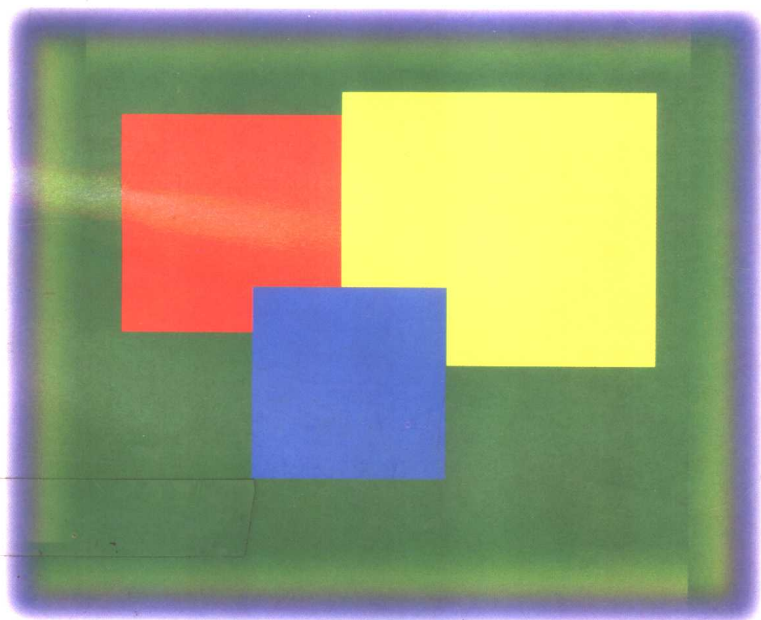


# 有机颜料化学及工艺学

周春隆 穆振义 编著



中国石化出版社

# 有机颜料化学及工艺学

周春隆 穆振义 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书对有机颜料相关中间体的合成、颜料分子结构与应用特性之间的关系做了详尽的介绍；重点论述了有机颜料的物理化学特性、剂型与表面处理、晶型及其转变、粒子与分散体稳定特性等；并介绍了不同色谱重要有机颜料品种的合成工艺。

本书可供从事有机颜料生产及涂料、油墨、塑料工业等的技术人员参阅，也可作为高等院校精细化工专业师生的参考书。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

有机颜料化学及工艺学/周春隆, 穆振义编著. - 北京: 中国石化出版社, 1997 ISBN 7-80043-635-7

I. 有… II. ①周…②穆… III. ①有机颜料-物理化学性质②有机颜料-生产工艺 IV. TQ616.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 15007 号

\*

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092 毫米 32 开本 20 印张 445 千字 印 1—3000

1997 年 6 月北京第 1 版 1997 年 6 月北京第 1 次印刷

定价: 26.00 元

## 序

有机颜料是用于物体着色的一类重要的有色物质。与无机颜料相比，不仅品种繁多，色谱齐全，而且颜色鲜艳、着色强度高，广泛地应用于油墨、涂料、塑料、橡胶和合成纤维等的着色以及织物的涂料印花。近年来国内外为了满足应用部门的需要，有机颜料的产品质量、品种以及产量均发展得十分迅速，已经成为重要的精细化工产业部门。

广义地说，有机颜料是不溶性染料，它不溶于水或溶剂中，然而并非所有不溶性染料都可用作有机颜料。因为有机颜料是以微细颗粒的分散状态分布于被着色介质中而使物体着色，因此，其应用性能不仅取决于化学结构，而且与颜料粒径的大小、分布、粒子表面的物理状态、极性、晶型以及与介质的相容性等有着密切关系。许多生产颜料的公司在开发新型结构品种的同时，致力于研究颜料的表面特性，开发易分散型、高透明度、高着色力、流动性优异的具有不同特性的商品，以改进产品质量，满足各类应用部门的要求。

中国化学学会染料学会理事、天津大学教授周春隆先生多年从事有机颜料的教学和研究工作，积累了丰富的经验，查阅收集了近年国外发表的文献资料，结合在研究工作中取得的成果和心得，编写了《有机颜料化学及工艺学》这本专著。我有幸拜读书稿，深感内容丰富、理论与实验结合、深入浅出，不仅对各类有机颜料的结构、性能及合成方法给予

系统的讨论，而且对许多专题内容进行了理论分析。诸如：有机颜料的剂型与表面处理、晶型及 X-射线粉末衍射分析、分子结构与热稳定性、颜料的粒度、颜料的润湿与分散体稳定性以及挤水转相过程等。同时，穆振义教授按色谱类别对若干重要有机颜料品种的具体制备工艺配方给以详细的介绍，更为本书增色不少。

无疑，《有机颜料化学及工艺学》一书的出版，必将促进我国有机颜料的发展。该书对于从事有机颜料教学、科研及生产的专业工程技术人员和学者是很有价值的参考文献，对于广大的化工读者也是一本颇有阅读价值的普及读物、特此推荐。

中国化工学会染料学会理事长

丁忠传

1997年5月于北京

## 前 言

近年来，随着石油化工、精细化工、轻工以及高新技术的发展，有机颜料作为各种材料的着色剂，涂饰剂及功能性的添加剂也相应得到迅速地发展。国外关于有机颜料化学及工艺学的专著尚未多见，多为在染料化学书籍的有关章节中予以简单地论述与介绍。基于该领域的基础及应用性能研究在国外文献专利中不断出现，而且对于我国的有机颜料生产产品质量的改进与提高具有重要的实际意义，编者在参阅国外发表的相关书刊及论文，并结合编者在科研中取得的部分有益材料，编写了《有机颜料化学及工艺学》一书。

全书共分二十二章：第一章绪论，第二章介绍有机颜料生产中常用的重要中间体，第三章至第九章分别讨论了不溶性偶氮颜料、色淀颜料、酞菁类颜料、稠环酮类颜料、其它类型颜料、荧光与珠光颜料及功能性有机颜料的分子结构、合成方法、应用特性及相应的新型结构颜料的发展。

第十~十七章重点论述了有机颜料的物理化学特性，包括：有机颜料剂型与表面处理，有机颜料晶型及X-射线粉末衍射分析，有机颜料分子结构与热稳定性，有机颜料的形态学——分散、粒度与性能，有机颜料润湿与分散体稳定性，有机颜料挤水转相工艺，有机颜料色母粒生产与树脂着色以及有机颜料的应用性能与评定。

第十八~二十二章分别对于不同色谱的重要有机颜料品

种的合成工艺予以介绍，包括：黄色谱、橙色谱、红色谱、紫、棕色谱以及蓝、绿色谱的有机颜料品种常用的合成方法。

书后附录列出了有机颜料生产中的重要中间体品种、国内油墨（油漆）用重要有机颜料品种及塑料着色用有机颜料品种。

为了便于读者进一步了解有关内容，在每章后列出主要参考资料。

书中第一~十七章及附录为周春隆同志编写，第十八~二十二章为穆振义同志编写。全书在最后定稿时，聘请了原天津染料化学六厂沈跃良高级工程师进行了全面仔细地审阅，不仅提出了许多宝贵意见，还对部分章节的若干颜料品种合成工艺给予了补充，中国化工学会染料学会理事长丁忠传高级工程师审阅了部分章节并热情为本书作序，特此谨致谢意。

编 者

1997年2月于天津

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 有机颜料的概念 .....	1
1.2 有机颜料与无机颜料的特点 .....	2
1.3 有机颜料的分类 .....	3
1.4 有机颜料的发展 .....	5
1.5 国内外有机颜料生产概况 .....	8
参考文献 .....	11
<b>第二章 有机颜料生产中的重要中间体</b> .....	12
2.1 概述 .....	12
2.2 硝基芳胺衍生物 .....	13
2.3 羧酰胺基、磺酰胺基芳胺衍生物 .....	20
2.4 氯代苯胺及联苯胺衍生物 .....	21
2.5 芳香胺磺酸及羧酸衍生物 .....	28
2.6 乙酰基乙酰芳胺衍生物 .....	35
2.7 吡唑啉酮衍生物 .....	41
2.8 2-萘酚-3-羧酰胺衍生物 .....	44
2.9 其它专用中间体的合成 .....	48
参考文献 .....	52
<b>第三章 不溶性偶氮颜料</b> .....	53
3.1 黄、橙色偶氮颜料 .....	53
3.2 红色偶氮颜料 .....	79
参考文献 .....	96
<b>第四章 色淀类颜料</b> .....	97
4.1 2-萘酚类色淀颜料 .....	98
4.2 2-羟基-3-萘甲酸衍生的色淀颜料 .....	102
4.3 其它偶氮色淀颜料 .....	106
4.4 三芳甲烷及其它类型色淀颜料 .....	110



参考文献 .....	122
<b>第五章 酞菁类颜料 .....</b>	<b>124</b>
5.1 概述 .....	124
5.2 酞菁的合成 .....	128
5.3 铜酞菁的性质 .....	135
5.4 酞菁绿颜料 .....	139
5.5 铜酞菁的分子结构与晶型 .....	145
参考文献 .....	148
<b>第六章 稠环酮类还原颜料 .....</b>	<b>150</b>
6.1 概述 .....	150
6.2 蒽醌稠环酮类颜料 .....	151
6.3 靛族及硫靛类颜料 .....	158
6.4 吡系颜料 .....	159
参考文献 .....	162
<b>第七章 其它类型有机颜料 .....</b>	<b>164</b>
7.1 喹吖啶酮类颜料 .....	164
7.2 二噁嗪(Dioxazine)类颜料 .....	175
7.3 喹酞酮类颜料 .....	179
7.4 氯代异吲哚啉酮及异吲哚啉系列颜料 .....	182
7.5 1,4-二酮吡咯并吡咯类颜料(DPP 颜料) .....	192
7.6 吡唑并喹啉酮类颜料(Pyrazoloquinazolone) .....	197
7.7 硝基及亚硝基颜料 .....	200
7.8 氮甲川类(金属络合)颜料 .....	202
参考文献 .....	204
<b>第八章 荧光颜料及珠光颜料 .....</b>	<b>206</b>
8.1 无机荧光颜料 .....	206
8.2 有机荧光颜料 .....	207
8.3 分子结构与荧光特性 .....	216
8.4 珠光颜料及有机珠光颜料 .....	223

参考文献 .....	226
<b>第九章 功能性有机颜料 .....</b>	<b>228</b>
9.1 概述 .....	228
9.2 偶氮类功能性颜料 .....	228
9.3 酞菁类功能性颜料 .....	233
9.4 其它类型功能性有机颜料 .....	239
参考文献 .....	240
<b>第十章 有机颜料剂型与表面处理 .....</b>	<b>241</b>
10.1 有机颜料的剂型 .....	241
10.2 颜料的表面处理原理 .....	247
10.3 表面处理工艺的实施 .....	255
参考文献 .....	272
<b>第十一章 有机颜料晶型及 X-射线粉末衍射分析 .....</b>	<b>275</b>
11.1 晶型及其特性 .....	275
11.2 同质异晶性能的鉴定方法 .....	277
11.3 X-射线衍射分析法在染料、颜料中的应用 .....	280
11.4 偶氮颜料的晶型与 X-射线衍射图 .....	287
11.5 铜酞菁颜料的晶型及其转变 .....	293
11.6 花系、还原类颜料的晶型 .....	298
11.7 喹吖啶酮颜料的晶型 .....	301
11.8 二噁嗪紫(P.V.23)晶型 .....	302
11.9 DPP类颜料(P.R.254)的晶型 .....	305
参考文献 .....	306
<b>第十二章 有机颜料分子结构与热稳定性 .....</b>	<b>308</b>
12.1 有机颜料热稳定性及其重要性 .....	308
12.2 分子结构与热稳定性 .....	309
12.3 热分析在颜料热稳定性评价中的应用 .....	330
参考文献 .....	349
<b>第十三章 有机颜料的形态学——分散、粒度与性能 .....</b>	<b>351</b>

13.1	粒子类型及光学特性 .....	351
13.2	粒径大小与分布的测定 .....	355
13.3	分散方法及分散状态的评价 .....	361
13.4	比表面积及其测定方法 .....	365
	参考文献 .....	369
<b>第十四章</b>	<b>有机颜料润湿及分散体稳定性 .....</b>	<b>371</b>
14.1	概述 .....	371
14.2	颜料粒子的润湿作用 .....	372
14.3	颜料的分散工艺与设备 .....	377
14.4	颜料分散体的稳定性 .....	379
14.5	表面活性剂在颜料分散中的应用 .....	387
14.6	颜料分散体的絮凝作用 .....	392
	参考文献 .....	395
<b>第十五章</b>	<b>有机颜料挤水转相工艺 .....</b>	<b>397</b>
15.1	概述 .....	397
15.2	挤水转相工艺的基本原理 .....	398
15.3	挤水转相过程的主要影响因素 .....	404
15.4	挤水转相工艺特点与适应性 .....	408
15.5	挤水转相工艺、设备 .....	411
	参考文献 .....	416
<b>第十六章</b>	<b>有机颜料色母粒(制备物)及塑料着色 .....</b>	<b>418</b>
16.1	概述 .....	418
16.2	有机颜料对塑料着色的特性 .....	418
16.3	着色剂的主要类型 .....	421
16.4	有机颜料色母粒及着色工艺 .....	426
	参考文献 .....	432
<b>第十七章</b>	<b>有机颜料应用性能与评定 .....</b>	<b>434</b>
17.1	概述 .....	434
17.2	应用性能与评定方法 .....	435

参考文献 .....	452
<b>第十八章 黄色有机颜料重要品种的合成</b> .....	453
18.1 概述 .....	453
18.2 黄色有机颜料重要品种合成工艺 .....	454
参考文献 .....	477
<b>第十九章 橙色有机颜料重要品种的合成</b> .....	478
19.1 概述 .....	478
19.2 橙色有机颜料重要品种合成工艺 .....	478
参考文献 .....	488
<b>第二十章 红色有机颜料重要品种的合成</b> .....	489
20.1 概述 .....	489
20.2 红色有机颜料重要品种合成工艺 .....	489
参考文献 .....	531
<b>第二十一章 棕、紫色有机颜料重要品种的合成</b> .....	533
21.1 概述 .....	533
21.2 棕色有机颜料重要品种合成工艺 .....	533
21.3 紫色有机颜料重要品种合成工艺 .....	536
参考文献 .....	544
<b>第二十二章 蓝、绿色有机颜料重要品种的合成</b> .....	545
22.1 概述 .....	545
22.2 蓝色有机颜料重要品种合成工艺 .....	545
22.3 绿色有机颜料重要品种合成工艺 .....	559
参考文献 .....	565
<b>附录 1 有机颜料生产中的重要中间体品种</b> .....	567
(1) 芳胺衍生物(色基)类 .....	567
(2) 芳胺磺酸及萘酚磺酸(羧酸)类 .....	574
(3) 乙酰基乙酰芳胺衍生物 .....	578
(4) 吡唑啉酮衍生物 .....	584

(5)2-萘酚-3-羧酰胺衍生物(AS类) .....	586
<b>附录2 国内油墨、油漆用重要有机颜料品种 .....</b>	<b>591</b>
<b>附录3 塑料着色用有机颜料品种 .....</b>	<b>602</b>

# 第一章 绪 论

## 1.1 有机颜料概念

有色物质可分为两大类,即无机有色物质、有机有色物质。有色的有机化合物通过适当的方法能使纤维材料或其它物质染成鲜艳、坚牢的颜色,称之为有机染料;它们可以是溶于水或溶剂,或转变为可溶性溶液,或经过处理成为分散状态而使纤维物质染色。而另一类有色的有机化合物则是不溶于水,也不溶于使用介质中,而以高度分散微粒状态使着色物着色的物质,称之为有机颜料。与之相对应的无机有色物质,如某些金属氧化物、硫化物、盐类、络合物( $\text{CdS}$  镉黄、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  铬绿、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  红丹、 $\text{HgS}$  朱红、 $\text{K}_4[\text{FeCN}_6]_3$  普鲁士蓝等),不溶于水或使用介质,并可使物质着色,则称之为无机颜料。

有机颜料与有机染料具有不同的概念,后者通常具有可溶性(溶于水或有机溶剂),可为染色纤维吸附或与之发生化学结合或机械固着,但也有些是不溶性的(如还原染料、分散染料),可通过改变染色工艺作为染料应用,因此个别不溶性染料如醇溶性染料或称溶剂染料(Solvent Dyes),还原染料可以通过颜料化工艺使其具备颜料的使用性能,作为有机颜料使用。

同时某些水溶性染料如含有一 $\text{SO}_3\text{Na}$ 、一 $\text{COONa}$ 及碱性染料,可以与特定的色淀化剂如碱土金属盐( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$

等)、有机酸或无机杂元酸(单宁酸、磷钨钼酸等)作用,将染料沉淀在无机载体(氢氧化铝、粘土等)上,转变为不溶性有色物质,构成一类有重要意义的色淀颜料。

综上所述,颜料与染料虽属不同的概念,但确属是一类有密切关系的有色化合物。而作为有机颜料必须是具备特殊的应用性能的有色化合物,诸如颜色的鲜艳度、色相或色光、着色力或着色强度、耐光及耐气候牢度、耐热与耐溶剂性以及分散性能等。因此,尽管许多还原染料具有优异的耐光、耐气候牢度及耐热稳定性,但以粉末状态应用时,其着色力低、鲜艳度差,多数品种不适于作为颜料应用,只有少数个别品种如还原蓝 RSN、还原黄 G 等可作为高档涂料着色的有机颜料。

## 1.2 有机颜料与无机颜料的特点

可以作为颜料使用的有机颜料与无机颜料,由于分子结构的差别,使其具有不同的应用性能。目前世界各国无机颜料的产量不论是非彩色的炭黑、钛白粉还是彩色品种产量远超过有机颜料,这主要是因为多数无机颜料的价格较有机颜料便宜,生产过程也比较简便,具有较好的机械强度及耐热稳定性,优于一般的有机颜料品种。因此可适用于某些塑料、玻璃、陶瓷、搪瓷的着色。

然而,近年来由于有机颜料与无机颜料相比具有许多独特的优点,使之不仅在品种及剂型上,而且在产量上有了迅速地发展。有机颜料通过改变其分子结构可制备出繁多的品种,而且色谱范围广,具有鲜艳的颜色,明亮的色调;而无机颜料色光偏暗,鲜艳度差,色谱不齐全,品种少。有机颜料比无机颜料具有高得多的着色力或着色强度,而且可制备出高着色力、高透明度的产品,以满足高档涂料及印墨的要求。有机

颜料产品毒性小,而无机颜料多数品种含有重金属,如铬黄( $\text{PbCrO}_4$ )、红丹( $\text{PbS}$ )、朱红( $\text{HgS}$ )等,均具有一定毒性。有机颜料多数低档品种的耐久性(耐光、耐热、耐气候牢度)、耐溶剂性要低于无机颜料,但一些高档有机颜料(如喹吡啶酮、铜酞菁类、1,4-二酮吡咯并吡咯等)不仅具有优异的耐久性能,而且耐化学试剂(酸、碱等)也优于无机颜料。而一些无机颜料如铬黄遇硫化氢变黑,遇碱变红;群青易被酸分解等等。

因此,可以依据颜料的应用对象不同,选择相应的着色剂类型,发挥有机颜料与无机颜料的各自特点,满足既经济又符合实际应用的各项要求。

### 1.3 有机颜料的分类

有机颜料品种繁多,可采用不同的分类方法分类。有机颜料按色谱不同可分为黄、橙色颜料,红色颜料,紫、棕色颜料、蓝、绿色颜料等。依据用途不同可分为涂料、油漆用颜料,油墨用颜料,塑料、橡胶用颜料,化妆品用颜料等。按颜料特性不同可分为荧光颜料、珠光颜料、变色颜料等。

基于有机颜料与染料均属有色化合物一类,故多按分子中含有的发色基团不同,即按化学结构分类,这更具有实际意义。

#### 1. 偶氮类颜料

##### (1) 不溶性单偶氮颜料

###### ① 一般性单偶氮颜料

###### ② 乙酰基乙酰芳胺类衍生物(色酚 AS 系列颜料)

##### (2) 不溶性双偶氮颜料

###### ① 联苯胺、乙酰基乙酰芳胺衍生物

###### ② 吡唑啉酮类颜料



- (3)偶氮色淀类颜料
  - ①2-萘酚衍生的色淀
  - ②2-羟基-3-萘甲酸系列色淀
  - ③其它类型偶氮色淀
- (4)缩合偶氮型颜料
- (5)金属络合偶氮型颜料
- 2. 酞菁类颜料
  - (1)铜酞菁(CuPc)
  - (2)卤代铜酞菁类
  - (3)无金属酞菁类颜料(MfPc)
  - (4)铜酞菁色淀类
- 3. 酸性、碱性染料色淀颜料
  - (1)酸性染料色淀颜料
  - (2)三芳甲烷、氧蒽类碱性染料色淀
- 4. 稠环酮类颜料
  - (1)蒽酮系颜料
  - (2)硫蒽系颜料
  - (3)喹酞酮类颜料
  - (4)异吲哚啉系颜料及异吲哚啉酮系颜料
  - (5)芘类颜料
  - (6)茈类颜料
  - (7)喹吖啶酮类颜料
- 5. 其它类型有机颜料
  - (1)亚硝基类颜料
  - (2)茜素色淀颜料
  - (3)氮甲川金属络合颜料
  - (4)荧光颜料