

“十五”国家重点图书 新领域精细化工丛书

气雾剂

——生产技术与应用配方

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

厉明蓉 梁凤凯 编



化学工业出版社

精细化工出版中心



“十五”国家重点图书

新领域精细化工丛书

气 雾 剂

——生产技术与应用配方

厉明蓉 梁凤凯 编

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

气雾剂: 生产技术与应用配方/厉明蓉, 梁凤凯编.
北京: 化学工业出版社, 2003.8
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-4438-0

I. 气… II. ①厉…②梁… III. ①气雾剂-生产
工艺②气雾剂-配方 IV. ①TQ450.6②TQ413

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 045246 号

新领域精细化工丛书
气雾剂——生产技术与应用配方

厉明蓉 梁凤凯 编

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 13¼ 字数 358 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4438-0/TQ·1718

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

精细化工，特别是那些尚未形成行业的新领域精细化工具有门类广、产品品种繁多、技术密集程度高、附加价值高、保密性强、市场竞争激烈等特点；它能为国民经济各部门及人民生活提供多品种、高质量、专用或多功能的精细化学品，已成为一个国家综合技术水平的重要标志之一，并成为国内外竞相发展的重点。

经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”四个五年计划的实施，精细化工在中国已初具规模。“十五”期间，中国将进一步加快精细化工，特别是新领域精细化工的发展。调整现有企业产业结构和产品结构，提高精细化率，提高经济效益是我们共同的目标。

为了配合我国精细化工的迅速发展，推动新领域精细化工在“九五、十五”期间尽快形成行业，加快普及这方面的生产和应用知识，推广精细化学品制造和应用技术，我社在中国化工学会精细化工专业委员会的大力支持下，组织国内各行业专家编写了一套《新领域精细化工丛书》。全书共 18 本，将陆续出版。

食品添加剂	饲料添加剂	生物化工产品
水处理化学品	造纸化学品	油田化学品
电子化学品	胶黏剂	皮革化学品
信息记录材料	纤维素衍生物	工业杀菌剂
缓蚀剂	混凝土外加剂	气雾剂
高分子合成助剂	有机颜料	印染助剂

本丛书分别按行业或门类介绍国内外精细化工最新技术和产品及发展趋势；同时，也结合国情反映我国精细化工研究开发、生产

和应用的成果。全书内容技术含量高、实用性强。希望本丛书能对
精细化工行业的广大从业人员有所帮助。

化学工业出版社

2001.7

前 言

气雾剂产品诞生于 20 世纪 40 年代,目前在发达国家已成为一个完善的工业体系。气雾剂工业在我国是一个新兴的行业,我国于 20 世纪 60 年代初开始少量生产部分药用气雾剂。经过近 40 年的发展,尤其是最近 15 年,我国的气雾剂行业进入了快速发展的新阶段,产品已涉及到个人用品、家庭用品、卫生杀虫用品以及机械、电子、交通等领域。随着科学技术的发展,气雾剂工业必将形成生产、应用的规模化和管理、检测的行业化,以促进其更快的发展。鉴于此,我们编写了《气雾剂——生产技术与应用配方》一书。

本书较全面地介绍了气雾剂的发展历史、分类与组成以及国内外市场概况;本书既对气雾剂的工作原理、配方原则和生产工艺进行简明阐述,又结合气雾剂的特点详细介绍了气雾剂罐的各种材料、生产制造、安全检测、包装选择、成本改进以及使用与回收等;同时运用 HSE 管理体系,对气雾剂的安全生产、质量检查、评价标准以及国内外的标准测试方法和先进生产技术进行介绍。本书注重实际,不仅为广大读者提供了气雾剂在家庭、卫生杀虫、化妆品、车船等交通工具、医药及医疗卫生器械、工农林业等应用领域的参考配方近 600 个;而且广集信息对我国 150 多个气雾剂及气雾剂生产设备厂家进行了分类介绍。本书既可作为有关生产技术人员和科研开发人员的学习用书,也可作为相关管理人员和营销人员的参考用书。

本书的第 1 章、第 2 章中 2.1、2.2、第 3 章中 3.1、3.2、3.5 由天津市渤海职业技术学院厉明蓉编写,第 2 章中 2.3、2.5、2.6、第 3 章中 3.3、3.4、第 4 章由天津职业大学梁凤凯编写,第 2 章中 2.4、第 3 章中 3.6 由天津职业大学于建忠编写,全书由厉

明蓉统稿。本书在编写过程中相宝荣先生不仅提供了珍贵的技术资料，而且提出了宝贵的意见；天津科技大学张天胜教授也给予了极大的支持和帮助；天津市科达斯实业有限公司龚秋鸣总工程师从生产应用技术方面给予了实质性的指导。对此，我们表示衷心感谢。

由于水平及资料掌握的局限性，加之时间仓促，难免会有不足和错误，恳请读者批评指正，我们深表感谢。

作 者

2003 年 3 月于天津

内 容 提 要

本书除对气雾剂的发展历史、分类和国内外市场概况以及气雾剂工作原理、配方原则和生产工艺作了简要介绍外。还结合气雾剂的特点详细论述了气雾剂罐的各种材料、制造方法、安全检测、包装选择、成本改进和罐的回收利用等内容。并以附录形式介绍了气雾剂产品的有关性能测试的国内外标准方法。

书中还为广大读者提供了气雾剂在家庭、卫生杀虫、化妆品、医药和医疗器械以及工、农、林业等领域应用配方 600 余个以及相关生产企业 150 多家。

本书可供气雾剂生产、科研单位技术人员以及相关管理和营销人员参考。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 气雾剂的发展及市场概况	1
1.1.1 气雾剂的发展	1
1.1.2 气雾剂中抛射剂	2
1.1.3 气雾剂工艺的改进	5
1.1.4 我国的气雾剂工业	6
1.2 气雾剂及其主要试剂	7
1.3 气雾剂的分类及应用领域	9
1.3.1 气雾剂的分类	9
1.3.2 气雾剂的应用领域	12
附录 1-1~附录 1-2	14~15
第2章 气雾剂制造工艺	21
2.1 气雾剂的工作原理	21
2.2 气雾剂罐	22
2.2.1 气雾剂罐的材料	23
2.2.2 降低气雾剂罐成本的措施	26
2.2.3 气雾剂罐的质量	28
2.2.4 气雾剂罐的生产	29
2.2.5 气雾剂罐的回收	35
2.2.6 气雾剂罐的盖帽	37
2.2.7 气雾剂罐的安全性	39
2.3 阀门系统和促动器	42
2.3.1 阀门系统	42
2.3.2 促进器	48
2.3.3 阀门与促进器的工作原理	49
2.4 抛射剂	51
2.4.1 液化气体	52

2.4.2 压缩气体	65
2.5 气雾剂的配方设计原则	67
2.5.1 配方确定原则	67
2.5.2 配方设计	68
2.6 气雾剂的生产工艺	70
2.6.1 主要成分配制灌装	70
2.6.2 气雾剂罐的处理	75
2.6.3 气雾剂质量检查及评价标准	76
2.6.4 气雾剂的安全生产	77
2.6.5 气雾剂安全使用注意事项	79
附录 2-1~附录 2-20	80~184
第 3 章 气雾剂的应用及其配方	195
3.1 气雾剂在家庭中的应用及其配方	195
3.1.1 概述	195
3.1.2 家用气雾剂配方	196
3.2 农业及室内外卫生杀虫气雾剂	229
3.2.1 卫生杀虫气雾剂的分类	229
3.2.2 杀虫气雾剂的剂型及生产工艺和典型技术参数	229
3.2.3 卫生杀虫气雾剂配方的基本组成	225
3.2.4 杀虫气雾剂配方设计	227
3.2.5 卫生杀虫气雾剂配方	229
3.3 化妆品用气雾剂	244
3.3.1 气溶胶化妆品的组成	244
3.3.2 气溶胶化妆品的制造方法	245
3.3.3 气溶胶化妆品的配方	245
3.4 气雾剂制品在车船等交通工具中的应用	282
3.4.1 概述	282
3.4.2 配方举例	284
3.5 气雾剂制品在医药、医疗卫生器械中的应用	292
3.5.1 吸入气雾剂	294
3.5.2 皮肤用气雾剂	295
3.5.3 中医用气雾剂	298
3.5.4 配方举例	299

3.6 工农林业生产用气雾剂	301
3.6.1 概述	301
3.6.2 配方举例	305
附录 3-1~附录 3-7	317~353
第4章 气雾剂生产设备以及生产厂家	357
4.1 气雾剂生产设备	357
4.1.1 气雾剂灌装设备	357
4.1.2 灌装设备的种类	357
4.2 气雾剂及气雾剂设备部分生产企业简介	372
附录 4-1~附录 4-8	389~406
参考文献	411

第 1 章 绪 论

1.1 气雾剂的发展及市场概况

1.1.1 气雾剂的发展

气雾剂产品诞生于 20 世纪的 30 年代初期。在此之前，主要是依靠手动喷雾器和雾化器来获得喷雾或雾化物质，由于它需要手工或器外压力，所以使用起来十分不便。直到 1933 年，挪威科学家俄利克·波希姆首先获得了世界上第一个气雾剂的专利权。他是用天然气作为气雾剂的抛射剂，用于物体表面涂层的气雾产品，专利中使用的抛射剂是氯甲烷、异丁烷等，而罐体则是用黄铜制成。

同年，Midgley、Henne 和 McNary 共同提出了一项用氟处理的碳氢化合物作为灭火剂的专利，专利中提到“他们利用一种低沸点化合物装在压力容器中，这样可以得到足够的压力使其自身从容器中喷射出来”。由于氟碳化氢在气雾剂中抛射时具有很高的压力并且无毒，所以他们的发现对气雾剂的发展作出了不可磨灭的贡献。1934 年拜克·欧西为了使没有蒸气压的灭火剂喷射出去，将氟碳化氢作为抛射剂使用。

在第二次世界大战期间，美国农业部的 Goodhue 和 Sullivan，为了驱除蚊虫，使驻在海外的美国军队免受蚊虫的叮咬，从而研制了便携式驱虫杀虫气雾剂。此项以氟里昂 F12 为抛射剂的杀虫研究成果，成为美国获得世界杀虫气雾剂专利的基础。1945 年美国将杀虫气雾剂由军用转向民用，在市场上公开供应，受到了消费者的热烈欢迎。1947 年又出现了室内消毒气雾剂和汽车用气雾剂。随后国际市场上又出现了各种医用气雾剂。

从此以后，各国的科学家对气雾剂又作了进一步的研究，逐步扩大其使用范围，经过近 70 年的发展，在发达国家气雾剂已成为

一个完善的工业体系，据统计目前全世界每年约生产 100 亿罐各类气雾剂产品，在美国约有 450 多家企业参与气雾剂的生产，2001 年产量约 30 多亿罐，销售额大于 100 亿美元，被回收处理的约为 26%；英国 2001 年产量为 13 亿罐，列美国之后为第二名。2000 年世界气雾剂主要生产国的气雾剂产量见表 1-1。

表 1-1 6 个国家 2000 年的气雾剂产量

单位：百万罐/年

类 别	美国	英国	德国	日本	法国	意大利
人体用品	930.000	961.400	586.000	267.032	385.000	156.100
杀虫剂	200.000	11.500	5.000	91.208	24.000	44.000
医药用品	28.327	100.000	48.000	22.951	43.000	18.400
头发用品	375.813	226.200	317.000	163.345	170.000	58.100
家用用品	802.000	203.840	59.000	83.075	73.000	72.000
油漆涂料	440.000	14.600	40.000	56.449	4.000	19.100
空气清新剂	324.082	104.000	10.000	35.159	35.000	16.100
抗汗除臭剂	96.083	540.000	205.000	56.050	155.000	69.000

随着科学技术的发展，不仅气雾剂的种类越来越多，应用领域越来越广，而且应用层次也越来越深。如国外利用微生物技术进行免疫研究，将菌苗或疫苗灌装在气雾剂罐中进行抛射喷雾，使其均匀地悬浮在空气中，吸入后可使机体的免疫功能增加。这种新技术既可用于人体的免疫，也可用于动植物的免疫，是一项新的免疫技术。又如医药气雾剂是近年来发展最快的气雾剂品种之一，尤其在发达国家，某些品种的临床应用已取得十分良好的治疗效果，比如日本的铃木堂制药株式会社生产的以多种维生素和苄基烟酸为主要成分的广谱“脱苦海止痛气雾剂”，对患者的头、腰、关节、神经、扁桃腺疼痛的疗效特别好，并且还有按摩作用。还有英国生产的润滑气雾剂，在合成纤维、塑料、橡胶、脱模、铸造等方面的使用已十分普遍。另有报道说，国外发明了一种致冷剂，可用于电气、电子元件和机械等部件的快速降温。

1.1.2 气雾剂中抛射剂

早期气雾剂中抛射剂大多数都是使用氟碳氢化合物，即氟里

昂。自 20 世纪 70 年代以来，随着环境保护意识的提高，气雾剂的生产和发展方向也受到了影响。淘汰氟里昂（CFC—chlorofluorocarbon）等臭氧损耗物质，控制挥发性有机化合物（VOC—volatile organic compounds）的排放，加强对废弃物的回收和利用，相继对气雾剂的生产产生了重要的影响。经过气雾剂行业的不懈的努力，我国已于 1998 年 1 月 1 日起在气雾剂中禁用了 CFC，但对挥发性有机物（VOC）的限制还未提到议事日程，一些含有二氯甲烷、甲醇等毒性较大的气雾剂产品还在使用。

氟里昂（CFC）由于性能优良、价格低廉，是气雾剂抛射剂的主要来源，但 CFC 能破坏大气的臭氧层，影响地球的生态环境，所以近年来禁用 CFC 的呼声越来越高，这曾使手动喷雾器灌装的喷雾产品如喷发胶、杀虫消毒剂等非气雾型的喷雾剂在国际市场上再次出现。世界上第一个手动喷雾器装的喷发胶所用的树脂是 PVM/MA（polyvinyl methyl ethermaleic anhydride copolymer）乙烯基甲醚-顺丁烯二酸酐乙酯共聚物）。第二个与第一个相类似，只是第一个的配方中用二甲基硬脂胺中和树脂，而第二个是用三异丙醇胺。第三个的配方是 PVM/MA 丁酯共聚物，但生产不久该类发胶又由喷雾剂改为气雾剂，从此气雾剂又重新代替喷雾剂进入市场。所以寻找 CFC 的替代品已成为当务之急。

在所有的氟里昂代替品中，目前应用较多的是 LPG（低碳饱和烃）、DME（dimethyl ether，二甲醚）、CO₂（二氧化碳）和 N₂（氮气）。一些新型 CFC 和氟碳氢化合物也在开发之中，但这些代替品的某些性能尚未完全确定。LPG 的缺点是易燃、可溶性小，定型力差；二甲醚易燃，对罐体有腐蚀性，对橡胶密封条有溶胀性等。如果采用 LPG 和 DME 混配，既可以增加可溶性，又能降低对罐体的要求，同时还降低了可燃性。

为了使气雾剂在使用时所排出的物料与环境相容，日本大造公司开发了水基型产品，用水取代有机溶剂，同时尽量采用 CO₂ 和 N₂ 等压缩气体做抛射剂，从而降低挥发性有机物的排放，目前水基型气雾剂产品占有所有气雾剂产品的 37% 左右。

此外，美日等国正在尝试使用非气体推进系统，虽然其雾化粒子较粗、黏度大，产品不太适用，但开发前景看好。对手动气雾剂的研究改进工作也是十分重要的，因为它所使用的动力是压缩空气，既无污染，又可重复使用。

所以 21 世纪的气雾剂的生产要充分考虑环境保护的问题，要达到绿色环保要求，除了必须进行生产工艺的改进之外，还要不断研究新配方，使之与环境相容。

1.1.3 气雾剂工艺的改进

近年来国外气雾剂生产工艺的改进发展相对较快，特别是欧美各国。其中工艺改进最突出的是灌装工艺自动化程度越来越高，规模越来越大。如英国瑟普利斯和托泽机械工程公司生产的普雷斯菲尔型注射灌装机，可以将灌装药液和充装抛射剂联合操作。日本千代造机工业株式会社生产的 AFL3000 型全自动气雾装充线（包括药液灌装、压缩气体充装），充装速度很快。

1.1.4 我国的气雾剂工业

与世界上一些发达的国家相比，我国的气雾剂工业起步较晚，在 20 世纪 60 年代初，上海的医药工业和几家医院首先研制和生产了少量的部分医用和工业探伤用气雾剂。此后一直发展缓慢，直到 80 年代才进入快速发展的新阶段，到了 90 年代初发展更为迅速。这主要是因为从 90 年代起，气雾剂产品所需要的关键配套产品——气雾剂罐及其阀门以及半自动封口罐装设备国产化，为气雾剂工业的发展奠定了良好的物质基础。现已引进并投产了 30 多条马口铁生产线，11 条铝气雾剂罐生产线，10 多条阀门生产线和 200 多条气雾剂灌装生产线，此外还有一大批国产的气雾剂灌装机、气雾剂罐和阀门的生产线。同时还有一些国际著名气雾剂企业在中国设立了分支机构或合资企业。据不完全统计，目前我国有气雾剂生产厂家 500 多家，年灌装能力大于 6 亿罐，其中中山凯达精细化工股份有限公司已成为东南亚最大、配套最完善的、年生产能力达 1.6 亿套气雾剂罐（含阀门）和 1.3 亿罐气雾剂灌装线的生产基地。在气雾剂生产能力和产量不断增加的同时，产品的性能和质量也有

较大的提高，部分产品已打入国际市场。我国的气雾剂产品的种类也由较为单一的杀虫气雾剂、医用气雾剂向家庭用气雾剂、工业用气雾剂、人体用气雾剂、汽车用气雾剂以及其他领域用气雾剂等多品种发展。

但是我国的气雾剂行业与国外气雾剂行业相比，有其明显的不同之处，即中国的气雾剂企业基本上属于复合功能型。也就是说，中国的气雾剂企业在灌装气雾剂的同时往往还生产气雾剂罐、气雾剂阀门、抛射剂或者灌装机等。所以他们在向市场上销售气雾剂最终产品时，也还向其他企业销售上述产品，即使那些只灌装气雾剂的企业也要生产自己所需要的塑料盖帽。因此，一些外资企业也采取这种复合功能的形式进入中国。例如，上海 CCL-CPC 以成为将灌装和生产供应精制 LPG (light petroleum gas) 连在一起的复合型企业的代表；苏州兴达 (Suzhou Comer) 则包括了制造马口铁罐、气雾剂阀以及灌装等。

目前我国气雾剂行业的生产设备基本上是从国外引进，所以我国的一些规模较大的生产厂家在制造技术（含阀门）、灌装技术等已达到或接近国外先进水平。但一些规模较小的厂家使用的半自动生产线大部分是国产仿制的产品。目前中国的灌装机制造商不仅能生产手动机，而且还能生产从配料、剂液灌装、喂阀、封口（包括真空封口）、抛射剂灌装（包括盖下灌装）、水浴检漏、称重、加喷头、加盖、射码至包装的全自动生产线。这种生产线每分钟可生产装量 640ml 的杀虫气雾剂 50~60 罐。这种生产线因其性能稳定、坚固耐用、维修方便、价格低廉而受到广大用户的欢迎。虽然这些设备价格较低，基本上能满足中小型企业的要求，但在耐用性和可靠性上同国外先进设备相比还有较大的差距。

表 1-2 我国气雾剂产量 (1996 年)

类 别	产量/亿罐	占气雾剂的比例/%	类 别	产量/亿罐	占气雾剂的比例/%
杀虫气雾剂	1.62	38.1	医药用品	0.09	2.1
个人用品	1.41	33.2	其他	0.17	4.1
家庭用品	0.56	13.1	合计	4.25	100
工业用品	0.40	9.4			

由表 1-2 可以看出, 杀虫气雾剂和个人用品所占比例大于 60%, 而且在家庭用品气雾剂中尤其以空气清新剂发展迅速, 目前品种已经超过 100 多种。医药用品气雾剂虽然起步较早, 但其发展明显落后于其他气雾剂制品。与其他国家不同的是, 我国特有的中药气雾剂制品占药用气雾剂总量的 40% 左右。工业气雾剂品种比较单一, 主要有喷漆、脱模剂、上光剂、防锈剂和化油器清洗剂等。

在我国气雾剂工业的规模生产已有 20 多年, 气雾剂行业通过技术引进、技术改造和消化吸收, 在生产技术上已有较大的提高, 但整体技术水平与发达的西方国家相比还有一定的差距。由于气雾剂工业也是一个新兴的行业, 所以在大力发展生产的同时还需要解决一系列相关的问题, 尤其是安全技术问题。

在西方国家气雾剂制品已渗透到社会的各个角落, 与国民经济和人们日常生活密切相关, 不仅品种繁多, 而且产量分布也比较均衡。而我国的气雾剂制品无论是在品种上, 还是在数量, 都比较单一。另外, 气雾剂罐外包装的开发也相对薄弱。

气雾剂产品中使用抛射剂作为其推动力, 由于氟里昂和挥发性有机物 (VOC) 对环境的破坏, 目前国际市场上要求气雾剂使用的抛射剂除具有合适的工艺参数外, 还要求臭氧损耗值和温室潜能值为零, 所以二甲醚由于具有上述性质以及低 VOC 值而被采用。而我国因为对二甲醚的研究比较缺乏, 如水-二甲醚系统对气雾剂罐的腐蚀作用机理, 以及对气雾剂生产设备、气雾剂阀门的密封件的溶胀作用机理等的研究。再加上客户缺乏使用二甲醚的经验, 因此限制了它的使用范围。另外对其他环保型抛射剂, 如 HFC-134a、压缩气体、压缩空气等的应用研究也应加强。

为了更好地履行我国政府参加签署的“蒙特利尔议定书”规定的义务, 实现“国家方案”制定的目标, 从 1999 年起我国氟里昂生产出现了两大改革, 即关厂、削减生产以及实行生产配额许可证制度。1999 年 6 月 8 日, 国家环保总局和国家石油和化学工业局发布了“关于实施全氟氯烃产品 (CFCs) 生产配额许可证管理的通知”。上述两项重要变化表明我国淘汰臭氧损耗物质的计划进入