

有机颜料品种及应用手册

(修订版)

周春隆 穆振义 编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

有机颜料品种及应用手册

(修订版)

周春隆 穆振义 编

中国石化出版社

内 容 提 要

本手册收集了公开报道的有机颜料化学结构、化学文摘服务部登记号(CAS RN)、欧共体现有商业化学物质名录登记号(EINECS No)、化学结构类别、分子式、相对分子质量、染料索引(C. I.)通用名称及化学文摘(CA)名称、国外主要生产公司颜料商品名称、物理形态及应用注释、物化性能、简单合成工艺、国内主要生产企业、颜料应用特性、光谱反射曲线及X射线粉末衍射曲线图等内容。介绍了有机颜料分类、产品及生产工艺技术特点、有机颜料的关键技术及发展趋势等。为有助于读者选择有机颜料着色剂,了解相关应用性能的要求及检测内容,综述了有机颜料的应用性能与其评价方法;列举了国内有机颜料商品名称与C. I.通用名称对照索引。在附录中编写了有机颜料相关中间体合成路线图;有机颜料常用的相关术语;国外有机颜料、染料生产公司名称与缩写;有机颜料、染料相关中间体商品名称与缩写;环境保护法规等英汉对照与缩写。

本手册可供从事有机颜料研究开发、生产、国内外贸易以及应用部门(印刷油墨、涂料、塑料、橡胶工业等)的技术人员、营销人员、管理人员参考,也可供高等院校精细化工专业师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机颜料品种及应用手册/周春隆,穆振义编. —修
订本. —北京:中国石化出版社,2011.6
ISBN 978-7-5114-0915-7

I. ①有… II. ①周… ②穆… III. ①有机颜料-手册
IV. ①TQ616.8-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第082303号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式
或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

889×1194毫米16开本46.5印张1305千字

2011年6月第2版 2011年6月第2次印刷

定价:120.00元

再 版 前 言

《有机颜料品种及应用手册》的第一版(《有机颜料索引卡》)自2004年出版后,得到了国内有机颜料生产企业的技术人员、销售人员与国内外贸易部门以及应用领域如印刷油墨、涂料、塑料与橡胶等行业读者的认可与欢迎。

为更好地服务于广大读者,在中国石化出版社的协助下,编者对该书予以修订,进行调整、更新、修改与补充。具体内容如下:

1. 各色谱的有机颜料品种,化学文摘服务部登记号 CAS RN (Chemical Abstract Service Registry Number), 欧共体现有商业化学物质名录登记号 EINECS No (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substance), 经过对不同出处查询,在原有基础上进行了修正和补充。

2. 将第一版的第二部分内容“有机颜料文献检索与信息获取”更新为“有机颜料应用性能与评价”,介绍了有机颜料在印刷油墨、涂料、塑料、橡胶等领域的应用以及若干应用性能的评价方法。有助于读者选择有机颜料着色剂、了解其相关应用性能的要求及检测内容。

3. 对尚未见正式公布其化学结构,只给出 C. I. 通用名与 CAS 登记号的部分有机颜料品种,则采用简化表格,仍按色谱 C. I. 通用名排序列出,仅供读者参考。

4. 合成方法:采用反应方程式简述其合成工艺路线;部分重要的有机颜料品种,给出具体的合成工艺配方。

5. 原书的附录1“有机颜料相关中间体合成路线图”与附录4“有机颜料、染料相关中间体商品名称与缩写”予以修改、补充与完善。

6. 对全书各部分内容予以调整、补充,对第一版中出现的错误予以修改。依据有关建议,结合书中内容,更名为《有机颜料品种及应用手册》。

总之,希望通过修订使《有机颜料品种及应用手册》作为一本有机颜料生产及应用人员常用的工具书服务于广大读者。

真诚地欢迎读者对本书提出宝贵意见。

编 者

2011年4月,于天津大学

前 言

有机颜料作为着色剂与无机颜料相比, 具有独特的优点, 广泛用于各种类型的印刷油墨、涂料(建筑涂料与金属装饰的汽车涂料)、塑料、橡胶、织物印染及日用轻工业品等着色, 其应用领域并不断扩大。有机颜料工业不仅在产量上, 而且在品种数目、产品内在质量与专用剂型上均有了更迅速发展, 并且已形成一个重要的精细化工产业部门。

作者曾先后编写了《有机颜料化学及工艺学》(1997年, 1版; 2002年, 修订版, 中国石化出版社) 及《有机颜料——结构、特性及应用》(2002年, 化学工业出版社), 为从事有机颜料教学、科研开发、生产及贸易的专业工程技术人员提供了相关的读物。考虑到有机颜料的学科特点、当前发展趋势及专业技术人员的实际需要, 有必要单独将有机颜料商品品种进行较系统的归纳, 编写类似手册形式的参考资料——《有机颜料索引卡》。

本书共包括五部分:

第一部分绪论, 扼要地介绍了有机颜料的特性; 有机颜料的合成技术、专用中间体的内在质量与监控、合成工艺的控制、后处理与商品化及分析检测仪器、环境保护与洁净工艺; 有机颜料发展趋势、表面改性处理、高档有机颜料的开发等。

第二部分有机颜料文献检索与信息获取, 结合有机颜料领域介绍了其文献检索方法与相关信息获取的若干途径; 对常用的手册工具书《染料索引》(C. I., Colour Index)、《化学文摘》(C. A., Chemical Abstract) 的“索引指南”(I. G., Index Guide) 内容及应用给予简单介绍。为便于专业技术工作者对其内容及应用有所了解, 并在实际工作中加以应用, 作者分别结合有机颜料典型品种实例给予扼要的介绍。

第三部分有机颜料索引, 作者参考有关文献及手册, 收集已公开报道的不同色谱的商品有机颜料相关资料, 包括: 化学结构式, CAS 登记号、EU 登记号, 化学结构类别, 分子式, 相对分子质量, 通用名称、《化学文摘》名称, 国外主要厂商颜料商品名称, 物理形态与应用注释, 主要物化性能, 简单合成方法, 国内主要生产厂或公司, 颜料的应用特性, 光谱反射曲线或颜色测量数据及 X 射线粉末衍射曲线图等内容。采取按每一个颜料品种或晶型(C. I. 通用名称) 编写一页, 并按色谱次序(黄色、橙色、红色、紫色、蓝色、绿色、棕色及黑色) 组成“有机颜料索引卡”, 供读者在实际工作中应用。

第四部分国内有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引, 收集了国内不同厂商生产的有机颜料商品名称, 包括同一化学结构不同的应用剂型, 依据 C. I. 通用名称顺序编写成对照索引, 供应用部门选择国内有机颜料品种作为参考。

第五部分附录, 包括: 有机颜料相关中间体合成路线图; 有机颜料常用的相关术语与缩写; 国外有机颜料、染料生产公司名称缩写; 有机颜料、染料相关中间体商品名称缩写与化学结构; 国际生态环境保护法规及组织名称等英汉对照与缩写; 环保常用术语与符号。

编 者

2004 年元月, 于天津大学

目 录

1 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 有机颜料的分类	(1)
1.3 有机颜料工业的技术特点	(2)
1.4 有机颜料工业的关键或核心技术	(11)
1.5 有机颜料的发展趋势	(13)
2 有机颜料应用及性能评价	(20)
2.1 概述	(20)
2.2 有机颜料在印刷油墨中的应用	(20)
2.3 有机颜料在涂料中的应用	(22)
2.4 有机颜料在塑料中的应用	(25)
2.5 有机颜料在橡胶中的应用	(27)
2.6 有机颜料在其他领域中的应用	(29)
2.7 有机颜料应用性能的评价	(32)
3 有机颜料品种与应用	(53)
3.1 黄色有机颜料品种	(57)
3.2 橙色有机颜料品种	(181)
3.3 红色有机颜料品种	(235)
3.4 紫色有机颜料品种	(447)
3.5 蓝色有机颜料品种	(483)
3.6 绿色有机颜料品种	(529)
3.7 棕色有机颜料品种	(549)
3.8 黑色有机颜料品种	(565)
4 国内有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(571)
4.1 概述	(571)
4.2 黄色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(572)
4.3 橙色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(586)
4.4 红色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(588)
4.5 紫色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(610)
4.6 蓝色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(612)
4.7 绿、棕及黑色谱有机颜料商品名称与 C. I. 通用名称对照索引	(621)
参考文献	(623)
附录 1 有机颜料相关中间体合成路线图	(625)
附录 2 有机颜料相关英汉术语及缩写	(680)
附录 3 国外有机颜料、染料生产公司名称缩写	(706)
附录 4 有机颜料、染料相关中间体商品名称缩写	(714)
附录 5 国际生态环境保护法规及组织名称	(734)
附录 6 环保常用术语与符号	(737)

1 绪 论

1.1 概 述

有机颜料属于应用于不同领域的有色化合物。有色物质可分为两类：无机类有色物质与有机类有色物质，其中除少数天然化合物外，均为人工合成的有色化合物。其作为不同用途的着色剂，往往要求具有高的着色强度、满意的鲜艳度，优良的耐久性(如：耐热与耐酸/碱稳定性、耐气候牢度等)。

无机类有色化合物主要是金属盐、氧化物、硫化物以及金属络合物等。无机颜料包括：黄色、红色、蓝色、绿色、白色、黑色等颜料品种。其颜料品种少，色谱较窄，专用剂型少，鲜艳度低，着色强度约为有机颜料的 $1/3 \sim 1/10$ ，某些品种含有毒性的 Pb、Hg、Cr 等重金属。但无机颜料具有良好的耐热稳定性，生产成本较低等优点。

有机类有色物质按溶解特性分为可溶性(水/溶剂)的用于纤维织物着色的有机染料；溶于有机溶剂中的溶剂型染料；非溶性(水/溶剂)有机类有色物即为有机颜料。

有机颜料作为着色剂具有其独特的优点，其应用领域广泛，既可用于各种类型的印刷油墨、建筑涂料与金属装饰的汽车涂料、塑料、橡胶着色，也可用于织物印染及日用轻工业品等；与其他工业技术一样，随着应用领域不断扩大及其工业技术的发展，对有机颜料产品提出更新、更高的要求，从而大幅度地促使其相关技术向更纵深发展。诸如：产品的高档化，如满足金属表面涂层的耐久性、耐热性、耐溶剂及耐迁移性的高性能有机颜料(HPOP, High Performance Organic Pigments)品种或高档有机颜料(HGP, High Grade Pigments)相继投放市场；有机颜料的剂型化，开发具有特殊应用性能的专用产品，如：水性、油性、易分散性、高透明度、高着色强度产品，具有高纯度、特殊晶型的功能性颜料等。有机颜料工业不仅在产量上，而且在品种数目、产品内在质量与专用剂型上均有了更迅速发展，并且已形成重要的精细化工产业部门。

有机颜料不溶于使用介质，以颗粒或晶体聚集体分散在其中，因此颜料的许多应用性能不仅决定于颜料分子化学结构，而且在很大程度上取决于颜料粒子的形态，如粒径大小与分布、颗粒表面极性、晶型与结晶度等，这些特定的物理形态等将影响到着色强度、色光或色相、易分散性与分散体稳定性、流变性、耐热稳定性、耐迁移性与耐光、耐气候牢度等。

有机颜料与溶剂染料具有相似的特性，均不溶于水介质中，只是溶剂染料在不同极性溶剂中有一定的溶解性能，并可分为醇溶性染料与油溶染料；而有机颜料几乎不溶于有机溶剂中，并显示不同的晶型特性。在新版《染料索引》中将有机颜料与溶剂染料列在同一类别中，它们应用范围具有相似之处，均可用于树脂、塑料着色，后者可给出鲜艳透明的着色效果。

1.2 有机颜料的分类

有机颜料品种繁多，为便于应用及了解其相关化学结构与特性，可以采用不同的分类方法。通常依据色谱、分子化学结构及应用性能不同进行分类。

(1) 色谱分类。

分为黄色、橙色谱；红色、紫色谱；蓝色、绿色、棕色与黑色谱等。

(2) 颜料化学结构分类。

依据有机颜料分子中含有特定的发色基团共分为六大类型：

①偶氮类颜料

A. 乙酰基乙酰芳胺不溶性单偶氮颜料(Hansa, 汉沙类颜料)

B. 联苯胺及吡唑啉酮不溶性双偶氮类颜料

- C. β -萘酚类颜料及色酚 AS 类颜料
- D. 偶氮缩合(Azo Condensation)类颜料
- E. 苯并咪唑酮(Benzimidazolone)类颜料
- F. 其他杂环偶氮类及金属络合物偶氮类颜料

② 色淀类颜料

- A. 乙酰基乙酰芳胺类及吡唑啉酮类偶氮色淀颜料
- B. 2-萘酚类及 2-羟基-3-萘甲酸(BON-酸)系列色淀颜料
- C. 色酚 AS 类色淀颜料及萘酚磺酸类酸性偶氮染料色淀类颜料
- D. 三芳甲烷类、氧蒽类碱性染料色淀颜料

③ 杂环类颜料(Heterocyclic Pigments)

- A. 二噁嗪类(Dioxazine)颜料
- B. 1,4-二酮吡咯并吡咯(DPP)类颜料
- C. 喹吖啶酮(Qinacridone)类颜料
- D. 异吲哚啉酮及异吲哚啉(Isoindoline and Isoindolione)类颜料
- E. 喹酞酮(Quinaphthalone)类颜料

④ 稠环酮类颜料(Polycyclic Pigments)

- A. 芘系(Perylene)颜料
- B. 蒽醌(Anthraquinone)类颜料
- C. 茚酮(Perinone)类颜料
- D. 硫靛(Thioindigo)系颜料

⑤ 酞菁(Phthalocyanine)类颜料

- A. 铜酞菁(CuPc)类颜料
- B. 卤代(氯、溴)铜酞菁类颜料
- C. 其他金属酞菁(Al 酞菁, Co 酞菁, Zn 酞菁等)及无金属酞菁(MPc)颜料
- D. 酞菁色淀类颜料

⑥ 其他类颜料

- A. 亚硝基类颜料
- B. 茜素色淀类颜料
- C. 氮甲川金属络合类颜料

(3) 颜料应用性能用途分类

- A. 油墨用有机颜料: 胶印墨(Offset Ink), 水基印墨(Water Based Ink); 溶剂印墨(Gravure Ink)等
- B. 涂料用有机颜料: 溶剂型涂料; 水性涂料; 电沉积涂料等
- C. 树脂、塑料用有机颜料: PE, PVC, ABS, PP, PS, PET, EVA, ABS 等
- D. 橡胶、乳胶用有机颜料
- E. 织物印染用有机颜料(P. R. C. Pigment Resin Color)
- F. 功能性颜料(Functional Pigments); 液晶显示器(LCD)彩色滤色片(Color Filter)用颜料; 荧光颜料、静电复印电荷生成层用颜料, 食品及化妆用颜料等

(4) 颜料应用性能高低分类

- A. 经典有机颜料(Classical Organic Pigments)
- B. 高性能有机颜料或高档有机颜料(HPOP, High Performance Organic Pigments, 或 HGP, High Grade Pigments)

1.3 有机颜料工业的技术特点

有机颜料在着色介质中是以不溶性的微细粒子状态对物质着色, 且具有符合要求的各种应用特性的

有色化合物。与无机有色化合物相比，其色谱品种以及商品专用剂型品种多，颜色鲜艳，着色强度高，而且高档有机颜料具有优良耐久性、无毒或毒性低的特点。广泛应用于工业涂料、印刷油墨、树脂塑料着色以及织物用涂料印花等领域。

1.3.1 有机颜料物理形态特性

有机颜料不溶于应用介质，以其特定表面特性的微细颗粒使物质着色，其微细颗粒可有不同的物理形态，例如：易分散性粉末、挤水转相色膏、水性或溶剂分散体、颜料制备物(如树脂色母粒、色片剂型)等。

各种有机颜料的剂型或物理形态，如表 1-1 所示。

表 1-1 有机颜料的剂型或物理形态

物 理 形 态	特 性
粉末(PD, Powder)	
干燥粉末	通用型着色剂，用于印墨着色
质地松软易分散粉末	通用型着色剂，用于塑料树脂着色
颗粒状(GR, Granule)	通用型着色剂，易计量，少粉尘
滤饼(PC, Presscake)	用于水性涂料与涂料印花浆或制备挤水转相基墨
挤水转相色膏(FC, Flush Color)	适用于胶版印刷油墨
色片剂型(CH, Chip or Flake)	适用于树脂着色与制备溶剂印墨
色母粒(MB, Master-batch)	适用于树脂着色
混入型(Stir-in Pigment)	适用于水性建筑装饰涂料与涂料印花浆
颜料-树脂粉制备物(Preparation)	适用于树脂着色与制备溶剂印墨
液体分散体(LD, Liquid Dispersion)	用于喷绘印墨
水性分散体(Water Dispersion)	适用于水性涂料与涂料印花浆

颜料粒子大小与形状、粒径分布及颜料粒子表面极性，对颜料的应用性能起到重要作用。诸如：光学特性(颜色 $\lambda_{\max}$ 、着色强度、透明度、遮盖力、光泽度、鲜艳度)，耐久性能(耐光牢度、耐气候牢度、耐溶剂性能、耐热稳定性、耐迁移性能、抗乳化性能)，分散性能(易分散性能、分散体稳定性)，流变性能等。

改变颜料的聚集体大小，不同粒径大小颜料的分布百分率途径：控制反应条件 pH 值、温度、搅拌效果、保温时间、添加助剂与分散剂、干燥温度与时间、粉碎工艺等。

以 C. I. 颜料黄 139(Paliole Yellow, BASF)为例：粒径加大时，如从粒径 150nm 增至粒径 340nm，则色相角(H°)降低，其红光增强。

粉末状态的有机颜料产物，可因合成条件与后处理方法不同，使颜料显示不同的晶体特性，即给出不同的晶型(如：铜酞菁颜料有 α -CuPc 晶型， β -CuPc 晶型， γ -CuPc 晶型， ε -CuPc 晶型等)以及不同结晶度的颜料产品，使最终颜料产品显示不同色光、着色强度与不同的耐溶剂性能。

粉末状态的颜料粒子表面极性高低，关系到颜料与不同极性应用介质的易分散性能与分散体的分散稳定性；通常采用具有特定取代基的化学结构颜料，或对其实施表面改性处理调整颜料粒子表面极性，以获得与应用介质之间具有良好的匹配性能。

颜料水性滤饼，可以用特定树脂连结料，在助剂存在下进行挤水转相，制备出的油性挤水转相色膏剂型，使其具有高的着色强度与透明度，尤其适用于印刷油墨着色。对水性滤饼亦可与水在助剂存在下研磨分散，制备水性涂料印花色浆。

1.3.2 有机颜料化学结构特性

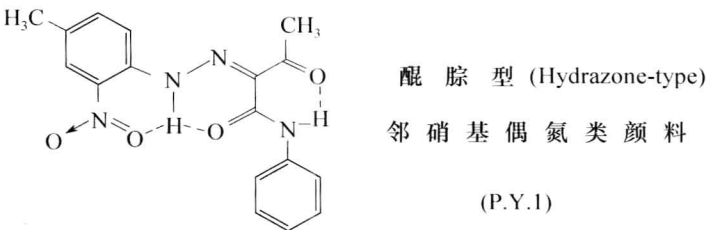
有机颜料的许多应用性能与分子化学结构有关，其分子化学结构直接决定有机颜料作为着色剂的多种重要应用性能与颜色特性，有机颜料的化学结构、特定取代基的存在对其应用性能起决定性作用。

从不同方面调整与改变化学结构，可以从简单结构发展到比较复杂的颜料化学结构。例如：采用含

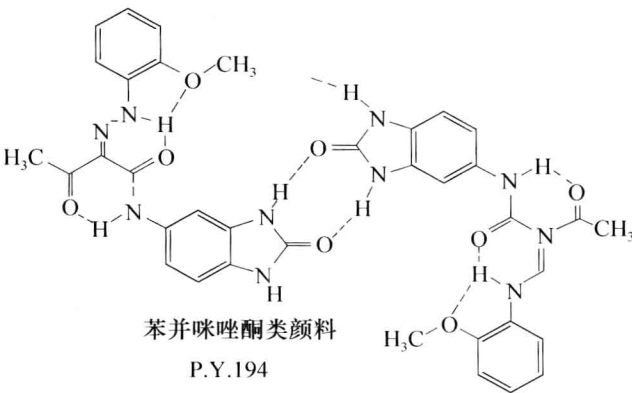
有 N、O、S 杂原子，并可以形成分子间氢键的杂环发色体系、增加颜料分子结构对称性与平面性等途径，以获得预期的效果。

有机颜料耐热稳定性与耐溶剂性能与分子化学结构的极性高低有关，实验证实，有机颜料分子中引入极性取代基，如： $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ ，以及转化为不溶性色淀颜料的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等取代基，不仅可调整颜料的色调，而且还可明显改变或提高颜料粒子的表面极性；改进有机颜料耐光牢度、耐溶剂性能、耐热稳定性与耐迁移性能；调整与着色介质的相容性。

分子中偶氮基邻位硝基($-\text{NO}_2$)的存在，可以形成醌腙型分子内氢键，有助于耐光、耐气候牢度与耐热稳定性的改进。例如：C. I. 颜料黄 1 (Irgalite Yellow GN) 形成分子内氢键，导致该颜料具有更高的熔点 (m. p. 256°C)、良好耐热稳定性。其分子内氢键化学结构如下式：

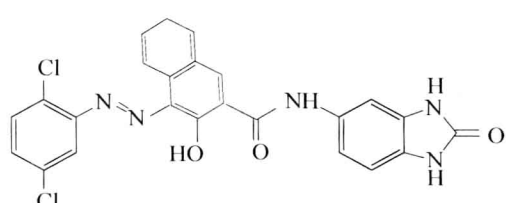


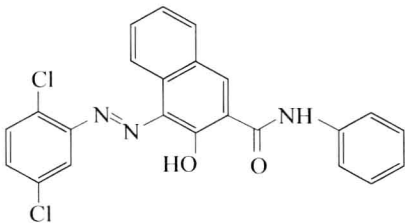
分子中含有杂环的高档有机颜料，苯并咪唑酮偶氮类颜料 (C. I. 颜料黄 151，颜料黄 154，颜料黄 180，颜料黄 194 等)，颜料分子中亚氨基($>\text{NH}$)与羰基($>\text{CO}$)的存在，证实了分子间氢键的存在，赋予颜料优异的耐光、耐气候牢度、耐热稳定性、耐迁移性与耐溶剂性能，属于高档有机颜料品种，尤其适用于塑料与涂料着色。



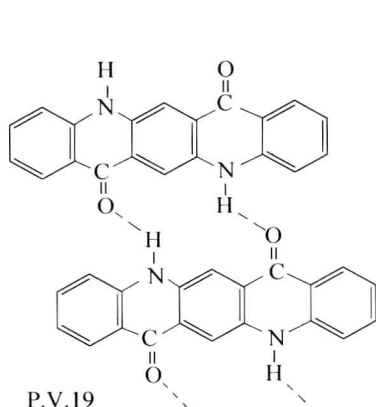
含有杂环苯并咪唑酮基团 (Benzimidazolone) 的偶氮颜料，均存在分子间氢键；从 C. I. 颜料棕 25 与化学结构相似的 C. I. 颜料红 2 的主要应用性能对比，可明显地发现杂环苯并咪唑酮基的导入所显示的作用，其耐光牢度达 7~8 级，耐热稳定性比颜料红 2 提高了 100°C ，如表 1-2 所示。

表 1-2 苯并咪唑酮与色酚类颜料牢度性能比较 (P. Br. 25; P. R. 2)

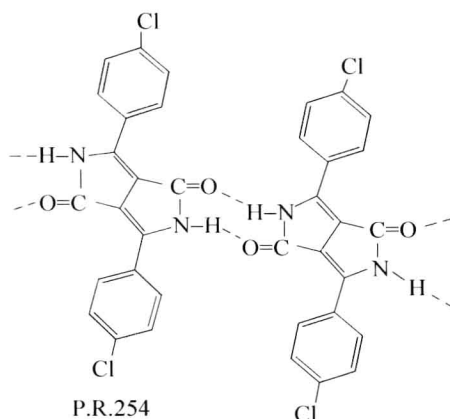
C. I. 名称与商品名称		P. Br. 25 PV Fast Brown HFR01	
色相角/度(1/3 SD)	43.5		
密度/(g/cm^3)	1.51		
比表面积/(m^2/g)	90		
平均粒径/nm	65		
耐光牢度/级 1/3 SD (print)	7		
Full shade	8 (PVC)		
耐热稳定性/ $^\circ\text{C}$	240		
耐渗色性能/级 ($100^\circ\text{C}/15\text{h}$)	4~5 (PVC)		

C. I. 名称与商品名称	P. R. 2 Permanent Red FRR	
色相角/度(1/3 SD)	21.4	
密度/(g/cm ³)	1.45	
比表面积/(m ² /g)	33	
平均粒径/nm	160	
耐光牢度/级 1/3 SD(print)	4~5	
Full shade	6(print)	
耐热稳定性/℃	< 140	
耐渗色性能/级(100℃/15h)	—	

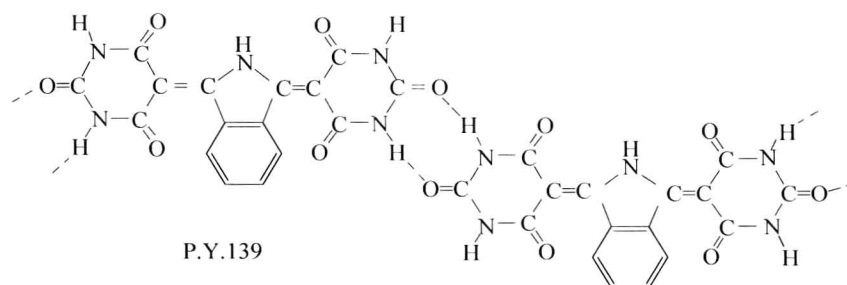
异吲哚啉类颜料(如 C. I. 颜料黄 139)、喹吡啶酮类颜料(如 C. I. 颜料紫 19, C. I. 颜料红 122)及近年投放市场的 1, 4-二酮吡咯并吡咯类(DPP 类如 C. I. 颜料红 254、颜料红 255 等)颜料, 亚氨基与羰基的存在, 均可以形成分子间氢键, 显示优异的耐热与耐光, 耐气候牢度。



喹吡啶酮类(QA)颜料



吡咯并吡咯二酮(DPP)类颜料



异吲哚啉类颜料

具有形成分子间氢键的特性的有机颜料, 不仅具有高的着色强度, 而且显示优异的耐热稳定性、耐溶剂性能与耐久性(耐光、耐气候牢度)。

近年专利中报道了某些其他新化学结构类型有机颜料, 如: 喹啉二酮(Quinoxalinedione)类颜料(C. I. 颜料黄 213), “噻嗪-靛蓝”(THI, Tiazine-Indigo)类颜料, “苯并咪唑酮-二噻嗪”(Benzimidazolone-dioxazine)类颜料, 后一类型颜料典型的代表品种: C. I. 颜料蓝 80, 同样具有形成分子间氢键的特性, 不仅具有高的着色强度, 而且显示高的耐热稳定性、耐溶剂性能与耐久性(耐光、耐气候牢度), 预期即将成为具有优异应用性能的高档商品有机颜料。

的晶型特性，并直接影响到颜料的应用性能，如色光、着色强度、对溶剂及热的稳定性等，不同晶型的相对稳定性以及相互转变，均要从外界获取能量，使其从热力学不稳定型转变为热力学稳定型。转变过程如图 1-1 所示。

排列无规则的或无定形的产物，可以通过迅速地降低在介质中的溶解度使沉淀析出的方法而获得。而无定形的产物又可以通过在适当的溶剂中加热、结晶的方法，转变为比较有规则排列的结晶度良好的产物。亚稳态产物可以认为是结晶程度介于上述两种晶体之间的产物，它也可以通过加热、研磨及溶剂处理而转变为稳定的晶型。

可见，要实现晶体结构的改变，重要的外界因素是向体系输送能量。工业上最常用的方法是以特定溶剂处理，或在水介质中加热，或在助磨剂存在下机械研磨等。

铜酞菁类颜料属于典型的同质异晶化合物，基于晶格结构的不同，具有多种晶型，如： α -晶型(C. I. 颜料蓝 15，颜料蓝 15:1，颜料蓝 15:2)， β -晶型(C. I. 颜料蓝 15:3，颜料蓝 15:4)， γ -晶型， ε -晶型(C. I. 颜料蓝 15:6)， δ -晶型五种晶型的铜酞菁。从应用的观点看，各种纯的不同晶型产物显示出不同的特性，如不同的色调与着色强度， α -晶型铜酞菁分散在连结料中显示红光蓝色， β -晶型则给出明显的绿光蓝色， γ -晶型， δ -晶型铜酞菁的色调介于 α -晶型 β -晶型二者之间，其中 ε -晶型则给出最强的红光蓝色调；且具有优良的稳定性，它不仅在色光上与其他晶型相区别，而且还给出特定的 X 射线粉末衍射图谱(XDR)。其主要晶型铜酞菁的 X 射线衍射曲线，如图 1-2 所示。

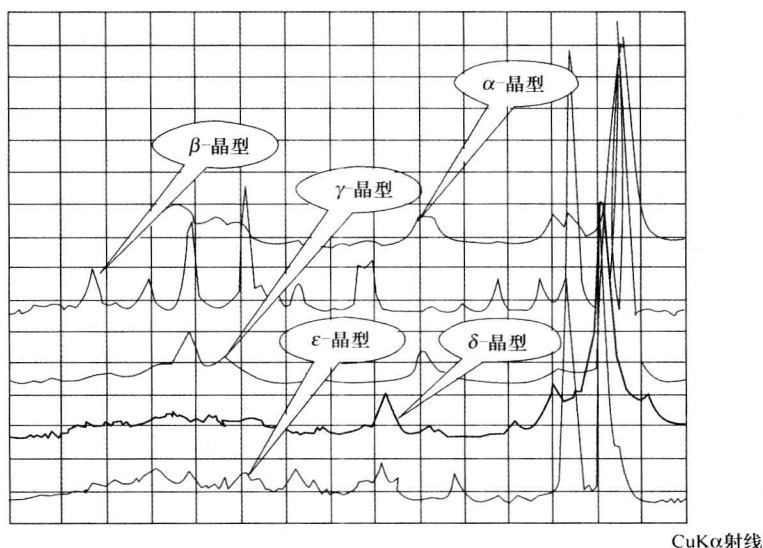


图 1-2 铜酞菁主要晶型的 X 射线衍射曲线

确认多晶体经典的方法是通过 X 射线粉末衍射图谱来表征。计算出的不同衍射角(2θ)相应的晶面间距(d)和相关的波峰衍射强度，可用来鉴定颜料晶体的特定结构。双组分或多组分混合物的固体溶液是另外一种情况。是由其中之一的固体组分(客体)向另一固体组分(主体)的晶格中扩散的过程。这种固体溶液的 X 射线粉末衍射谱与单独主体组分的 X 射线粉末衍射图谱相比，可能相同或非常相似。其产物称之为混晶(Mixed Crystal)。

X 射线衍射分析，其主要作用如下：

① 定性鉴定颜料的晶型类别，通过与已知的晶型衍射数据或曲线相互对照，确定试样的晶型。如： α -晶型， β -晶型， γ -晶型， π -晶型等。

② 测定有机颜料不同晶型的相对含量或晶型的组成，依据选定不同晶型的特征衍射峰，测定各自的相对强度，通过工作曲线可计算出各自晶型的相对含量。

③ 分析试样中其他组分的存在，如改性剂、添加剂及稀释剂等。

常用的分析仪器如：日本理学(Rigaku, Japan) X 射线衍射仪 D/max2400(X-ray diffractometer D/max2400)；Geigerflex CN 2308 X 射线衍射仪；理学电机 3013 型 X 射线荧光衍射仪等；日本理学(Rigaku

Co., Ltd.) X 射线衍射仪(RINT 1000 X-ray Diffractometer)。

1.3.4 有机颜料制备工艺特性

基于合成的粗品有机颜料均为水不溶性产物，故有机颜料合成过程中应注重如下环节：凡是在合成工艺过程中不溶于水中的其他非目的化合物，又难以通过水洗除去，则所选用的中间体原料纯度应符合特定要求，不含有害的异构体；而且应将溶解的物料通过过滤，防止机械杂质的混入。为获得内在质量符合应用要求的最终商品，必须对其颜料生产的全过程进行综合监控，主要包括如下内容：

(1) 原材料中间体的内在质量

有机中间体作为基础原材料或半成品，广泛地用于各种精细化学品，染料、有机颜料、农药、助剂等生产中，鉴于对有机颜料最终产品的应用性能不断提高以及洁净生产技术或环保绿色工艺要求，对合成有机颜料中间体的外观、内在质量、生产工艺技术以及三废治理，必须不断地改进和完善。应用高质量的有机原料中间体，可以生产出具有不同的特殊性能、符合不同要求的最终产品。有机颜料专用中间体产品的主要特性和要求，包括如下两方面。

① 物理化学特性：产品外观颜色为产品的第一印象，颜色要浅、纯度要高；产品形态：粉末状、颗粒状以及膏状物产品；产品可溶性：在酸性、碱性介质中的溶解性；产品熔点及沸点；产品含水量；产品的灰分含量；产品中的机械杂质或硬性物等。

② 中间体产品的内在质量与监控：基于有机颜料是既不溶于水，也不溶于一般有机溶剂的有色化合物。因此，凡是在制备颜料反应过程中，加入的原材料中所含的不溶解的杂质，最终都将保留在产品当中，明显影响到有机颜料的各种应用性能。

影响中间体产品外观主要因素包括如下几方面：机械杂质；副反应产物与异构体化合物；焦化产物或者是氧化副产物，可导致中间体产品自身外观颜色深、暗，呈灰色，或者棕色或者褐色。合成的颜料着色强度低、颜色暗、鲜艳度低、透明度差。

影响中间体产品物理形态或颗粒状态包括如下因素：反应产物的析出方法以及析出速度；产物析出时介质的酸、碱性，pH 值；析出过程的温度，保温时间等；产品的粉尘性与颗粒大小有关，添加防尘剂可以降低产品粉尘。

熔点主要是作为化合物的单一性或纯度高低的表征之一，混合物熔点低于组成物的单独熔点。熔点大小表示化合物的纯度及其单一性。若实测的熔点与文献值一致，说明产物的纯度及化学结构的一致性。

对于中间体产品中的副产物，异构体的含量，未生成中间体的原料含量，可溶性杂质含量，产品中的酸不溶物及碱不溶物，重金属(如 Fe, Ca, Mg)含量等必须严格控制；如果在芳胺中间体原料中存在铁离子，导致产品外观呈灰色或褐色(铁离子的存在可以形成氢氧化亚铁及氢氧化铁)。铁离子主要来源于硝基化合物还原反应的还原剂铁粉或铁质设备管道等，铁离子可用 EDTA 络合剂处理除去或采用催化加氢还原反应工艺，如采用钯/炭(Pd/C)、铂/炭(Pt/C)、雷尼镍(Reany Ni)等催化剂；甲醛与水合肼还原工艺等制备芳胺衍生物。

副产物异构体含量的多少，直接影响中间体的使用性能，尤其是最终产品颜料着色强度、颜色纯度与鲜艳度。因此对于合成颜料的中间体，在酸性及碱性水溶液中不溶性杂质的控制具有重要的意义，碱性芳胺衍生物中如果存在酸中难以溶解的其他杂质，可采用酸溶解粗品，过滤除去杂质，滤液中和、析出的方法进行提纯；也可用有机溶剂进行重结晶。中间体中如果存在碱性水溶液中不溶解杂质，例如芳香羧酸、酚类及磺酸衍生物，含有活泼亚甲基化合物(如：乙酰基乙酰芳胺及苯基甲基吡啶酮衍生物)，将直接影响在碱性介质中的溶解度，可以通过在碱性水溶液中溶解、过滤，除去不溶解的杂质，以酸析的方法进行提纯。

对某些中间体原料必要时可以采用有机溶剂，进行溶解、活性炭脱色、冷却结晶，以除去杂质。为确保有机颜料专用中间体的质量，可以采用薄层色谱(Thin Layer Chromatography)分析方法，确定符合要求的质量标准。

此法特别适用于中间体原料的质量控制：选择标准试样及有效的展开剂(Mobile Phase，流动相)；对于重氮组分及偶合组分，例如：3, 3'-二氯联苯胺(DCB)；2, 2', 5, 5'-四氯二氯联苯胺(TCB)；吐氏

酸(Tobias Acid); 2, 4, 5 - 三氯苯胺; 色酚 AS - IRG; 色酚 AS - PH 等中间体原料的质量评价制。

(2) 颜料合成工艺的控制

如上所述, 有机颜料产品以颗粒或晶体聚集体分散在被着色物体中, 颜料的粒径大小、形状与分布、表面物理特性、晶格结构或晶型等将影响到许多应用性能, 如着色强度、色光、易分散性与分散体系的稳定性、流变性、耐热稳定性、耐迁移性、耐溶剂性与耐光、耐气候牢度等。因此, 在颜料生产过程中必须严格控制各种影响因素, 以使生成的颜料粒子大小与分布符合预期的要求。

颜料合成反应过程应对重要影响因素, 如: 反应温度、介质 pH 值、反应时间、搅拌效果等严格控制, 获得预期的产物物理形态, 同时, 为改进产品应用性能在反应过程中需添加助剂、表面改性剂或颜料分散剂。

合成的颜料悬浮体通过压滤、水洗, 分离出颜料滤饼, 其含固量 15% ~ 40%, 滤饼的含固量取决于采用不同结构的压滤设备(如膜压式板框压滤机)特性, 其水洗效率将影响颜料中无机盐的含量或电导率。

颜料水性滤饼通过干燥、粉碎与拼混制备出最终产品, 其干燥方式(如箱式、旋转闪蒸、链条式、气流干燥等)与干燥温度、时间, 将影响颜料粒子聚集作用, 即影响颜料的着色强度、色光、透明度与鲜艳度。

颜料水性滤饼, 亦可在助剂存在下与树脂连结料捏合实施挤水转相处理, 制备高着色强度、透明型基墨, 最终用于胶版印墨。

颜料粉末与不同类型树脂在高剪切力作用下混合, 制备适用于塑料着色的易分散性不同的色母粒剂型; 或与水性丙烯酸树脂混合, 制成水性混入型(Stir in Pigments)涂料着色的有机颜料剂型。

值得指出的是近年来为提高颜料产品的应用性能, 满足不同应用部门的需求, 必须在合成过程中或在合成后进行颜料的表面改性处理。其中除了添加有效的表面活性剂或改性剂外, 固态溶液(Solid Solution)技术已从早期的仅用于喹吡啶酮类颜料, 发展到用于新型结构的吡咯并吡咯二酮类(DPP)颜料, 尤其是采用混合偶合(Mexing Coupling)技术合成各种偶氮颜料, 不仅可以使最终产品具有更优良的透明度、高的着色强度与高的耐光牢度, 而且可以扩大色谱范围, 调整产品的色光, 满足用户的需求。

(3) 颜料的后处理与商品剂型化

为使最终产品颜料具有满意的应用性能, 或转变为特定的晶型, 几乎所有的颜料在不同程度上需要实施颜料化处理, 或称表面改性处理(Surface Modification Treatment)或商品化加工。依据颜料分子的化学结构类型及应用介质的特性(水性、有机溶剂或油性), 可采用各种不同的颜料化方法(Pigmentation)。颜料化处理旨在颜料粒子表面上沉积或包覆单分子或多分子层的物质, 包括表面活性剂、改性剂、颜料自身的衍生物等, 以改变粒子的表面极性(增加或降低表面极性), 使其与使用介质具有更好匹配或相容性质。

不同的表面处理方法可归纳为下述几种类型:

- ① 表面活性剂(阴离子、阳离子、两性及非离子型)改性处理;
- ② 有机颜料衍生物(有色或无色)表面改性方法;
- ③ 固态溶液技术及偶氮颜料的混合偶合技术;
- ④ 有机溶剂及有机胺、有机酸改性处理;
- ⑤ 研磨、捏合及酸溶、酸胀处理;
- ⑥ 高分子化合物包膜与超分散剂(Superdispersant)处理方法;
- ⑦ 无机化合物与有机金属化合物改性处理技术;
- ⑧ 其他处理技术(激光照射, 低温等离子体溅射; 表面磺化技术, 超临界液体处理技术等)。

选择效果明显的处理剂, 在适当的步骤或阶段, 添加最佳的用量, 完成颜料化处理, 处理的颜料可以制备出不同的物理形态, 如易分散的粉末, 用于印墨的挤水转相色膏(Flushed Color), 用于塑料着色的色母粒, 溶剂印墨用的色片剂型(Chip), 用于织物印染的水性分散体等。

以 C. I. 颜料红 112 为例, 仅德国巴斯夫(BASF)公司及原赫斯特(HOE)公司的商品牌号, 分别有 9 种及 12 种之多, 并注明其应用特性, 如表 1-3 所示。

表 1-3 BASF 公司及原 HOE 公司的 C. I. 颜料红 112 商品化产品

商品名称	生产公司	物理形态	应用特性
Basoflex Red 3855	BASF	液体分散体	水性柔版油墨着色用
Encelac Red 3855	BASF	色片剂型	酯溶性硝化纤维素涂料与油墨用
Fastusol P Red 46L	BASF	膏状体	用于纸张着色剂
Luconyl Red 3855	BASF	膏状体	涂料着色, 非离子型表面活性剂制备物
Pigmosol Red 3855	BASF	粉末剂型	水性制备物, 用于织物印花
Sico Fast Red D 3855	BASF	粉末剂型	中等良好牢度性能, 用于各种油墨
Sico Fast Red L 3855	BASF	粉末剂型	具有优良的耐光牢度, 涂料用经济型
Sico Fast Red S 3855	BASF	粉末剂型	适用于各种应用领域
Sicoflush Red 3855	BASF	液体分散体	适用于溶剂型醇酸涂料着色
Colanyl Red FGR 100	HOE	液体分散体	主要用于乳胶漆着色
Colanyl Red FGR 130	HOE	液体分散体	主要用于乳胶漆着色
Colanyl Red FGR 200	HOE	液体分散体	主要用于乳胶漆着色
Flexonyl Red A - FGR	HOE	液体分散体	适用于水/醇型柔版油墨着色
Flexonyl Red FGR - LA	HOE	液体分散体	用于包装薄膜油墨及纸张着色
Hostatint Red FGR	HOE	液体分散体	用于装饰涂料着色
Novofil Red A - R	HOE	液体分散体	适用于粘胶纤维的着色
Novofil Red R 30	HOE	液体分散体	适用于粘胶纤维的着色
Permanent Red FGR	HOE	粉末剂型	用于涂料着色
Permanent Red FGR 02	HOE	粉末剂型	用于涂料着色
Permanent Red FGR 03	HOE	粉末剂型	用于油墨着色
Permanent Red FGR 70	HOE	粉末剂型	非透明型, 用于涂料着色

(4) 反应设备与分析检测

为制备出高质量的商品颜料, 不仅要求使用合格的中间体原料, 选用合理的工艺路线, 严格控制反应条件, 还必须采用高效的反应设备(包括反应釜、加热与冷却系统、搅拌系统等)。

为使产品质量稳定, 扩大批次的产量, 如偶氮颜料采用大容量的偶合反应釜($30 \sim 40\text{m}^3$); 应用精确的电子计量设备, 电子显示酸度计与温度指示计; 过滤采用具有水洗时间短、生产能力大、滤饼含固量高等特点的设备, 如高效聚烯烃材质的隔膜滤板压滤机; 干燥在原有的热风箱式干燥器的基础上, 相继采用热风气流、旋转闪蒸以及链条式、转盘式干燥设备; 采用配套的自动块状颜料干料混合, 通过高效双锤粉碎机进行粉碎、包装系统。

在有机颜料研发成品检验过程中, 逐渐采用具有不同功能的分析检测仪器, 完成对反应终点的鉴别及产品内在质量的评价。

例如: 高效液体色谱仪(HPLC), 气相色谱仪(GC), 红外光谱仪(I.R.), 质谱仪(MS), 元素分析仪, 薄板色层分析仪(TLC), 珠磨仪, 红魔鬼(Red Devil)震荡仪, 黏度计, 流变性测定仪, 接触角测定仪, X射线粉末衍射仪(XRD), 光学与透射电子显微镜(TEM), 离心转盘粒径测定仪与激光粒径测定仪(Laser Particle Size Analyzer), 热重分析(TGA)与差热分析仪(DTA; DSC), 树脂压片成膜机及颜色测量仪或测色仪等; 无疑对新产品开发及技术改造等具有十分重要的作用。

1.3.5 有机颜料应用特性

有机颜料的应用特性可概括两方面: 一是应用领域广泛, 二是应用介质复杂。有机颜料作为着色剂的应用范围要比有机染料更为广泛, 主要包括: 不同类型的印刷油墨、各种金属表面涂层的涂料, 树脂

塑料着色以及作为功能性着色剂应用等。由于应用介质的差别，如极性水介质、不同极性的有机溶剂介质以及非极性的树脂塑料着色，因此要求有机颜料具有不同的应用特性。

为符合不同着色介质的特定要求，有机颜料在合成、后处理过程中大多数品种，尤其是高档有机颜料，均要实施颜料表面处理、颜料化或商品化处理。其目的是调整颜料粒径大小与分布、粒子表面极性，以获得具有不同应用性能的专用剂型，如：用于胶印墨、溶剂印墨、水基印墨的颜料品种，应具有易分散性、流动性优良，高透明度、高光泽度与高着色强度等；用于塑料着色的颜料品种要求颜色鲜艳、着色强度高、耐热稳定性、耐迁移性能优异等；用于工业涂料(溶剂型/水性涂料)有机颜料品种，要具有高的耐久性耐气候牢度、高遮盖力或透明型的颜料专用剂型。

为达到上述目标，在有机颜料生产与商品化加工过程中，必须采用相应的分析检测设备，控制与评价有机颜料表面改性处理效果，如：测定粒径大小与分布、粒子表面极性、流动性、易分散性、颜料的色光、着色强度、分散体稳定性以及耐气候牢度与耐热稳定性等。

综上所述，基于有机颜料结构及物理形态特性，可以认为，与其说有机颜料涉及有机合成化学，更确切地说是更多涉及有机有色化合物的物理化学。

1.4 有机颜料工业的关键或核心技术

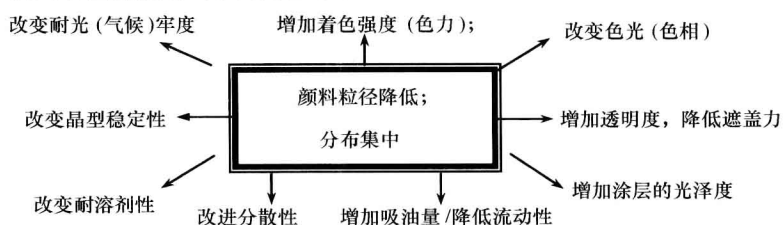
有必要强调有机颜料合成与后处理过程中的“核心技术”(Core technology)概念，不论哪一类化学结构颜料在分子结构(Structure, 简称 S)确定的条件下，均涉及调整、改变与控制有机颜料粒径大小(Particle Size, 简称 P)、粒径分布(Particle Distribution, 简称 P)及粒子表面极性(Polarity of Surface, 简称 P)，进而达到改进与提高有机颜料的多种应用性能。大量试验结果及综合文献资料表明，颜料粒径大小、粒径分布及粒子表面极性，直接影响到有机颜料的应用性能，提出所谓 S & PPP 概念。

分子化学结构：不论偶氮类、色淀类、酞菁类、稠环酮类、杂环类颜料，通过改变取代基个数与极性、相对分子质量、分子对称性与平面性、共扼链长度等，均影响颜料的颜色、鲜艳度、着色强度、耐光牢度、耐气候牢度、耐溶剂性能、耐迁移性能、耐热稳定性等。

粒子大小与形状：颜料的聚集体大小，结合方式(点、线、面等)，粒子的形状(球状、针状、片状及无规则形状等)，在相当大的程度上影响颜料如下应用性能：

- ① 着色强度或着色力(Tintorial Strength)；
- ② 色光或色相(Hue, Shade)；
- ③ 光泽度(Gloss)及表面铜光现象；
- ④ 遮盖力与透明度(Hiding Power, Transparency)；
- ⑤ 流动性、流变性(Flow, Rheology)及吸油量；
- ⑥ 耐光与耐气候牢度(Lightfastness, Weatherfastness)；
- ⑦ 耐迁移性与耐溶剂性能(Solvent and Migration Fastness)；
- ⑧ 分散性能(Dispersibility)；
- ⑨ 晶型及稳定性(Crystal Form and Stability)；

粒径分布：不同粒径大小颜料的分布百分率，影响光泽度、着色强度、耐溶剂性能、耐气候牢度。有机颜料粒径与分布对应用性能的影响示意图如下：



改变颜料的聚集体大小、不同粒径大小颜料的分布百分率途径：控制反应条件 pH 值、温度、搅拌效果、保温时间、添加助剂与分散剂、干燥温度与时间、粉碎工艺等。

粒子表面极性：有机颜料粒子表面极性的高低，影响与着色介质的相容性、分散稳定性、流动性、