

染料
丛书

还原染料

HUANYUAN RANLIAO

赵维绳 陈 彬 汪维凤 编著



化学工业出版社

DF41/05

染料丛书

还原染料

赵维绳 陈 彬 汪维凤 编著

化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

内 容 提 要

本书共分十章,作者试引用近代化学领域的成就,简述了染料颜色与化学分子结构的关系,使读者对了解还原染料一些特点能有所帮助。本书用较大篇幅介绍了一些关键中间体及还原染料品种的合成工艺,并补充了这类染料近期科技进步成就,针对还原染料应用特征,书中在商品加工和应用技术方面也做了必要介绍,对其影响印染质量的诸多因素进行了探讨,作者还介绍了还原染料的发展概况。本书最后展示了还原染料在其他方面的应用前景。

在附录中,作者提供近 200 个还原染料品种的化学结构和制造文献等有关资料。

本书由化工部沈阳化工研究院赵维强及陈彬、汪维凤编写。

染 料 丛 书

还 原 染 料

赵维绳 陈 彬 汪维凤 编著

责任编辑:江 莹

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号)

百善印刷厂印刷

百善印刷厂装订

新华书店北京发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 18.375 字数 519.3 千字

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数 2100

ISBN 7-5025-1200-4/TQ·693

定价: 24 元

目 录

第一章 概论	1
第一节 引言	1
第二节 发展简史	1
第三节 还原染料的分类及其特征	3
一、蒽醌还原染料	3
二、蒽酮还原染料	5
三、靛类还原染料	7
四、其它类还原染料	8
五、可溶性还原染料	10
第四节 发展动向	11
一、伪装用	12
二、太阳能存材	12
三、用于金属表面着色	13
参考文献	13
第二章 颜色与化学结构	14
第一节 光与色	14
一、光的本性	14
二、光和颜色的关系	16
第二节 颜色的一些理论	18
一、颜色与结构理论的发展	18
二、发色团理论	18
三、醌构理论	19
四、近代颜色理论	21
第三节 还原染料的颜色理论	27
一、蒽醌类的颜色理论	27
二、靛类的颜色理论	28
三、苯环增加和稠环化对颜色的影响	30
四、醌羰基对颜色的影响	32
五、取代基对颜色的影响	34
六、空间障碍对颜色的影响	36
七、介质对颜色的影响	37
参考文献	39

第三章 主要中间体	40
第一节 蒽醌	40
一、蒽醌物化性质	40
二、蒽醌的合成	41
三、氧化法制蒽醌	43
四、合成法制蒽醌	46
第二节 蒽醌磺酸	52
一、蒽醌磺酸在制造还原染料过程中的应用	52
二、蒽醌磺化反应的特点	53
三、制备蒽醌磺酸方法及其发展	54
四、蒽醌磺酸的分离	56
第三节 氯代蒽醌	57
一、置换法	57
二、直接氯化法	59
三、傅-克反应法	61
第四节 硝基蒽醌	63
一、蒽醌硝化的一般情况	63
二、合成 1-硝基蒽醌路线的开发	64
三、重要硝基蒽醌衍生物的制法	65
第五节 氨基蒽醌	66
一、氨基蒽醌及其衍生物	66
二、1-氨基蒽醌	68
三、2-氨基蒽醌	72
四、二氨基蒽醌	73
五、其它氨基蒽醌衍生物	74
第六节 羟基蒽醌	78
一、由蒽醌磺酸制备羟基蒽醌	78
二、由硝基水解制羟基蒽醌	80
三、由傅-克反应制备羟基蒽醌	80
第七节 烷基蒽醌	82
一、烷基衍生物	82
二、2-甲基蒽醌	83
第八节 苯绕蒽醌	84
一、两个不同的反应过程	84
二、苯绕蒽醌及其衍生物的制备	86

三、苯绕蒽酮的近期发展	88
参考文献	89
第四章 蒽醌还原染料	93
第一节 酰胺系和亚胺系	93
一、合成与品种	95
二、重要品种生产工艺	110
三、探索与发展	113
第二节 吡唑系	121
一、合成与品种	122
二、重要品种生产工艺	132
三、探索与发展	136
第三节 三嗪系	143
一、合成与品种	144
二、探索与发展	147
第四节 噁唑系	154
一、合成	154
二、品种与探索	155
第五节 噻唑系	159
一、合成	160
二、品种与探索	161
第六节 咪唑系	166
一、合成	167
二、品种与探索	167
第七节 噁二唑系	169
一、合成	170
二、品种与探索	171
第八节 吡啶酮系	175
一、合成	177
二、品种	179
三、探索与发展	189
第九节 蒽醌硫砷吨酮系	194
一、合成	196
二、品种与发展	196
第十节 蒽醌吡嗪系	200
一、合成与品种	201

第十一节 蓝蒽酮系	203
一、化学结构、组成与性能	204
二、合成	211
三、蓝蒽酮衍生物	213
四、还原蓝 RS 合成	220
参考文献	224
第五章 蒽酮类还原染料	232
第一节 苯嵌蒽酮系	233
一、苯嵌蒽酮衍生物	235
二、二苯并-(<i>a,i</i>)-11, 14- 茚醌衍生物	236
第二节 蒽蒽蒽酮系	237
一、蒽蒽蒽酮	238
二、蒽蒽蒽酮的衍生物	240
第三节 茚蒽酮系	242
一、茚蒽酮	242
二、茚蒽酮的衍生物	245
第四节 紫蒽酮系	247
一、合成	248
二、品种	252
第五节 异紫蒽酮系	268
一、合成	268
二、品种	270
第六节 苯绕蒽酮杂环衍生物	273
一、3- 溴苯绕蒽酮衍生物	273
二、二溴苯绕蒽酮衍生物	278
三、苯绕蒽酮其它衍生物	282
第七节 黄蒽酮系	284
第八节 吡唑蒽酮系	289
第九节 嘧啶蒽酮系	296
一、合成	297
二、品种	299
第十节 吡啶蒽酮系	302
一、3- 氮代苯绕蒽酮衍生物	303
二、2- 羟基-1- 氮代苯绕蒽酮衍生物	304
第十一节 二蒽酮乙烷系	307

参考文献	309
第六章 靛类还原染料	315
第一节 综述	315
一、天然靛蓝	315
二、靛蓝的分子结构	316
三、靛蓝和硫靛类染料中间体	322
四、靛类还原染料分类和合成	329
第二节 靛蓝系 (2,2'-双吲哚及其衍生物)	332
一、靛蓝	332
二、磺化靛蓝	338
三、卤化靛蓝	339
四、其它靛蓝衍生物	341
第三节 靛红玉系 (2,3'-双吲哚及其衍生物)	343
第四节 硫靛系	344
一、硫靛	344
二、硫靛衍生物	345
第五节 靛蓝 - 硫靛系 (2,2'-吲哚硫吲哚及其衍生物)	354
第六节 不对称的靛蓝 - 硫靛系	357
第七节 半靛系	358
参考文献	362
第七章 其它类还原染料	364
第一节 芳胺基苯醌系	364
一、品种与性能	364
第二节 萘四甲酸酐衍生物	367
一、原料	368
二、品种	371
三、发展	373
第三节 萘四甲酸系	375
一、萘四甲酸二酐	376
二、品种	378
第四节 硫化还原系	386
一、二芳胺对醌衍生物	386
二、吲哚吩衍生物	388
第五节 酞菁系	396
参考文献	398

第八章 可溶性还原染料	401
第一节 概述	401
第二节 可溶性还原染料的性能	403
一、溶解度	403
二、亲和力	404
三、显色性	404
四、稳定性	407
五、光敏性	408
第三节 染料合成	409
一、氯磺酸吡啶法	410
二、金属粉吡啶法	411
三、许与夏法	413
四、索莱素法	414
第四节 品种	415
第五节 探索与发展	419
参考文献	423
第九章 还原染料商品加工	425
第一节 商品剂型	425
一、合成染料剂型的演变	425
二、商品的适用性	426
第二节 晶型	428
一、多晶型现象	428
二、晶型转化和差异	429
第三节 加工助剂	430
一、加工助剂的使用	430
二、扩散剂	432
第四节 喷雾干燥	437
一、概述	437
二、喷雾干燥系统	437
三、颗粒剂还原染料的制造	438
参考文献	441
第十章 还原染料的应用	442
第一节 还原染料染色过程	442
一、还原剂与隐色体	442
二、染料隐色体的上染	448

三、隐色体的氧化显色	450
四、皂煮后处理	452
第二节 染色方法	453
一、隐色体染色法	453
二、悬浮体轧染法	456
三、隐色酸轧染法	457
四、熔态金属染色法	458
五、可溶性还原染料染色法	459
第三节 还原及可溶性还原染料印花	464
一、印花概述	464
二、还原染料印花色浆	464
三、蒸化与氧化	466
四、可溶性还原杂料印花	467
第四节 还原染料光敏脆损现象	469
一、光脆现象的发现	469
二、光脆作用机理	470
三、防止光脆现象的途径	472
第五节 军用还原染料	473
一、还原染料在军服上的应用	473
二、还原染料的多色迷彩	474
三、绿色色斑形成示例	475
四、红外伪装还原染料研制	478
第六节 还原有机颜料	483
一、还原有机颜料发展概况	483
二、还原染料与还原有机颜料的关系	484
三、还原有机颜料制备方法	489
四、还原有机颜料应用情况	491
参考文献	492
主要参考书	497
附录	498
附录 1 部分还原染料中间体的物化情况	498
附录 2 还原染料品种一览表	517
附录 3 某些还原染料在特定试剂中的颜色变化	567
附录 4 染料公司缩写名介绍	572
附录 5 缩写字对照	577

第一章 概 论

第一节 引 言

还原染料本身不能直接溶解于水,必须先要在碱性溶液中用还原剂还原后,成为能溶于水的隐色体钠盐,人们利用隐色体钠盐对纤维的亲合力进行染色,因此把这种染料称之为“还原染料”。由于染色常在与空气接触面较小的瓮内进行,所以国外迄今仍称其为瓮染料(Vat Dye)。很显然,还原染料染色工艺较为繁杂,为了使用方便,可以把他用化学处理,制成能在水中溶解的酯化物,这种染料则称为可溶性还原染料。

还原染料现已成为一类品种众多、色谱齐全、色泽鲜艳、牢度优异的高级染料,广泛地用于棉、毛、丝、麻、合纤及其混纺织物、交织物的印染,由于还原染料具有优良的耐晒、耐气候、耐热、耐溶剂、耐洗性能,其中不少品种经过专门加工可制成有机颜料,用于油漆、塑料、橡胶和涂料等方面着色。

还原染料一般生产工艺繁杂,三废污染严重,价格较贵,所以改进还原染料及其中间体的生产工艺是这类染料发展中极为重视的问题。

第二节 发展简史

人类使用的第一个天然还原染料——靛蓝染料,传说始于中国殷周时代,当时是用它来染丝织品。按贾思勰“齐民要术”和宋应星“天工开物”等书记载,中国古时先从蓼蓝植物的茎和叶中提取蓝淀,再在碱液中用发酵法使之还原为可溶于碱液的靛白,靛白由空气中的氧氧化成靛蓝⁽¹⁾。直到19世纪末,各种含靛蓝的植物是获得靛蓝的唯一来源。

1107052

A. Baeyer 与其学生经过了 18 年研究,在 1883 年确定了靛蓝的结构式。1897 年按 K. Heumann 方法在德国首先进行了合成靛蓝的生产,而后 1917 年在美国及 1922 年在法国、1924 年在意大利、1936 年在前苏联相继进行了合成靛蓝生产,把天然靛蓝很快从市场上排挤掉。⁽²⁾

1901 年 R. Bahn 按合成靛蓝的工艺路线,以 2-氨基蒽醌代替苯胺,用乙酰氯酰化得到了 2-乙酰胺基蒽醌,再在苛性钠中熔融,无意中得到一种染棉坚牢度很好的蓝色染料⁽³⁾,这是第一个合成的蒽醌还原染料,定名为阴丹士林(Indanthren),他是由“Ind-”表示靛蓝(Indigo)和“anthren”表示蒽(Anthracene)并合组成,以表示蒽靛蓝之意。这个新染料很快成了商品,名为阴丹士林蓝 RS(RSN),它是一种色泽鲜艳、牢度优异的高级染料,为发展还原染料开辟了新的技术途径。现在染料市场上还一直沿用“士林”这一译音。

在此后 20 年间,先后发明了红、绿、橙、黄、吡叽等色谱的还原染料,其中 1920 年英国(Davis)等人发明的还原艳绿 FFB 最为重要,还原艳绿 FFB 的鲜艳度与孔雀绿相似,而坚牢度可与阴丹士林蓝 RS 相媲美,为还原染料发展增辉添彩。

1921 年开始出现了可溶性还原染料,把还原染料印染工艺加以简化,在改进应用方法上迈出了可喜的一步。

第二次大战前约 15 年左右时间,是德国 IG 公司的全盛时代,在这段时间,还原染料稳步发展,几乎每年都有新结构的品种成为商品,进入市场。第二次大战后, BIOS, FIAT, CIOS 等公开报道了 IG 公司经销的还原染料品种,打破了 IG 公司还原染料一统天下的局面,对世界还原染料发展起到了推动作用。英、美、法、日等国的还原染料生产可以说是第二次大战后才全面发展的,而意大利和印度则更晚一些。一度曾把各国还原染料生产情况视作该国染料工业发展水平的标志。

还原染料品种发展情况可详见附录中 1 应用对象和方法,加工方法和商品形态、发色理论等发展情况,将在以后有关章节加以叙述。

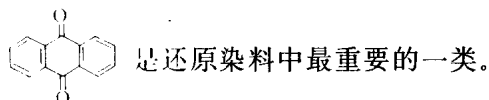
我国的还原染料是建国后开始研究、试制、生产的,目前已有 80 多个品种⁽⁴⁾,生产能力已名列世界前茅。石油化工和合纤的发展,给还原染料在品种、数量、质量等方面的发展提供了良好的前景。

第三节 还原染料的分类及其特征

还原染料按不同目的有不同分类方法,印染工作者根据应用性能来分类,如热浴或冷浴;纤维素用或丝、毛、蛋白质纤维用;脆布或不脆布。染料工作者为便于推测色光、坚牢度等应用性能和组织生产与研究试验,习惯于按化学结构特征分类。本书为叙述方便,按还原染料分子中不同核心基团分为五大类⁽⁵⁾。

一、蒽醌还原染料

蒽醌还原染料即蒽醌衍生物,分子中含有蒽醌核心基团(1-(1))

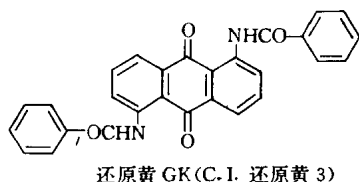


这类染料特点为:①各项坚牢度优良;②色泽较鲜艳、色谱较齐全(有黄、橙、红、棕、蓝等色);③隐色体钠盐对纤维有很高的亲和力;④隐色体钠盐的色泽除少数外,均较未还原的染料颜色深;⑤某些浅色品种对棉纤维有脆损作用。

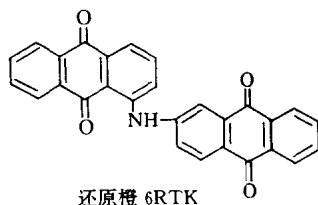
这类染料按其构成又可分为 11 个系列。

1. 酰胺系和亚胺系

酰胺系如

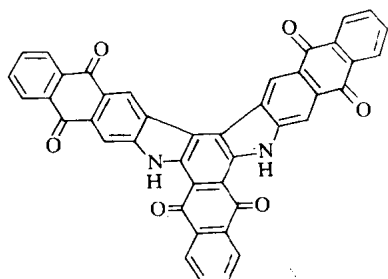


亚胺系如

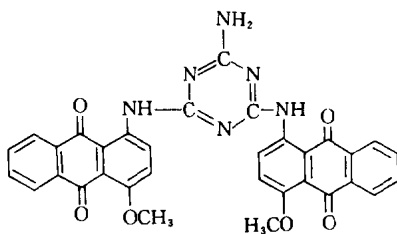


2. 卟唑系

如



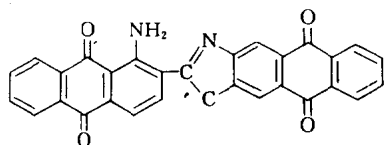
还原棕 BR (C.I. 还原棕 1)



还原红 G (C.I. 还原红 28)

4. 噁唑系

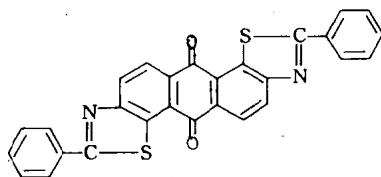
如



还原红 FBB (C.I. 还原红 10)

5. 噻唑系

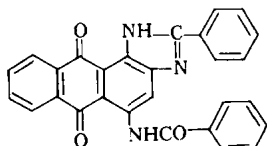
如



还原黄 GC (C.I. 还原黄 2)

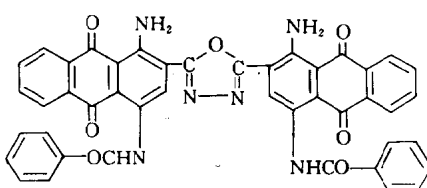
6. 咪唑系

如



还原橙 RRK (C.I. 66800)

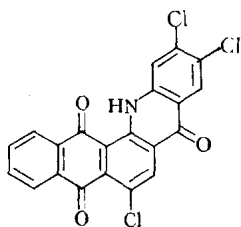
7. 噁二唑系



还原蓝 ER (C.I. 还原蓝 64)

8. 吡啶酮系

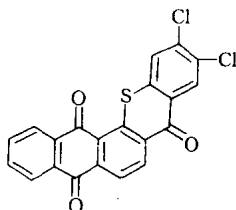
如



还原红紫 RRK (C.I. 还原紫 14)

9. 蒽醌硫咕吨酮系

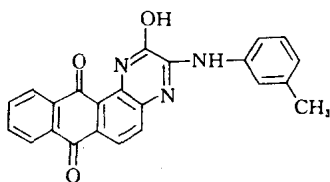
如



还原金橙 GN

10. 蒽酮吡嗪系

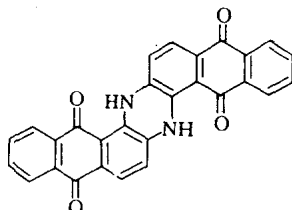
如



还原猩红 RK (C.I. 还原红 40)

11. 蓝蒽酮系

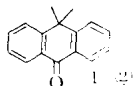
如



还原蓝 RS (C.I. 还原蓝 4)

二、蒽醌还原染料

蒽醌还原染料即蒽醌衍生物, 分子中含有蒽醌核心基团(1-(2))

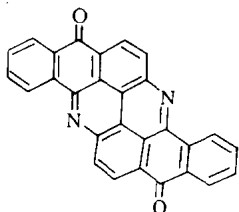


这类染料特征有: ① 色谱齐全, 有黄、橙、红、紫、棕、蓝、绿等色; ② 色泽艳丽, 尤其是绿色和紫色; ③ 有些浅色品种有光脆损现象; ④ 经过引卤处理, 可以提高鲜艳度和上色率; ⑤ 经进一步化学反应, 可得到重要的灰色和黑色; ⑥ 价格较贵。

这类染料, 可分为 9 个系列。

1. 黄蒽酮系

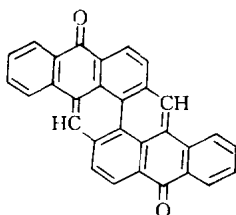
如



还原黄 G (C.I. 还原黄 1)

2. 茋蒽酮系

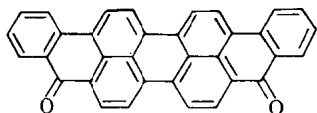
如



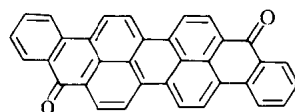
还原金橙 G (C.I. 还原橙 9)

3. 二苯嵌蒽酮系

紫蒽酮, 如



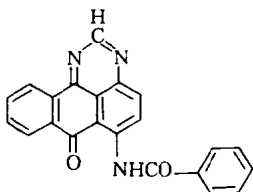
还原深蓝 BO (C.I. 还原蓝 20)



还原紫 R (C.I. 还原紫 10)

4. 1,9-蒽酮嘧啶系

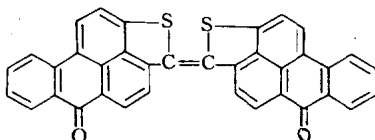
如



还原黄 7GK (C.I. 还原黄 29)

5. 噻吩系

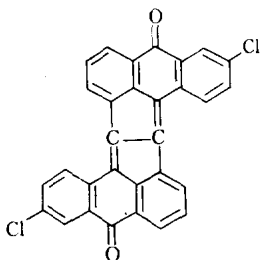
如



还原蓝绿 FFB (C.I. 还原蓝 7)

6. 二蒽酮乙烷系

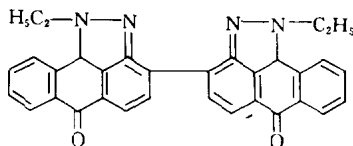
如



还原棕 RR (C.I. 还原棕 45)

7. 嘧唑系

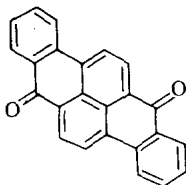
如



还原红玉 R (C.I. 还原红 13)

8. 二苯嵌茚醌系

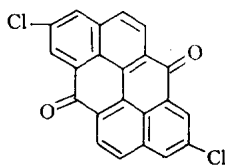
如



还原金黄 GK (C.I. 还原黄 4)

9. 蒽蒽蒽酮系

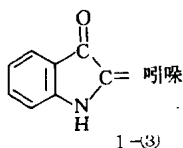
如



还原艳橙 GK (C.I. 还原橙 19)

三、靛类还原染料

其为靛蓝和硫靛的衍生物, 分子中含有吲哚或硫吲哚核心基团
〔1-(3) 或 1-(4)〕



这类染料的特征是: 1. 除摩擦牢度外, 基色牢度较好; 2. 色泽不够鲜艳, 但卤化后色泽较明亮; 3. 隐色体钠盐对纤维素的亲和力较小, 所以不易染得深浓色, 但卤化后可得到改进; 4. 不论染料是什么色泽, 其隐色体钠盐均为无色或浅黄色; 5. 染色后织物如遇高温处