为酸和醇。作为催化剂的酸则需具备的条件是不易使合成中的酯化物产生异味和色相变差,故需以温和的反应条件和多道程序的纯化过程才能完成。

合成酯适宜的催化剂是锡、钛、锆或其盐类、氧化物、可溶性有机化合物,这类金属催化剂是用于高于180℃酯化反应催化剂,例如锡粉、氧化锡、有机钛酸酯、有机锆酸酯如锆酸四丁酯、钛酸烷基酯及和钛金属螯合物。

美国专利 US 628917 和 US 6888021 公开可塑剂酯，所述的是氢化反应。合成原料为环己烷多羧酸或其衍生物和混合物，工艺过程是将邻苯二甲酸酯环氢化制成环己烷二羧酸酯。氢化反应温度 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、压力 $2\sim 30\text{MPa}$ ，需加入催化剂。但此法的缺点需先进行酯化，以邻苯二甲酸酐和醇反应，合成的酯化物（氢化反应的原料）再进行高压氢化反应制成环己烷多羧酸类酯化物，由于分酯化和氢化两步反应，时间长且成本高，氢化高压设备昂贵。

本工艺的氢化法可以解决上述问题。

➡ **生产实例三：**向装有 10g 负载 Ru 催化剂的吊篮插入 0.3L 高压反应器内，向高压反应器内加入 150g (0.35mol) 液体邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)，使用纯氢气在 120°C 氢化，控制压力为 20MPa，氢化至没有更多的氢气吸收为止，时间 2h。DINP 转化率 100%。相应的环己烷二羧酸酯收率为 99.4%，含量通过核磁共振确定。

➡ **生产实例四：**向冷却釜加入 137.4~194.5g (0.28~0.46mol) DINP 液体和定量的 MCM-41 钌负载催化剂 10g 后将反应釜密封后加热到 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，控制氢化压力为 840 (相当于 5.8MPa)~3000psi (1psi=6.89kPa) (相当于 20.7MPa)，连续氢化 3~7.5h，用色谱分析检测转化率为 100%。DEHCH 收率为 99.5%。

➡ **生产实例五：**采用一个垂直内径为 30mm、长度为 2.2m 的高压管反应器内充填 1.4L 载体 Ru 负载催化剂。将醇 Palatinol N 以 0.45kg/h 速率加入，纯氢气从反应器底部通向顶部。反应器平均温度为 125°C 和压力 20MPa。加氢用量为理论上所需氢的 20% 以上，产物用色谱分析。通过反应产物分析表明，Palatinol N 反应转化率为 99.5%。生成相应的环己烷二羧酸酯的选择性为 99.2%。含 1% 低沸点组分。随后在 170°C 和 5kPa 压力下蒸馏。该产品为 99.7% 环己烷二羧酸酯。

➡ **生产实例六：**本工艺所用的催化剂是元素周期表 VIII B 族中的至少一种金属和过渡金属。

在用金属盐溶液涂覆或浸渍后干燥，煅烧优选温度为 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 。该气流优选 50%~100% H_2 和体积 0~50% N_2 。催化剂表面积优选为 $0.05\sim 3\mu\text{m}^2/\text{g}$ 。载体材料平均孔径小于 500nm，且 BET 比表面积优选 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。

表面积通过使用 N_2 吸附，按照 DIN 66131BET 法测定。根据 DIN 66133测定平均孔径和孔径分布。

使用的大孔载体材料可以是活性炭、碳化硅、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌或多种混合物。

本工艺优选使用溶剂或稀释剂。该溶剂或稀释剂也可以是水。

合适的溶剂或稀释剂的实例包括以下：直链或环状醚，如四氢呋喃；醇可以是异丙醇、正丁醇、异丁醇、正己醇。同样可以使用其他溶剂或稀释剂的混合物。

将 10g Ru 催化剂放置在催化剂筐内，插入 300mL 压力反应器中。向反应器内加入 197g (0.5mol) 邻苯二甲酸二异壬酯，使用纯氢气在 80°C 和 200Pa 恒定压力氢化至不再有氢气吸收为止，随后排出氢气。邻苯二甲酸二异壬酯转化率为 100%。环己烷二羧酸二异壬酯产率为 99.7%。

➡ 生产实例七：合成邻苯二甲酸单异壬酯

将 444g (3mol) 邻苯二甲酸酐和 432g (3mol) 异壬醇 (Vestinol 9 前体) 加入有温度计、搅拌器和回流冷凝器的一个圆底烧瓶内缓慢加热。于 117°C 反应生成单酯，在温度明显上升后停止加热。10min 后该混合物最终温度已达到 150°C ，将物料冷却，进行定量分析。

气相色谱法分析产物中含 95% (质量分数) 单酯、3% (质量分数) 二酯、0.5% (质量分数) 异壬醇和 1.5% (质量分数) 的邻苯二甲酸。

➡ 生产实例八：将 487g (1.67mol) 单酯混合物，不需进一步后处理直接和 240g (1.67mol) (Vestinol 9 前体)，装入一个 1000mL 反应器内加入 74g B4168/10r 钨催化剂，在 120°C 使用纯氢气将 590g Vestinol 9 氢化，控制氢化压力为 20MPa，氢化后，将反应器减压。

将从反应器内排出物移至标准酯化设备内，与 120g (0.83mol) 醇和 0.07g 钛酸四丁酯混合。使用甲苯共沸剂，保持酯化温度为 180°C ，在此恒定温度下酯化，产生的水进入水分离器。酯化进行时尽可能达到酸值小于 0.5mg KOH/g。在该温度下蒸馏脱除醇的混合物，直到最终压力达 101kPa 后将混合物冷却至 80°C ，用 10% 氢氧化钠水溶液中和，搅拌 30min，酯加热至 180°C ，在恒定温度、1kPa 真空通过浸渍管逐滴

加入酯 8%（质量分数）的蒸馏水或去离子水后停止加热。该产品在真空下冷却至 80℃，通过抽吸式过滤漏斗过滤，用滤纸和过滤助剂，得到澄清的滤液。

所得顺式-和反式-环己烷-1,2-二羧酸二酯的比例是 51：49。

实例表明，产品为环己烷-1,2-二羧酸酯，改变酯化条件可制备不同的反式含量的酯。

生产实例九： 向一个装有温度计、回流冷凝器和分水器的 1L 四口圆底烧瓶中加入 104.24g 1,2-环己烷二羧酸酐和 88.95g 异壬醇。用一个 250mL 漏斗滴入 69.77g 三乙胺，另一个 125mL 漏斗滴入 96.05g 氯化苄乙烷（纯度为 93.6%）。搅拌机转速为 250r/min。先滴入 1/3 三乙胺，在搅拌下快速提升温度至 120℃，随后用 10min 将液温冷至 90℃，用 10min 时间将氯化苄滴完。反应物在 90℃ 搅拌反应 10min，在 89℃ 滴入氯化苄乙烷。将液温提升至 142℃，在此温度下反应 38min，在 142℃ 反应 2h 后将物料冷至 110℃，用 100g 水洗至 pH 值小于 4.5。有机层用 200mL 水、150mL 水洗和用 50%11.6g NaOH 调节至 pH 值大于 9，在搅拌下用 200mL 水洗后在蒸汽搅拌下于 123～124℃、50mmHg（1mmHg=133.3Pa）下制成 183.1g（70%）环己烷-1,2-二羧酸-1-苄乙基-2-乙基己酯。色谱分析纯度为 93.3%。

1.1.3 复合技术

复合实例一： 配方（质量份）

溶聚丁苯橡胶母粒	100	100	油	10	10
炭黑	50	50	氧化锌	2.5	2.5
DOP	10		硫	1.5	1.5
Hexamoll		10	二苯胍	1.3	1.3
蜡	2	2	苯并噻唑衍生物	0.5	0.5
抗氧化剂	1	1	2,2'-二硫代双(苯并噻唑)	0.5	0.5
硬脂酸	2.0	2.0			

填充橡胶的混炼：分为两个阶段，即初步母粒和最后阶段。混合的初始阶段，是在 6565g Banbury 混频器内在 60r/min 和 130℃。首先，将弹性体放置在混频器内 30s，用 2.5min 加入除硬脂酸以外的其余成

分。再用 4.5min 加入硬脂酸。转子的速度增加至 90r/min 和混合配料 6min。混合后期，搅拌温度为 147~156℃，样品转移到研磨机内研磨温度 60℃，随后冷却到室温。

最后将物料加入搅拌机内同时混合。温度为 60℃、转速 40r/min。3min 后物料的温度为 90~95℃。试样在模具内 171℃、15min 固化后进行各种物理测试，测试结果表明无论是 DOP 或塑化剂 Hexamoll，复合橡胶的物理性质、化学性质基本上是相同的。

➤ **复合实例二：**塑化剂糊

热固生产工艺。将 100g Vestolit P 1351 KPVC 乳液、60g 环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯塑化剂、3g Poroforl ADC-F 和 3g 钠/锌稳定剂在室温混合后将混合物在均匀水冷式三辊轧机内将均匀塑化糊脱气，再以 15mmHg 真空度干燥器中干燥 10min 后经预热模具胶凝、冷却、脱模。

➤ **复合实例三：**柔性 PVC 的塑化剂

环己烷羧酸酯的进一步体现是用于印刷油墨的溶剂，一般含有着色颜料、特殊添加剂和用溶剂控制黏度形成墨膜。在油墨中使用的树脂是固体或半固体结合颜料的印刷表面的有机物质。

密封剂成分中使用的组分包括：有机硅（预）聚合物、交联剂、非反应性塑化剂、活性填料（炭黑和气相二氧化硅）、填料（CaCO₃）、颜料、快干剂、附着力促进剂。

聚氨酯系包括：塑化剂、干燥剂（分子筛、氧化钙和硅酸盐水泥）、活性填料（气相法二氧化硅，炭黑）、填料（CaCO₃）、颜料、抗氧剂、紫外线稳定剂、附着力促进剂。

聚丙烯酸酯聚合物系包括塑化剂、溶剂、填料（CaCO₃）添加剂。进一步体现特别是用于丙烯酸涂料具有窄分子量分布，以实现可行的喷涂黏度的树脂的聚合媒体。配方如下（质量份）：

PVC	100	100	100	100	100	100
佳发牌 DINP	60	50	30	—	53	30
DIHCH	—	10	30	60	—	—
佳发牌	77	—	—	—	—	30
LZ1364	2	2	2	2	2	2
DDB	—	—	—	—	7	—

续表

容忍黏度 2h	3550	2900	2200	1400	2150	2750
黏度 4h/mPa·s	3600	2950	2300	1450	2200	2850
1 天	3750	3050	2300	1600	2250	2950
4 天	3700	3050	2300	1650	2250	3000
HBG/℃	101	104	103	102	114	95
挥发损失/%	0.14	0.21	0.33	0.52	0.47	0.23

本工艺环己烷多羧酸酯用于制备黏合剂和密封剂，该黏合剂和密封剂优选的是环己烷多羧酸酯和邻苯二甲酸二异癸酯。

硅烷化聚氨酯，如拜耳 Desmoseal®黏合剂和密封剂、甲硅烷基化聚脲、甲硅烷基封端的聚醚、 ω -甲硅烷基封端丙烯酸酯或丙烯酸酯、Kaneka 公司的 XMAP®和硅烷化聚硫化物、东丽甲硅烷基的 LP，都有非常广泛的应用范围和适应特定的最终用途配方。

硅烷化聚氨酯黏合剂和密封剂应用非常广泛，例如，用于建筑和土木工程、飞机或汽车行业和船舶建造。制剂的关键组分是塑化剂，占制剂总量 40%（质量分数）以上。塑化剂可降低聚合物的硬度、提高低温弹性和增加生产的膜的延伸性。

美国专利 6310170 公开了含有甲硅烷基化聚合物，特别的是甲硅烷基化聚氨酯和甲硅烷基化的聚醚组分。该组分包含塑化剂，明确提及使用的是邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯，但缺点是价格相对较贵。工艺将特定的硅烷添加到组分中，以提高甲硅烷基化聚合物的力学性能。

本工艺的目的在于进一步开发出低成本的有效配方，表现出改善力学性能，更特别的是具有高反应活性和良好的黏附性能。

● **复合实例四：**制备黏合剂和密封剂

本工艺包含至少①选用甲硅烷基化聚氨酯、甲硅烷基化脲、甲硅烷基化的聚醚、甲硅烷基化的多硫化物和甲硅烷基封端的丙烯酸酯组分和至少②1 种环己烷多羧酸衍生物。这种组分，相较于现有技术中，具有增强的可扩展性，而对其性能特性不会产生不利影响。

制备配方如下。

项 目	DIUP	DINCH	质量分数/%
塑化剂	120.00	120.00	15.00
南加 U1S2	308.40	308.40	41.45
黏结剂	240.00	240.00	30.00
Aerosil 202	16.00	16.00	2.00
Tronox 435	32.00	32.00	4.00
Omyalite 90 T	40.00	40.00	5.00
Dynasytan VTMO	16.00	16.00	2.00
Dynasytan AMMO	4.00	4.00	0.50
Metatin 740	0.40	0.40	0.05
总计	800.00	800.00	100.00

将塑化剂、南加 U1S2、Omyalite 90 T、Tronox435 和为 Dynasytan VTMO 在减压下于 60℃后，加入 Aerosil R 202 和黏合剂在此温度下混合。最后一步加入 Dynasytan AMMO 和 Metatin 740，混合制成密封剂装到铝或塑料盒内。

结果如下表：

20℃储存 7 天后	DIUP	DINCH
伸长率/%	360.87	420.82
拉伸强度/(N/mm ²)	2.19	1.99
邵氏 A 硬度 20℃储存 14 天	36.0	38.3

➤ 复合实例五：配方

项 目	DIUP	DINCH	质量分数/%
塑化剂	180.00	180.00	22.50
南加 U1S2(干品)	308.40	308.40	42.45
黏结剂	180.00	180.00	22.50
Aerosil 202	16.00	16.00	2.00
Tronox 435	32.00	32.00	4.00
Omyalite 90	40.00	40.00	5.00
Dynasytan VTMO	16.00	16.00	2.00
Dynasytan AMMO	4.00	4.00	0.50
Metatin 740	0.40	0.40	0.05
总计	800.00	800.00	100.00

干品： $<5000 \times 10^{-6}$ 水。

结果

20℃ 储存 7 天后	DIUP	DINCH
伸长率/%	315.37	369.69
拉伸强度/(N/mm ²)	1.34	1.89
邵氏 A 硬度 20℃ 储存 14 天	36.0	38.3

缩略语：

DIUP：Diisoundecyl 邻苯二甲酸二异癸酯。

Hexamoll® DINCH：环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯，BASFSE。

黏合剂：Desmoseal® S XP 2636（硅烷封端的聚氨酯预聚物），拜耳材料科技公司。

黏结剂：GENIOSIL® STP-E35（trimethoxysilylpropyl 氨基甲酸酯封端聚醚，瓦克化学股份有限公司）。

南加 U1S2：超细淀粉（苏威公司）

Tronox 公司 435：二氧化钛（Tronox 颜料有限公司）

Omyalite 90 T：高纯表面处理碳酸盐（Omya 公司）

Dynasytan VTMO：乙烯基三甲氧基硅烷（Evonik Degussa GmbH）

Dynasytan AMMO：3-氨丙基三甲氧基硅烷（Evonik Degussa GmbH）

Metatin 740：二丁基锡酮酯（Acima 公司）

从例中可以看出，与常规使用的邻苯二甲酸酯如 DIUP 相比较。Hexamoll® DINCH 可增加伸长率。

1.1.4 综述评

2014 年 3 月，塑化剂主流品种 DOP（邻苯二甲酸二辛酯）一路下滑，均价已逼近 1 万元/t 的价格大关。目前我国塑化剂生产厂商 60 多家，总产能 400×10^4 t/a，相当于 2000 年的 10 倍，生产能力为世界第一。但是，多年来由于国内小企业的盲目乱建，已导致产能严重过剩，年产量 2000×10^4 t，行业开工率五成，效益低下，大部分企业亏损经营。

尽管如此，我国各地还在竞相上马塑化剂项目，很多厂家不断扩能改造。目前， $5 \times 10^4 \text{ t/a}$ 以上生产厂家已有 15 家以上，最大单套装置生产能力达 $20 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

台湾联成在四川南充、辽宁盘锦已经准备再合资新建塑化剂厂家，安庆盛峰化工股份有限公司将上马 $25 \times 10^4 \text{ t/a}$ DOP 项目。2014 年底新增 DOP 产能 $80 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

全球石油化工产品生产厂商 Oxea 至 2015 年第四季度，其位于欧洲地区的 DOTP 年产能将提升 $5 \times 10^4 \text{ t}$ ，原因是市场对 DOTP、DINP 等环境友好型塑化剂的需求上涨。

欧洲市场对不含邻苯二甲酸酯的塑化剂的需求正迅速上涨。作为 DOP 和 DINP 的主要替代产品，DOTP 因此受益，由此会使产能相应提高。

在欧洲继续生产 DOP 的公司包括波兰 ZAK ($6 \times 10^4 \text{ t/a}$)，捷克 Deza ($5 \times 10^4 \text{ t/a}$) 和意大利 Polynt ($7 \times 10^4 \text{ t/a}$)。DOTP 是一种通用级塑化剂，应用领域十分广泛，如汽车行业、建筑行业 and 地板系统等。DOTP 所采用的原料与竞争产品 DOP 同为 2-乙基己醇。

巴斯夫已向市场推出了两款塑化剂新产品——hexamoll® dinch 和 palatinol® 10-p。其中 hexamoll® dinch 主要用于敏感性应用领域，其安全性已经得到充分证实，通过各项检测，同时也得到了市场的认可，它为玩具、食品接触类产品以及医疗器械等产品提供了完美的塑化剂解决方案。另一款 palatinol® 10-p，是新一代塑化剂，主要用在电线电缆、汽车以及户外应用。

1.2 复合环己烯二羧酸酯

1.2.1 理化性质

环己烯二羧酸酯 Hazen 色号为 10，含水量 20×10^{-6} ，硫酸灰分小于 1×10^{-6} ，硫含量小于 1×10^{-6} ，磷含量小于 1×10^{-6} ，羟值（以 KOH 计） 0.8 mg/g 。

1.2.2 生产技术

本工艺所使用的催化剂，可以是周期表的第ⅧB族过渡金属，如果