

纺织工业技术参考资料

顏料印花

顏料印花

螢光染料的特性和应用

天然及人造珠光色質的制造与应用

用甲壳質制造薄膜和酒石酸

快色素染料的制造与应用

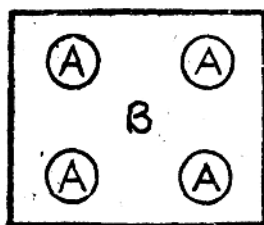
10

紡 織 工 業 出 版 社

顏料印花

近年来合成树脂有了飞跃的發展，除了可作織物的防皺、防縮等永久性整理加工以外，且可与高度分散顏料形成網狀薄膜，固着在纖維上作印花之用。这样就不必依賴染料与纖維間的亲和力，加工工序簡單，色譜齐全，色澤鮮明，堅牢度好，花紋清晰，印花工艺过程可变範圍也大，自白地至防染都可应用。

顏料印花和树脂加工的种类有溶剂型、水油相型、油水相型及水分散型四种。溶剂型因手感粗硬，不耐摩擦，早已淘汰，应用最多最广的是水油相和油水相二种。这两种都是用合成树脂的初期縮合物(热固性树脂)和乳液聚合体(热塑性树脂)与石油屬溶剂經高速攪拌后制成的乳状液，当加入催化劑(如釋酸剂等)并經加热焙固时，即起縮聚或重合反应，成为分子量很大的树脂皮膜，不易洗除。



乳酸液簡圖

圖中A为分散粒子(內相)，B为分散媒(外相)，有十五种类型：

甲、水油相乳状液(A水; B油)

1. A水, B溶剂+热固性树脂
2. A水, B溶剂+热塑性树脂
3. A水, B溶剂+热固性+热塑性树脂
4. A水+热固性树脂, B溶剂
5. A水+热塑性树脂, B溶剂
6. A水+热固性+热塑性树脂, B溶剂
7. A水+热固性树脂, B溶剂+热塑性树脂
8. A水+热塑性树脂, B溶剂+热固性树脂
9. A油水相乳状液, 溶剂+热固性树脂

(二重乳状液)

乙、油水相乳状液 (A油; B水)

10. A热塑性树脂, B水
11. A热固性树脂, B水
12. A热塑性+热固性树脂, B水
13. A热塑性, B水+热固性树脂
14. A热固性, B水+热塑性树脂
15. A油水相乳状液, B水

(二重乳状液)

表中 1 如 Shirdye, Aridye; 3 系甲基化或丁基化羟甲基三聚氰胺的醚类与氯乙烯乳浆拼用如 Sundye (Sun Chemical U.S.P. 2,668,159,1954); 9 系乙烯系树脂乳浆与羟甲基三聚氰胺丁醚在溶剂溶液中乳化的方法 (Sun Chemical, U.S.P. 2,663,697,1953); 10 系聚乙烯树脂乳状液如 Printofix; 11 系使用环氧树脂乳状液 (U.S.P. 2,637,621,1953)。

旧法都使用乙烯系树脂的乳状液如 10 类, 亦有与丙烯酸、

丁二烯等作共聚合后使用，但这类树脂的软化点较低，且不耐电洗(90°C)，因此目前都已改与热固性树脂同用。

制备这类产品，冷时聚合速度较慢，虽加了抑制剂（如三乙醇胺），贮存期仍有一定的限制，且使用时要用高温焙固设备，加热时将产生大量可燃性石油蒸气，需要妥为排除，是其缺点。

顏料印花乳漿的組成

較新的制剂不用石油溶剂。茲介紹顏料印花乳漿处方十三种，以供顏料印染研究工作者参考。

最近顏料印花乳漿成分处方一覽表

有关文献	被 膜 形 成 物 質				其 他
	热固性树脂	热固性树脂 (多链剂)	增 塑 剂 (软化剂)	催化劑、乳 化剂等	
处方(1) U.S.P. 2, 719,831; 2, 719,087	丙烯酸丁酯36分, 氯乙烯40分, 丙烯酸4分, 共聚合物	双程甲基乙炔80%, 水溶液65分	脂肪族長鏈羧(C ₈ -C ₁₈)磺酰基与乙基磺的混合物	氨水, 6%龙膠漿	顏料, 特別細粉
处方(2) U.S.P. 2, 641,354		双程甲基醚与乙二胺結合后再与四分子甲醇反应的四程甲基衍生物		磷酸二胺或硫酸化胺等膠漿剂	淀粉漿 顏料, 特別細粉
处方(3) B.P. 727, 598 B.A.S.F	甲基丙烯酸甲酯20分, 丙烯酸β-乙基酯80分, 再与吡啶化合物季胺鹽			磷酸鈉 6%龙膠漿	顏料, 特別細粉
方处(4) B.P. 727, 650 Forben Barye	丁二烯30分, 甲基丙烯酸甲酯50分, 丙烯酸丁酯20分的共聚物			二丁基基磺酸鈉(拉 开 Ex) 5分, 保險粉0.4分, 碱0.4分	水150分, 顏料, 特別細粉 6%膠漿

續前表

有关文献	被 膜 形 成 物 質				其 他
	热塑性树脂	热固性树脂 (交链剂)	增 塑 剂 (軟化剂)	催化劑、乳 化剂等	
处方(5) U.S.P. 2, 665,159	聚氯乙稀 8 分	丁基化羥甲基 三聚氯胺(丁 醛) 6 分	三甲酚磷酸酯 15 分	溶剂(松香水 与丁醇)50分, 戊醇12分,松 节油42分	顏料, 特別細粉
处方(6) U.S.P. 2, 275,991 Rohm & Haas	丙烯酸乳剂 15% 聚丙烯酸 酯 5 %			纖維素醚类, 海藻酸钠 5 %	顏料, 特別細粉
处方(7) U.S.P. 2, 543,718 Inter- chemical	丙烯酸酯乳剂 5 分	甲基化羥甲基 三聚氯胺(甲 醛) 4 分		纖維素甲醚 (甲基纖維素) 0.8 分	顏料, 特別細粉 水适量
处方(8) U.S.P. 2, 678,924	丁二烯与甲基 丙烯酸甲酯共 聚合乳剂 40 % 40 分	三聚环衍生物 (如Hexahy- dro-1,3, S-triacryl-S- triazine) 3 分	二甲胺油醇 皂 12 分	海藻酸钠漿 (5 分)	Helio Fast Blue BL 20% 15 分
处方(9) J.P. 179, 828 鐘淵紡織	聚乙稀醇 12 公 斤, 乙稀醋酸 酯 150 公斤		三甲酚磷酸酯 15 公斤, 乙醇 0.2 公斤	过硫酸铵 0.8 公斤, 乳化剂 8 公斤	水 200 公斤
	上述混合物在 60°C 攪拌 7 小时, 即得儲备漿, 顏料細粉可与儲备漿 在膠体研磨机中研和, 例如: Cyanine Blue 1.2 公斤 儲备漿 80 公斤 甘油 1 公斤 純碱 1 % 溶液 2 公斤 即得印花漿, 印花, 热风干燥, 120°C 八分鐘, 即行焙固				
其他处方 处方(10)	乙稀醋酸酯与丙烯酸乙酯共聚合乳剂 甲基化羥甲基三聚氯胺(甲醛) 6 % 龙 膠漿 顏料特別細粉甘油漿 水		20 分 3 分 30 分 3 分 44 分		
处方(11)	乙稀醋酸酯与丙烯酸丁酯共聚合乳剂 二羥甲基脲 醇酸树脂(水溶性初期縮合物)		18 分 3 分 1 分		

續前表

有关文献	被 膜 形 成 物 質				其 他
	热塑性树脂	热固性树脂 (交联剂)	增 塑 剂 軟化剂	催化劑、乳 化劑等	
	6%龙胶漿 顏料特別細粉 水, 加入至			30分 適量 100分	
处方(12)	乙烯醋酸酯: 50%			40 分	
	聚乙 烯醇			2.8分	
	甘 油			0.4分	
	純 碱			2 分	
	甲基化羟甲基三聚氰胺(甲醚)			5.2分	
	平平加			0.08分	
	氯乙烯, 偏二氯乙烯共聚合乳剂(40%)			2 分	
	顏料, 水適量至			100 分	
处方(13)	(I 液) 鄰苯二甲酐			54分	} 加热至 120°C 后, 加入
日本特許	甘 油			46分	
NO. 1982	三聚氰胺			60分	
(155),	甲醛液37%			260分	
Mar. 24	丁 醇			300分	
Tetsuya	在 85°C 加热 1.5 小时, 在真空中蒸濃成糖漿狀物 I				
Iseki and	(II 液) 苯乙烯			50分	} + I 液 100 分
Kodai	二乙 烯苯			1分	
Kaneko.	(III 液) 醋酸丁酯			30分	} + I 液 100 分
	乙 烯醋酸酯			20分	
	顏料特別細粉: I 液: 溶剂(二甲苯或醋酸丁酯)以 1:3:(1~2) 比例混和后, 与 II 液或 III 液調勻, 并加入少量苯甲酰过氧化物为催化劑即得				
	安定剂: 为防止顏料印花漿的过早聚合, 可以在漿內加入少量吡啶四 碳酸的鈉鹽为阻化剂				

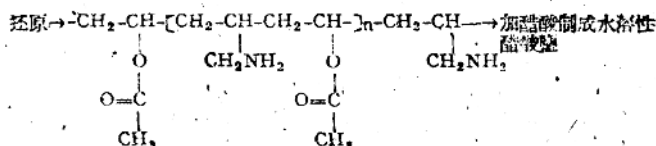
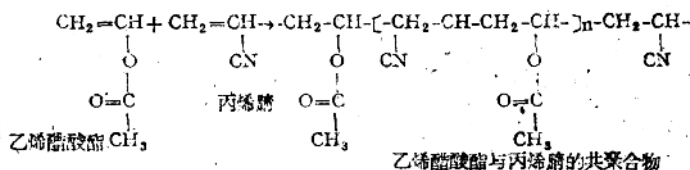
注意: 甲基化或丁基化羟甲基三聚氰胺(甲醚或丁醚)稳定性高, 常用作顏料印花的固着剂, 在上海地区各厂随做随用时, 可直接使用羟甲基三聚氰胺(TMM), 目前已有供应(上海树脂厂)。

阿克拉明的組成

“阿克拉明”塗料(拜耳)是进一步發展的水分散型塗料, 它有三种主要的被膜形成物質:

(1) 阿克拉明粉 FWR, 是一种含有双官能基或多官能

基化合物，如多元胺、多酰胺的化合物，例如：



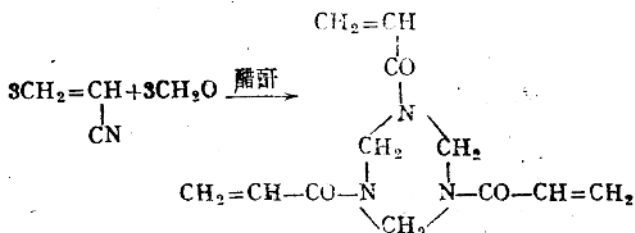
它是一种能在酸液中溶解的粉，稳定性好，不受冻结及热的影响。

(2) 阿克拉瑞素 W，是一种可溶于水的聚乙烯树脂，可能是聚乙烯醇或丙烯酸的碱金属盐。根据嗅味及馏程鉴定，也可能是类似丙烯酸酯类(甲基丙烯酸甲酯、丁酯或二者的混合物，但溶解度不同)。

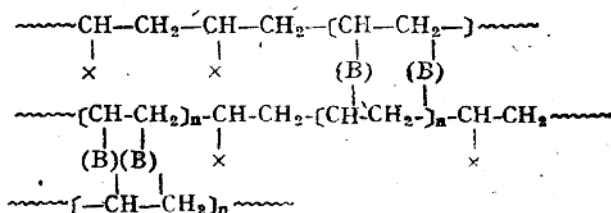
(3) 阿克拉明固着剂 FH，是起架桥反应键合作用的交链剂 (Crosslinking agent)。

注：阿克拉明 FWR 与阿克拉瑞 W 都是热塑性聚乙烯类树脂，具有线型的结构，必须加入交链剂如阿克拉明固着剂(一种热固性树脂)，才能在缩聚时起架桥反应，成为耐洗、耐擦、牢度良好的三维空间结构非常复杂的皮膜。

阿克拉明固着剂 FH 可能是一个三嗪环的衍生物(如 Hexahydro 1,3,5 triacryl-s-triazine)，可用丙烯酸酯与无水三嗪在醋酐的介质中反应而得。



由于成膜剂阿克拉明 FWR 性质很稳定，它的醋酸盐溶液在冷时不会与交链剂起架桥反应，必得加热焙固或汽蒸析去醋酸，或加碱释出游离胺时，然后发生键合作用成为聚合体护膜。下图是架桥结合的示意图。这种护膜有良好的柔韧性，因此牢度较好。由于可用吃碱或低温加热法来进行固着，因此可以与还原染料、纳夫妥染料等同用。



此外，次要的乳化胶型阿克拉邦 A 和乳化剂 AC，可以龙胶浆、纤维素醚或酯类代用，消沫剂可用 87% TIBP (三异丁基磷酸酯) 和 13% 异丙醇的混合物。阿克拉明涂料是一种较满意的产品，由于我国高分子化学、有机颜料及色淀工业尚待大力发展，短期内未能生产供应。为了重点研究解决最迫切的白色罩印印花，可采用甲壳质无光白色印花。

印花用顏料的概況

制备印花用的顏料应该具备下述的基本性能，即：

1. 具有适当的耐水洗、皂洗、酸、碱、溶剂、熨烫、日晒等牢度。
2. 色澤鮮明。
3. 着色力大。
4. 顆粒細并且均匀度高。
5. 能耐固着时的高温处理，一般要求达到 $130^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

由于这些条件的限制，所以顏料的色譜虽然齐全，但品种不多，一般只有 20~30 种。每一种色澤只有 2~3 种色光的差别，普通市售的顏料没有粉状的，都是浆状的。其中含有顏料 10~20%、不揮發性成分 15~30% 及分散剂。

染料的水溶性能及对纖維的着色性能是取决于染料本身化学結構的，对于染料顆粒的物理构造影响甚小。而顏料則是两者都有关系，顏料对于物理构造影响較大，顆粒的大小与結晶形态会影响色光的变異、着色力的增減等。

顏料顆粒的大小一般以 $0.1\sim 10\mu$ 为宜，愈小愈好，顆粒小的均匀度比較好，顆粒大則使耐摩牢度降低。我們知道，一般顆粒大的，光綫的透过量少，自射量大，也就是隱蔽力 (Shading Power) 大。反之，假使顆粒在 1μ 以下时，光的透过性增强，隱蔽力就小，但是被复力却大，且有近似水溶的高度分散性的感觉。我們对于顏料的要求是隱蔽力大而被复力也要大。这两个要求基本上是矛盾的，怎样权衡要看混合在合成树脂內印染加工后，塗佈均匀性的良好与否来决定。

我們舉一些例子來說明它的關係，以及那些顆粒最為適宜。

顏料名稱	結晶形態	顆粒直徑 μ	平均直徑 μ
愛麗綠 FJB	鱗片狀網粒子	5~200	14
秀麗藍 GFC	羽毛狀薄片	長徑30~140 短徑 8~35	84 19
愛麗紅 LDB	竹葉狀薄片	長徑55~500 短徑15~100	280 53
秀麗橙 RC	直方體形	3~80	41

由上表可見，顆粒大多採用小一些的，而在圖1中更顯見顆粒大小對塗佈力的影響極大，凡與顆粒成倍數的反比。為求着色力和均勻度高，我們寧可放棄一些隱蔽力而採用較小的顏料顆粒。

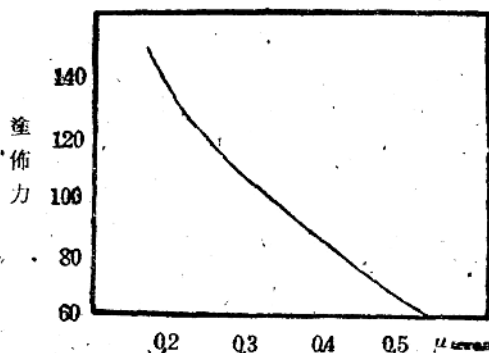


圖1 顆粒與塗佈力的關係

顏料顆粒要達到 $0.1 \sim 0.5 \mu$ 的細度，必須採用研磨的設備，但研細的顏料分子往往重行凝聚成叢，造成塗料色調的變化，例如藍的顆粒凝聚便會帶有紅光，綠的要帶有藍光等，而

且会引起机器印花时操作上的困难，如刀絲、嵌花筒等。为了克服这种物理现象，我們在研磨中应增添一些分散剂。一般常用的分散剂有：

1. 环己醇 (Cyclohexanol) 与丁醇 (Butanol) 的混合液。
2. 己三醇 (Hexantriol) 与环氧乙烷的縮合物 (Emulphor)。
3. 蟾蜍与苯磺酸的縮合物 (Tamol NNO)。
4. 苯甲酸鋁或鈉 (Al or Na Benzoate)。

市售顏料浆中的不揮發物，大部分即是这些分散剂。

关于現用各厂产品中的顏料，由于一般制造厂多屬資本主义国家經營，其性能怎样，我們不十分了解，如将常用的若干种顏料进行研究分析，它們的性能我們还是不难推测的。

一般采用的顏料，約有下述七种：

- 甲、无机的金屬盐类及氧化物；
- 乙、用磷鎢鉬酸等处理的盐基性染料；
- 丙、耦合了的重氮化染料色淀；
- 丁、还原性染料；
- 戊、酞菁；
- 己、炭黑；
- 庚、其他顏料。

这七种顏料在使用上各有特征，并且每种类型又有各自的性能，难以逐一研究，只能提出若干类型作为典型，以供参考。

甲、無机的金屬鹽或氧化物

1. 鉻黃 鉻黃的主要成分是 PbCrO_4 ，含有少量的 PbSO_4 ，色澤黃，老嫩不一，是与制造时的掌握条件有关。具有优良的耐光牢度，只耐溶剂，不耐碱和高溫，牢度一般。它的主要缺点是分量重及不耐碱。

2. 鎘黃 即硫化鎘、硫化鋅及硫酸鋅的混合物，呈金黃色，具有優良的耐光牢度、抗熱性能、耐鹼性能及耐溶劑性能。它的主要缺點是比重大、塗佈力弱及成本高。只在印花需要優良的耐光牢度及耐溶劑性能時偶而採用。

3. 鎘橙 是硫化鎘與硫化汞的混合物，色澤自亮橙以迄深橙均有。具有優良的耐晒牢度及抗熱性能，抗鹼及抗溶劑性能均好。缺點是比重大、塗佈力小。

4. 鉻綠($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 是淡綠色的透明顏料，具有優良的耐晒牢度及耐鹼、耐溶劑性能，抗熱性尚佳。主要缺點是塗佈力小、成本高。

5. 群青 化學成分不詳，可能含有鈉、鋁、矽、氧及硫等，是鮮明的紅光藍色，具有優良的耐晒牢度、抗熱性能，但不耐酸。主要的缺點是塗佈力小，性質粗糙。

由上所述，可見金屬的鹽或氧化物，都有一種通病，即比重大、塗佈力小，雖一般耐晒牢度都好，但印染中很少採用，主要供造漆工業使用。

乙、用磷鎢鉬酸等處理的鹽基性染料色淀

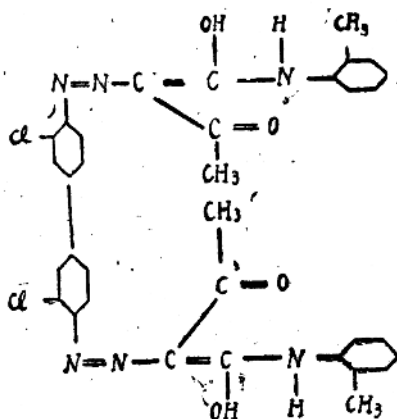
1. 鮮綠 鹼性亮綠與磷鎢鉬酸等結合生成的色淀，具有鮮豔的綠色，色澤清淨，塗佈力大，耐晒牢度尚好，抗熱性好。主要缺點是耐鹼性及耐溶劑性均差。

2. 天藍 鹼性藍 BO 與磷鎢鉬酸結合的色淀是一個非常鮮明潔淨的藍色，塗佈力大，耐光牢度及耐溶劑性能均尚好。主要缺點是抗熱性及抗鹼性差。

這種類型的色淀在國外叫 Toner，主要供造漆工業中使用，印染工業由於耐熱、耐鹼、耐晒的性能及耐溶劑均不高，很少採用。

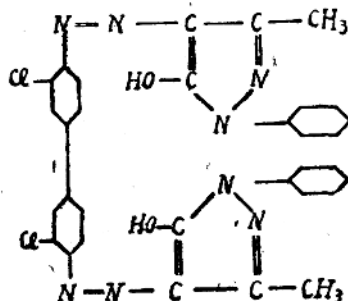
丙、偶合的重氮化染料色淀

1. 黄色 过去常使用联苯胺重氮化后与乙酰乙酰甲苯胺偶合生成黄色色淀，着色力高，并且色泽洁净。耐碱及耐溶剂性能优良，抗热性尚佳，但耐晒性能较差。这种色淀在今日印染加工中使用较多。为了提高耐晒及抗热性能，可以采用不同的色基(Base)与色酚(Naphthol)偶合，如改纳夫妥 AS-L₄G 与坚牢红 RL 色基等，则可获得比较满意的黄色。

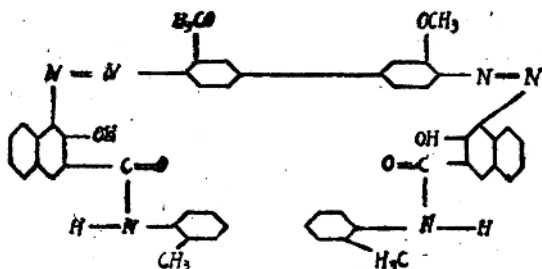


2. 橙色 过去常使用二氯联苯胺与1苯基3甲基吡唑啉酮(1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolone)偶合所成的色淀，即是永固橙 G (Permanant Orange G)。有许多色酚由于稳定性差，印染加工中不常使用。它是一个鲜明洁净而着色力(Tinctorial Power)强的橙色，抗热及耐溶剂性能尚好，抗碱性亦良好，只是不能耐晒。

3. 蓝色 过去常用的是纳夫妥 AS-D 与坚牢蓝 B 色基

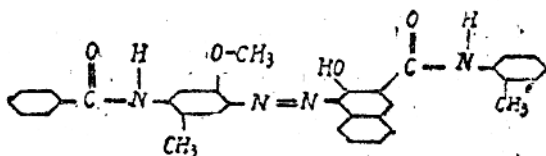


偶合的色淀，色光帶紅，具有較高的塗佈力，淺色的耐晒性能很差，但深色時尚好。耐碱性很好，抗熱及耐溶劑性能尚好，主要缺点是耐晒性差。

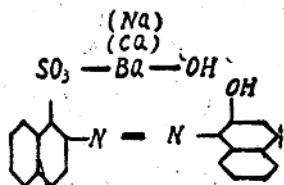


4. 紫色 一般用的是納大妥 AS—D 与堅牢紫 B 色基偶合的色淀，耐光及耐熱的牢度尚好，耐碱性良好，但不能耐溶劑，成本高，不能耐用，在印染上应用很少，只不过作为 toning colour^① 而已。

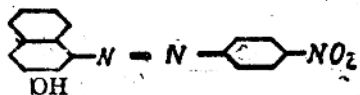
① 色調顏色配合用的色質，調合色(俗稱底板)即顏料呈色的主要成分(普通顏料內加稀釋劑)。



5. 紅色 紅色的色淀基本上有二種，一種是用乙萘酚的，而另一種用納夫妥 AS 及其衍生物的，兩者的性能差別很大。現分別討論如下：



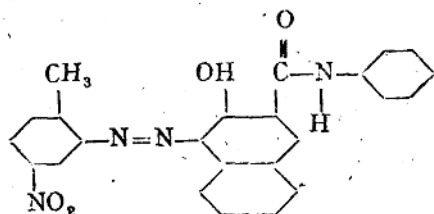
(1) 立索紅 (Lithol Red) 這是我們常遇到的色淀，在油漆油墨工業中常常使用，是用乙萘酚與乙萘胺磺酸鹽偶合而成的，塗佈力很高，耐酸性尚好，抗熱性不良，抗鹼性很差，耐溶劑性能尚好。由於不能耐鹼及耐溶劑，所以印染中不常使用。



(2) 派拉紅 (Para Red) 是乙萘酚與對硝基苯胺偶合而成的色淀。塗佈力大，不能耐晒，能抗鹼，但耐溶劑及抗熱性能均不良，因之印染中不能使用。

由此可見，用乙萘酚與色基偶合的色淀，基本上是不適用於塗料印染的。主要是耐熱性與耐鹼性能不良。

(3) 納夫妥大紅 用納夫妥 AS 與堅牢猩紅 G 培司偶合而得，被覆力高，耐晒性好，耐熱性尚好，抗鹼性能優良；但耐溶劑性較差，在塗料印染中應用頗廣。

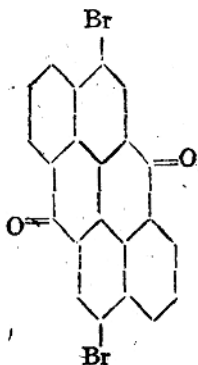


(4) 納夫妥艳紅 用納夫妥 AS-TIR 和堅牢紅 TIR 色基偶合而得，具有良好的牢度，是一个較好的色淀，耐晒、耐碱的牢度优良，耐溶剂性能良好，耐热性能尚好，不过成本高，被复力較低，在塗料印染中广泛应用。

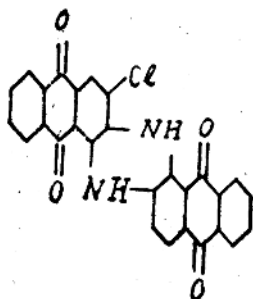
由上例可見采用納夫妥系衍生的色淀，一般牢度比用乙萘酚的高，这是塗料印染中紅酱二色的基本来源。

丁、还原性染料

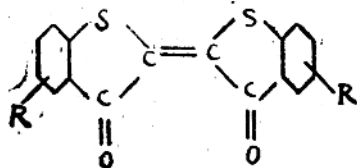
1. 桔黄色 阴丹士林艳橙 RK 是一个例子，它的结构是双溴蒽醌，被复力高，具有优良的耐晒牢度，良好的耐热耐碱性能，耐溶剂性能尚佳，只是成本高。当塗料印染中需要高度牢度，尤其是耐晒时，常使用。



2. 藍色 常使用的是單氯藍蒽酮，即是陰丹士林 GCD，塗佈力高，有優良的耐晒、耐鹼牢度，耐熱及耐溶劑牢度良好。主要缺点是成本高，塗料印染中常使用。



3. 紫色 硫脲型的吡啶紫是比較常用的，具有優良的塗佈力，耐晒、抗鹼性、耐熱性良好，耐溶劑性亦好，只是成本大，印染淺色時，耐溶劑性能更差，但使用甚廣。



4. 紅蓮色 常用的是 5,5'-二氯-4,4'-7,7'-四甲基硫脲，即是陰丹士林紅蓮 RRN，塗佈力好，具有優良的耐晒和抗鹼性能、良好的抗熱及耐溶劑性能，只是成本高。

總之陰丹士林染料一般都能應用於塗料印染，只是成本較大，但有許多地方却能彌補其他塗料色譜的不足。基本上是非必要不用。