

中国纺织工程学会

染整新技术学术讨论会选辑

下 册



一九八四年十二月

1984年度中国纺织工程学会 全国染整新技术学术讨论会选辑

目 录

染料、助剂和新工艺

- 十九、浅谈国内外染整工业近况……………许继儒 (183)
- 十二、关于涤/棉用染料的发展概况……………姚 翔 (191)
- 廿一、染整助剂的现状和动向……………余贤廷 (232)
- 廿二、涤棉织物深色防拔染印花近况和展望……………吴志贤等 (247)
- 廿三、国内过氧化氢漂白稳定剂发展概况……………王慧娟 (263)
- 廿四、二氧化硫脲应用于还原染料染色对过还原问题的探讨……………李岩昆等 (281)
- 廿五、靛蓝劳动布经轴连续染色工艺探讨……………姚秋兰 (288)
- 廿六、香港灯芯绒厂参观见闻……………李鸿麟 (294)

新产品和后整理

- 廿七、织物化学整理的动向……………杨栋梁 (298)
- 廿八、织物阻燃整理展望……………张济邦 (329)
- 廿九、阻燃剂的现状和发展趋势……………凌秀珍 (332)
- 卅十、防水透湿整理工艺及其发展方向……………郭爱珍等 (340)
- 卅一、涂层技术和功能性织物……………江亦李 (350)
- 卅二、服装衬布生产现状和前景……………孔繁蕙 (360)
- 卅三、国内外染整新产品发展动向……………崔文仙 (364)
- 卅四、国外绒类织物染整工艺设备的新发展……………陈其铮 (373)
- 卅五、丝绒轧花工艺初步探讨……………陈锡云等 (380)
- 卅六、棉和涤/棉混纺针织物的高级整理……………天津纺院 (384)
- 卅七、棉针织物烧毛机与丝光机引进设备技术总结……………龙天用等 (390)
- 卅八、棉印装饰纺织品的发展动向……………朱斐等 (422)
- 卅九、硅酮弹性体应用工艺探讨……………刘 学 (424)
- 四十、低弹涤纶梭织物防起毛、起球整理的探讨……………杨燕燕等 (431)

三、染料、助剂和新工艺

浅谈国内外染料工业近况

吉林化学工业公司染料厂 许继儒

提 要

本文对近十年来国外染料工业发展和各国耗用染料概况，联系我国染料工业就如何改善染料工业生产作综合评述。

一、近十年来国外染料工业概况

1. 世界染料产销概况 自从一八五六年英国人柏琴教授发明第一只合成染料苯胺紫(C.I. 847, 碱性染料), 迄今已有128年, 当时德国到英国学习, 并在世界最早建立专利权以保护科研成果, 随着发展为世界染料王国, 在第一次世界大战开始时(1914年)德国染料产量占世界产量的87%(1)五十年代以前, 世界染料总产量不到30万吨。由于合成纤维迅速发展, 促使染料的品种和产量相应地增加, 到70年代初世界染料产量已近70万吨, 78年统计, 产量约为81.6万吨而世界染料消费量约86.5万吨, 产需基本平衡。就地区分, 西欧的产量超过需求量, 瑞士是染料的输出地(2)。

1980年统计(6) 联邦德国染料产量为12.39万吨, 美国12.25万吨, 苏联约8万吨, 中国6.5万吨, 日本5.14万吨, 英国约5万吨, 瑞士3.7万吨, 其余均不超过3万吨, 近十年来, 由于发展中国家纷纷建立起染料工业, 加之受石油危机影响, 各国染料工业竞争较为剧烈, 今分述如次。

2. 美国染料工业与西欧相比, 发展较晚, 且无独到之处, 产量仅次于联邦德国。据70年的统计约有90多厂家, 其中以四大家——杜邦、联合化学、美国氰胺及通用苯胺和胶片公司(GAF)——占美国总消费量的50%。自1973年石油危机以来, 美国染料工业受原料涨价及环境及安全法规的加强限制, 已进入衰退状态, 无力与国外竞争。于是四家公司中除美国氰胺公司外, 其余三家相继退出染料界, 就现在新兴起的五家染料厂来说, 除Crompton & Knoroles公司外, 其余四家全是西德和瑞士的染料公司投资(2)。

3. 西欧(2)——产量占世界的40%, 但西欧的需要量却为世界染料消费的20%, 其出口量占世界的60%以上。

(1) 联邦德国(2)——第二次世界大战后, 联邦德国的I·G染料公司分为六家, 以后合并为三大家——巴斯夫(BASF)、赫司特(Hochst)、拜耳(Bayer)——占联邦德国染料产量90%以上, 其余141家小厂只占10%以下, 三大家的特点是在产品上分工, 无论新旧产品, 从化学结构上讲, 几无重复的产品, 而且在中间体上互相供应。

(2) 瑞士(2)——现有五家染料公司, 产量约3万吨。其中汽巴——嘉基(Ciba-Geigy)和山道士(Sandoz)占90%以上。这两家公司分别与西德的拜耳及巴斯夫合资在联邦德国的

西北部，先后建立两座大型染料中间体工厂。从销售额来看它们与西德的三大家，垄断世界染料市场⁽⁶⁾：

	销售额	居世界位置
巴斯夫	15.3亿美元	1
汽巴—嘉基	9.6 "	2
拜耳	8 "	3
赫斯特	6 "	4
山道士	6 "	5

(3) 英国⁽²⁾——产量约5万吨，其中ICI公司占70%以上，其余54家约占30%。英国西德、和瑞士都是染料产量大于内销量，一直是染料出口国。

(4) 西欧其他国家——1979年法国产量为3.2万吨⁽⁶⁾、Ugine Kuhlman公司占90%以上，其余14家占10%以下，染料的出口量和进口量接近平衡。

意大利1979年产量为1.7万吨⁽⁶⁾；ACNA公司约占70%，其余6家占30%。染料进口大于出口。

4. 苏联⁽⁶⁾——产量约8~9万吨⁽⁶⁾，其中以低档的硫化染料和直接染料占比例较大。

1979年东欧各国染料产量⁽⁶⁾：捷克1.3万吨，波兰2.6吨，东德1.6万吨，罗马尼亚1.6万吨，保加利亚0.2万吨。

5. 日本⁽²⁾——1980年产量为5.1万吨，有85家染料厂，其中以住友化学、日本化药、三井东压、三菱化成、保土谷等五家为最大，占日本产量的67.6%。这五家组成“卡特尔”分工生产。

6. 印度从1952年开始生产染料，发展迅速。1977年染料生产为1.8万吨⁽⁶⁾，有225个厂，其中较大型的染料厂有23家，印度染料工业十五年发展规划(1974年到1988年度)，预计生产能力为染料4.63万吨，所需中间体为79.889吨⁽⁸⁾。

7. 小结：从西欧、美国、日本的染料工业结构来看，每个国家均有数家大型厂做支柱，生产必要的中间体及一些大吨位的染料。要知道染料是精细化工产品之一，种类多、数量少。国外经常生产的品种有1934只，象苏、美、中这样的大国需要常生产约800只不同分子结构的染料，才能满足需要。为此，必须有一些小型染料厂，由大厂供应其必要的基本中间体，生产各种小吨位产品，这样才能使一个国家的出口和进口在金额上，接近平衡。

二、近年来各国耗用染料概况

1. 耗用量的分布 染料主要用于纺织工业，六十年代以前，纺织工业耗用染料量占80%，但由于造纸、皮革、油漆、油墨、塑料等工业的发展，目前纺织工业耗用量为60~70%今后估计可能下降到60%以下，如美国和西欧均为65%，而其他工业用量占35%，但我国纺织工业用染料量仍占85%。另一种说法，国外染料用途的分布为：纺织占56%，造纸、皮革等轻工业占15%，有机颜料占23%，其他占6%。

按世界人口计，平均每人耗用染料是200克⁽⁸⁾1977年统计几个西欧国家每人每年耗用量是比较高的⁽⁵⁾，西德1390克，瑞士940克，英国780克、法国690克、意大利500克。本文按

1980年各国染料销售量计算出美国每人每年耗用染料量为414克，苏联为316~346克，日本为414克，1983年，我国61.8克。印度1977年为30克，预计1988年以后为45克⁽⁵⁾。但我国和苏联均以低档硫化染料为主。

2. 美国1983年纺织工业耗用染料情况⁽⁴⁾。

表一 美国耗用各类纤维情况(1983年)

纤维种类	消费量		%	备注
	10亿磅	千吨		
棉	29	13,154.4	23.2	
聚酯	35	15,876	28	
聚酰胺	25	11,340	20	主要用于地毯
聚丙烯腈	7	3,175.2	5.6	
粘胶丝	5	2,268	4	
醋纤	3	1,360.8	2.4	
羊毛	2	907.2	1.6	
聚丙烯	9	4,082.4	7.2	工业用，不染色
其他	10	4,536	8	
合计	125	56,700	100	

其中，81×10亿磅(或36,741,600吨)纤维需要染色，其余44×10亿磅(19,958,400吨)不需染色。需染色的纤维其耗用染料量79,380吨，则每吨染料的纤维平均消耗染料为216克。

表二 美国织物染色消费各类染料量

染料类别	耗用量		(%)	附注
	百万磅	吨		
还原染料	43	19,504.8	24.5	其中50%为靛蓝
分散 "	39	17,690.4	22.3	主要用于染尼龙
酸性 "	37	16,783.2	21.1	
碱性 "	11	4,989.6	6.3	
直接 "	12	5,443.2	6.85	
硫蓝 "	18	8,164.8	10.3	
活性 "	9	4,082.4	5.14	
冰染 "	4	1,814.4	2.3	
其它	2	907.2	1.14	
合计	175	79,380	100%	价值8.25亿美元

3. 日本耗用染料情况⁽¹²⁾

1983年染料产量为54611吨，比1982年增长0.5%。由于日本国内目前流行浅色织物，使耗用染料量继续下降。1983年国内销售量36841吨，加上进口染料量12,273吨，耗用量为49,114

吨。按日本人口11.860万计，每人每年消费染料量为414克。日本以耗用分散染料为主，耗用量为12,114吨，占其总耗用量24.67%，活性占10.84%，直接占8.75%，碱性占8.41%，而还原只占2.74%，说明日本服饰用纤维以合成纤维为主。

表三

1983年日本各类染料产量和销售量

染料类别	产量 (吨)	销 售		出口量 (吨)	国内销售量 (吨)	进口量 (吨)
		数 量 (吨)	金 额 (百万日元)			
直接	3,434	3,446	5,862	762	2,684	1,615
酸性	2,474	2,415	7,133	690	1,725	2,026
碱性	4,972	4,692	8,860	1,195	3,497	643
媒介、酸性媒介	2,057	1,972	3,816	273	1,699	417
硫化、硫化还原	2,451	2,342	1,559	793	1,549	702
还原	2,441	2,445	9,203	1,510	935	412
冰染(色酚)	439	482	1,007	194	288	155
冰染(色基)	2,426	2,543	4,195	1,458	1,085	36
快色素	180	182	382	65	117	
分散	14,856	15,264	34,113	5,765	9,499	2,615
活性	5,548	5,283	17,905	1,808	3,475	1,849
溶剂	3,357	3,397	8,121	1,354	2,043	757
其他	1,234	1,108	4,656	8,088	300	159
总计	54,611	54,446	114,500	17,605	36,841	12,273

译自: JCW, 25(1263), 4-6(1984)

4. 小结: 美国和日本都是生产化纤量最多的国家, 但日本以耗用分散染料为主, 活性染料为次(见表三)。美国一直以消费还原染料为主, 最近十年来还原染料所占比重逐渐下降, 分散染料历年上升, 目前已接近还原染料(见表二)予期将超过之。从地理上讲我国和美国在北半球上的经纬线范围内近似, 皆为大陆气候, 都有较长的海岸线, 同为棉花输出国。因此在考虑我人民服饰用纤维与耗用染料类别方面, 应参考美国情况。

三、我国染料工业概况

1. 产量及品种 总能力达10万吨, 近年产量稳定在6~7万吨。可生产品种约400只, 经常生产品种仅有280只左右, 从数量上看能满足国内需要量的90%⁽⁶⁾, 但在品种上只能供应所需的50%。予计1990年全国染料的耗用量为8.5~9万吨⁽⁹⁾。在1980年底统计有97家染料厂, 其中属于全民所有制者有60家⁽⁷⁾如上海、天津染料公司, 以及吉染、大染、青染、川染等大厂。

2. 近年来我国染料产量及销售情况

从70年到73年总产量约9万吨但其中硫化染料约6万吨, 占62.77%; 直接约1.2万吨, 占13.18%。以后由于硫化、直接均逐年下降, 以致1980年的染料总产量下降到6.5万吨。但

高档染料所占比重则上升如分散染料从0.81%升到9.38%，活性由2.75%升到6.27%，还原由5.68%升到9.83%，详见表四。

从商业部门的染料销售量谈：低档染料也是逐年下降，高档上升。如硫化由50%降到27%。直接由11.34%降到6.72%。而分散由0.63%升到5.46%，还原由6.1%升到9.44%，活性由3.67%升到5.13%。值得注意的是冰染由10.43%升到14.18%，而且一直占销售量的第二位。

表四 近年来我国染料产量及销售调查 (单位：吨)

染料类别	1973年				1978年				1980年			
	产量	%	销售量	%	产量	%	销售量	%	产量	%	销售量	%
硫化染料	58,534	62.77	32,531	50.61	45,323	54.67	29,748	50.30	24,790	38.13	27,247	43.45
直接染料	12,295	13.18	7,289	11.34	6,588	7.95	4,871	8.24	4,205	6.47	4,217	6.72
酸性染料	3,112	3.34	1,774	2.76	3,159	3.81	2,387	4.04	4,427	6.81	2,955	4.71
碱性染料	1,324	1.42	862	1.34	1,541	1.86	993	1.68	2,105	3.24	1,466	2.34
冰染染料	8,339	8.94	6,703	10.43	10,258	12.37	8,292	14.02	10,683	16.43	8,892	14.18
还原染料	5,296	5.68	3,920	6.10	7,357	8.81	4,834	8.17	6,394	9.83	5,917	9.44
活性染料	2,564	2.75	2,357	3.67	4,402	5.31	2,941	4.97	4,078	6.27	3,219	5.13
分散染料	759	0.81	403	0.63	3,140	3.70	2,300	3.89	6,098	9.38	3,421	5.46
中性染料	519	0.56	183	0.28	274	0.33	295	0.50	372	0.57	431	0.69
阳离子染料	260	0.28	87	0.13	382	0.46	284	0.48	828	1.27	651	1.04
其他	253	0.27	458	0.71	478	0.58	543	0.92	1,035	1.59	256	0.41
总计	93,258		64,282		82,902		59,138		65,015		62,703	

注：资料来源：见文献(6)

销售量一指商业部门的销售量

3. 国内染料工业当前不景象之主要原因

1. 产大于销：从表四(6)看到73年产大于销的差距为28,976吨，减去出口6,778吨后，差距仍有2.2万吨。嗣后，商业部门逐年渐渐地减少收购量(6)，到80年产量高于收购量的差距为2.4万吨时，各染料厂都感到滞销之苦。83年起商业部门停止收购，84年开始倾销其库存，除各别少数品种外，一般大吨位产品均沦于滞销。于是向下浮动价格，争夺用户十分剧烈。

在145种染料中间体里，安排85年生产计划时产需基本平衡者73种，产大于需者33种，需大于产者16种，尚有13种需靠进口解决(8)

2.在国产还原、分散、酸性等染料中,有些是色谱配套不全,绝大部分是质量差,商品加工程度不能满足纺织印染加工的要求。为了纺织物的出口需要,不得不年年大量进口染料。如表五所示(12),79年进口量最大为5,814吨,78年次之为3,379吨,84年最少为641吨,在历年进口染料类别中以分散、还原为主、酸性、冰染次之,最近两年由于高档纺织物流畅市场以致84年进口中,酸性和冰染居于首位。

表五 最近几年来我国进口染料情况 单位:吨

名 称	1978年		1979年		1980年		1984年	
	数 量	%	数 量	%	数 量	%	数 量	%
直接染料	91	2.69	73	1.26	10	0.50		
酸性染料	628	18.53	680	11.70	95	4.79	185.2	28.88
冰染染料	261	7.72	373	6.42	149	7.51	182.8	28.51
还原染料	747	22.11	1,911	32.87	716	36.11	93.3	14.55
活性染料	40	1.18	33	0.57	43	2.17	37.2	4.24
分散染料	1,495	42.45	2,351	40.44	623	31.42	152.7	23.81
中性染料	61	1.80	93	1.67	37	1.87	—	—
阳离子染料	83	2.56	267	4.60	278	14.02	—	—
碱性染料					37	1.87	—	—
染料合计	3,379	99.1%	5,814	99.46%	1,983	100%	641.2	100%

注: (1) 酸性染料包括媒介染料, 还原染料包括可溶性还原染料

(2) 78、79、及80年的资料来源见文献(6)

(8) 79年进口数量是纺织部83年订货进口量

再从纺织部1980年的实际消耗情况来看,进口染料占总消耗量9.33%,其中,以分散,还原所占吨位最大,如表六所示。就各类染料消耗比重来说,进口量占酸性染料总量的5.83%,占分散染料的30%,占还原染料的17.51%。

表六 我国纺织部门1980年染料实际消耗量调查 单位:吨

名 称	合 计		其 中			
	数 量	%	国 产		进 口	
			数 量	%	数 量	%
硫化染料	15,344	32.98	15,344	100%	—	—
直接染料	2,118	4.55	2,028	95.75	90	4.25
酸性染料	1,222	2.63	662	54.17	560	45.83

续表

包括媒介染料	(566)	1.22	(401)	70.85	(165)	29.15
碱性染料	111	0.24	111	100%	—	—
冰染染料	7,788	16.74	7,673	98.52	115	1.48
还原染料	8,023	17.24	6,618	84.47	1,405	17.51
包括蒽醌素	(112)	0.24	(27)	24.11	(85)	75.89
活性染料	3,267	7.02	3,223	98.65	44	1.35
分散染料	5,464	11.74	3,832	70.13	1,632	29.87
阳离子染料	976	2.10	794	81.35	182	18.65
中性染料	337	0.72	261	77.45	76	22.55
涂料印花浆	897	1.93	852	94.98	45	5.02
其他	210	0.45	208	99.05	2	0.95
染料总计	46,528	100	42,186	90.67	4,342	9.33

附注：(1)资料来源，参考文献(6)

(2)1980年纺织部实际消耗染料量为 92,626吨，其中国产 84,511吨，占91.24%；进口 8,115吨，占876%。

3.小结：我国服饰用染料正由低档转向高档。当前染料工业处于不景象状态，是由于过去长期产大于销造成的。次为某些质量仍未能符合纺织印染要求迫使年年进口；还有某些产品国内不生产，形成长期进口。

四、如何改善我国染料工业状况

1.首先提高耗量吨位大的国产染料质量，以符合纺织印染工业的要求。例如，纺织印染厂家认为(10)吉林染料厂的还原艳绿FFB的色光偏黄，粒子粗，只能浸染不能轧染，宁愿用外汇进口艳绿FFB也不用国产的，以致我厂艳绿FFB自83年8月起由畅销变为滞销。今我厂已于83年9月增加硫酸精制工序，使产品质量与进口相媲美，并取得纺织部同意停止进口。但纺织部库存进口艳绿FFB160吨，销售完后才开始用我厂产品。其他国产染料如还原棕BR、黄G、桃红R等、亚士林黄GCN，以及分散蓝S—BGL等均因质量差不受欢迎，以致每年都有大量的进口。只要纺织部认为这些染料质量符合要求，就会停止进口。例如耗用量最大的还原蓝RSN，凡拉明蓝盐VB、苯酚AS等染料，近十年来纺织部从未进口。

其次，加快改进还原，分散染料的“商品化”加工装置。在纺织印染手册(上册)第148页上，规定悬浮体轧染用的还原染料颗粒要求在2微米以下者占80%以上，且无10微米以上大颗粒的存在，又于第221页规定分散染料细度不得大于2微米。为此，必须加紧改进染料商

品加工用的设备装置。如上海染化十厂已引进西德Drais公司的PM25TEX型砂磨机和日本巴工业株式会社的P-2000C超级D离心分离机,并与国内干燥设备配套,形成一条中型的染料商品化装置(11)。目前吉林染料厂也在引进染料商品化装置之中。

2. 建议化工部组织科研攻关力量,解决纺织部历年进口在10吨以上的产品。国内已经试制的,使其尽快地渡过质量关。从表七得知79年进口量在10吨以上的染料有83只,其中试制过者有39只,按79年进口染料平均价格为17,124美元/吨计算,需要外汇:

$$2,339,81 \times 17,124 = 4,006,69 \text{ 万美元}$$

在79年进口的这39只染料中,有还原艳绿FFB351吨。还原棕BR130吨,黄G100吨,棕R105吨,艳桃红R53吨等,以及分散蓝2BLN210吨,蓝S-BGM170吨等(12)。

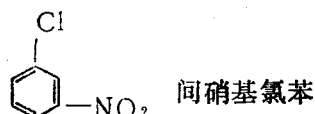
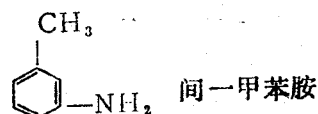
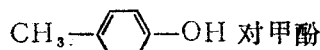
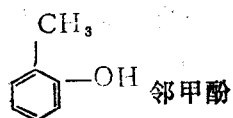
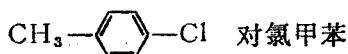
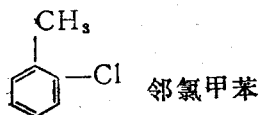
表七 78~79年纺织部进口量在10吨以上的染料 单位:吨

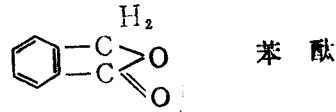
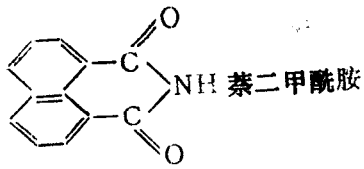
			1978年	1979年
进口染料总量(吨)			3091	4442
			330	285
其中 进口 者 在 以 上 者	国内已试制或投产的染料	品种数量(只)	28	39
		进口量(吨)	1354.4	2339.81
		占总进口量(%)	39.84	47.87
	需调研后选择试制的染料	品种数(只)	35	44
		进口量(吨)	1167	1612.4
		占总进口量比重(%)	34.33	33

3. 建议化工部解决22种染料中间体的试制和生产问题(12)

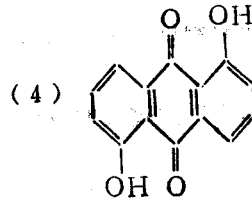
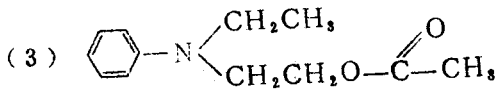
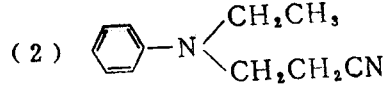
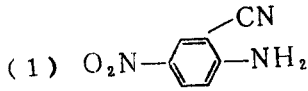
我于80年曾从进口量在10吨以上的83只染料中从染料分子结构式及其合成工艺里,总结出有22只中间体是国内不能生产或只能小量试制的。如果能供应这22只中间体,上述的83只进口染料都可以试制的。例如,一氯甲苯,对位的沸点162℃,邻位的沸点159℃,相差3℃;二者的熔点相差不太大。西德用减压精馏分离出(13)所需技术条件苛刻,应由大型厂来生产。因为从对氯甲苯和邻氯甲苯可制得140种染料,其中包括进口染料数只。对氯甲苯又是除草剂的基本原料之一,如日本的杀草丹、美国的氟乐灵,兹将22只中间体的结构式列在下面(12)。

(1) 8种基本中间体

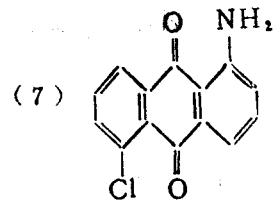
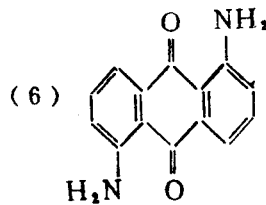
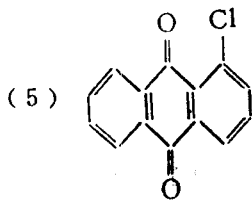




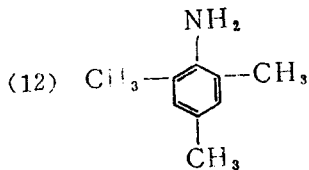
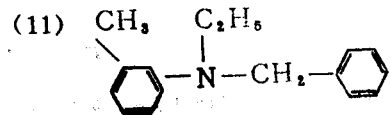
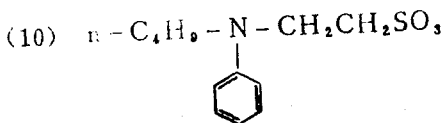
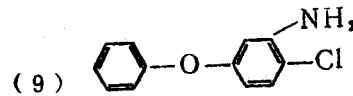
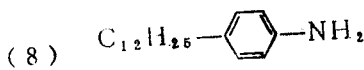
(2) 14种衍生中间体
供制分散染料用的:



供制还原染料用的:

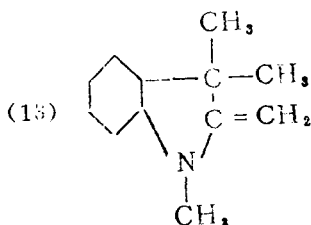


供制酸性染料用的:

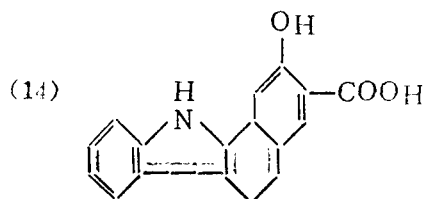


供制阳离子染料用的:

1、2、4-三甲基-2-亚甲基吡啶



供制冰染染料用的：



苯并咪唑 2 : 3 酸

4. 请求纺织部给予的援助 染料工业主要为纺织工业服务的，随着染色用的纤维坯布不同，更换或改进染料的品种。染料的商品形态，也视纺织印染工艺设备而改进。为此，请予以以下援助：

(1) 各纺织印染厂通过长期应用，发现进口染料优于国产染料的相应品种。请组织力量详细总结质量和染色性能的差距，可通知化工部或有关的生产厂，并在“印染”、“染料工业”上发表，以便生产厂研究改进。

(2) 如发现印有染色性能较好的染料，通过使用予以肯定后，用书面通知化工部组织力量进行剖析进口染料样品，以便仿制之。

五、尾 言

结合我国现实情况，我们染料工业必须在纺织工业的支援下，才能健康成长，它需要纺织工业提供技术资料信息和市场情况，从世界各国染料工业来看，各工业先进国家均有现代化的大型染料厂做本国染料工业的支柱，生产主要中间体及大吨位的染料；都有许多小型染料厂，担任需求量较少而品种繁多的染料品种，与大型厂相依相辅以利开发新产品、新工艺。

参 考 文 献

- 1、Kirk-Othmer, 美国化工大全, 第1·2·3版有关染料的总论和经济部分(英文版)
- 2、化工部科技情报所编, 世界精细化工产品手册 1982年12月初版, 第47~59页
- 3、Chemical Age of India VOL 28·No.7·1977·P.589
- 4、美籍华人吉耕博士1984年在天津市讲学笔记
- 5、苏联外国化学工业(俄文)卷2, 15~16(1980)
- 6、化工部科技情报所编, 化工产品技术经济手册(染料, 有机颜料等) (谢兰景编写, 1983年1月出版)
- 7、化工部编 化工商情 84年11月29日
- 8、化工部编 化工商情 (烟台订货会专利) 84年11月
- 9、化工部编 化工商情 28期, 84年7月12日
- 10、吉化公司 吉化工人报 84年9月21日第8页
- 11、化工部编, 化工商情 27期, 84年7月5日
- 12、许继儒, 如何减少我国染料进口的意见 (1980年7月在青岛召开的染料年会上宣读)
- 13、许继儒, 关于一氟甲苯综合利用的探讨 (1983年初在金华召开的染料年会上宣读)
- 14、沈阳化工研究院, 染料工业 1984年5月 64页

关于涤/棉用染料的发展概况

上海市第一纺织印染工业公司 姚 翔

提 要

本文叙述了近年来涤/棉染色与印花用的染料。重点介绍了这方面的反应原理,与染料结构,同时对一浴法染色进行了介绍,涤/棉印花方面用分散染料与二氟氯嘧啶活性染料拼混,在弱碱介质中固色;Procilene PC是由分散染料与Procion T型染料拼混,在弱酸介质中固色,色彩鲜艳度有很大的改善,但固色率仍然不高;Cellestren染料同时对涤/棉两种纤维染色,固色率一般可达90%以上,但对棉不耐干洗,日本三菱有新的方案,在分散染料结构中引进反应性基团以资改进。

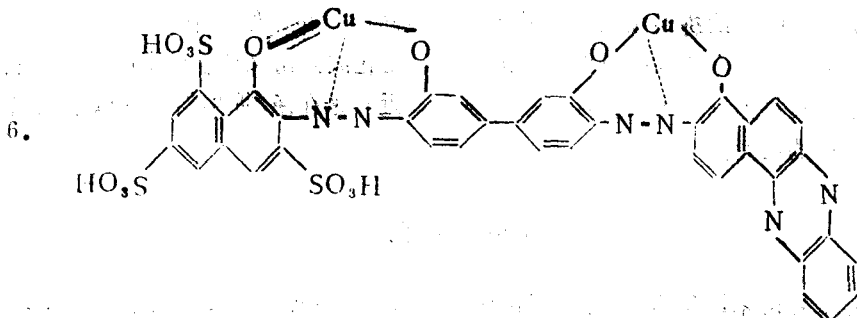
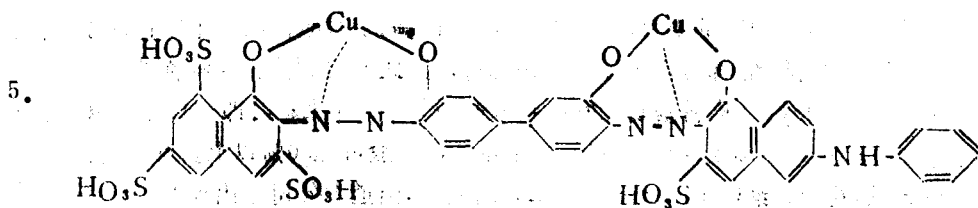
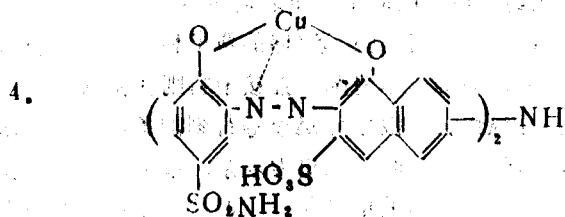
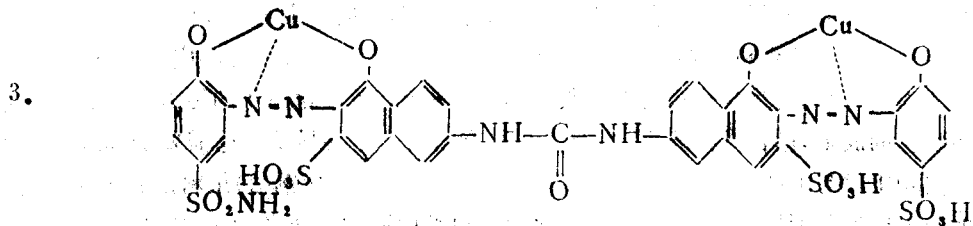
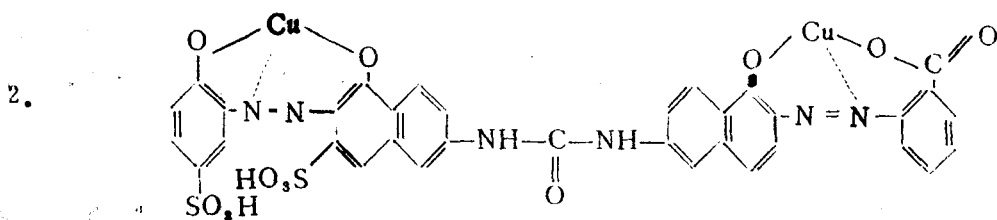
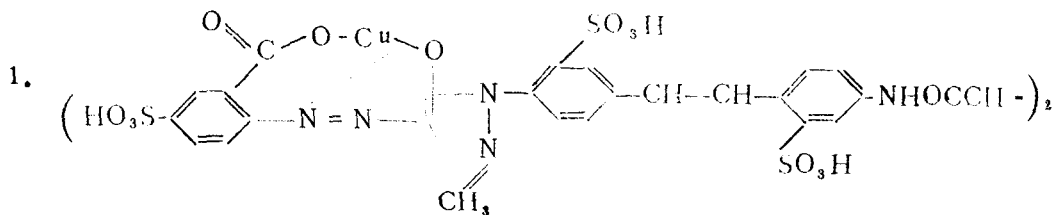
涤纶与棉纤维混纺纱的织物,具有合纤的强力与可塑性,同时又具有天然纤维的吸湿性,比较经济耐穿,外观挺括,穿着舒适。有识之士认为将继续畅行中东至亚洲地区。但是涤纶与棉纤维性能迥异,要求的染料助剂各自不同,施之于染色印花更是难于得心应手,远较纯棉或纯涤纶为难。因此各大染料化学公司对此均作了研究与探索。经过廿余年的努力,尤其在80年代以来这些研究的成果,已在推广应用。当然在某些方面尚非尽善尽美,还需要继续改进。如山道士公司在80年代初生产了Foron RD,不久就与Indosol(直接铜盐)染料配套染涤/棉,并还专门生产了后处理剂Indosol CR。日本化药公司继山道士公司之后也生产了Kayacelon E型、C型、CN型染料,即分散/直接,分散/活性一浴法染涤/棉的新染料。这些染料首要的一环,要求分散染料能快速地染涤,并不需以后的还原清洗。直接染料则在微酸浴染色而不沉淀。同时染色浴要求能经受住浴比小、升温快、染液循环迅速等苛刻的条件。所以新品种染料均较过去老品种有较大的进步。在涤/棉印花方面,技术更为复杂,最突出的表现在印制效果不佳,染料利用率低,长久来很难印出与棉相仿的精采花样。但是70年代后期出现了卜内门公司的Procilene PC的染料,统一了分散/活性同于微酸性条件下固色的矛盾。同时双酯型分散染料一遇微碱即可水解而不沾污棉纤,因此能得到洁白或鲜艳的花布地色。继又有巴斯夫公司在Dybin染料基础上发展起来的Cellestren染料,即一种分散染料同时染着两种纤维性能迥异涤/棉织物。染料利用率很高,一般可达90%以上。并且专门推荐用于印制深色涤/棉花布。继Cellestren印花工艺的成功,山道士公司也出现Tecosans工艺,虽然仍属Foron与Drimarene的拼混染料,但其可在中性固色,并且处方中引用了与Cellestren相同的膨润剂,用以提高活性的固色率。最近日本三菱化成公司又要在Cellestren染料的基础上继续发展提高其对棉纤的牢度性能。……总之,近年来在涤/棉用料的领域中已出现万紫千红,百花斗艳的局面。

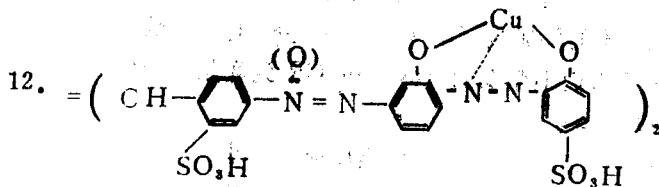
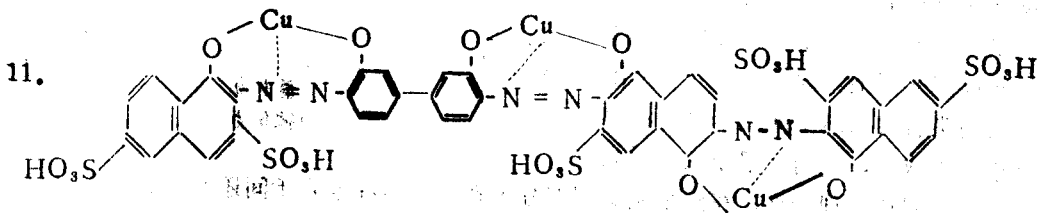
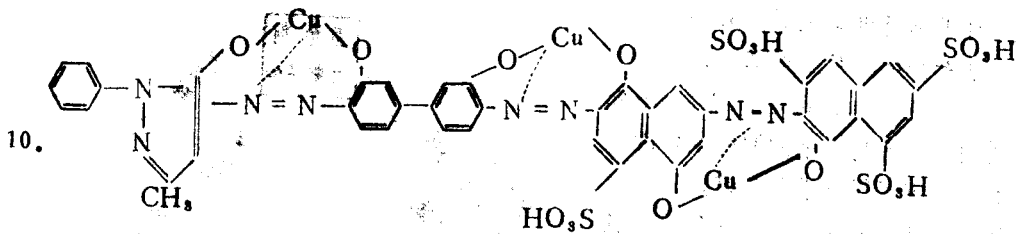
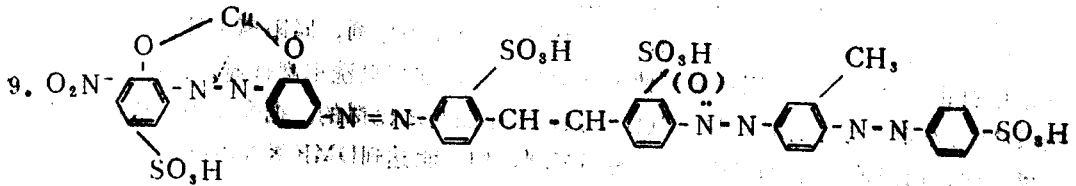
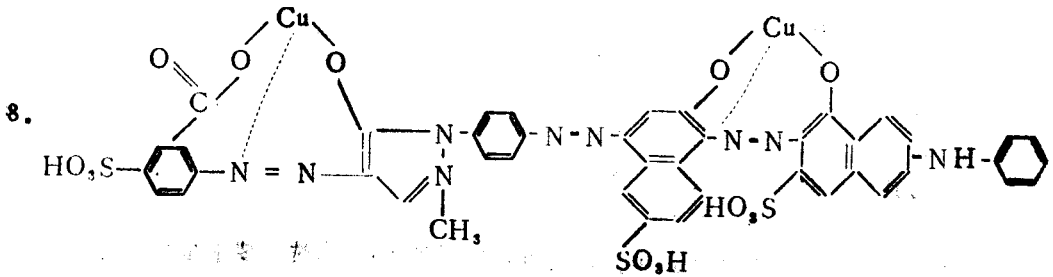
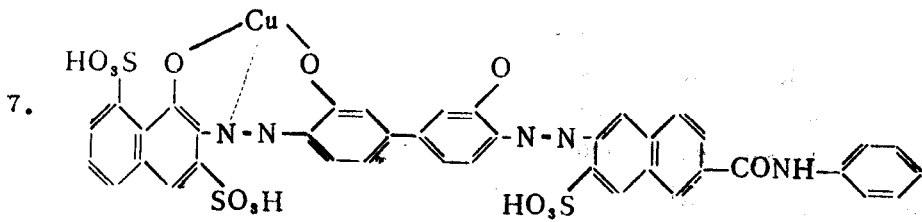
一、Indosol染料

1982年山道士公司来沪介绍新产品,根据应用技术资料阐述与发展的专利,所谓Indosol

染料是新挑选的一组直接铜盐染料，其染色方法完全与直接染料无异，而重要的发展是染后处理，需用他们生产的Indosol CR进行浸轧，干燥固色，才能得到皂洗牢度良好，有防缩防皱效果的纺织品。

专利介绍以下列染料结构为适宜：





现在山道士公司发表的12只Indosol商品染料可以参照研究，但不一定可以印证。其具体品名为：

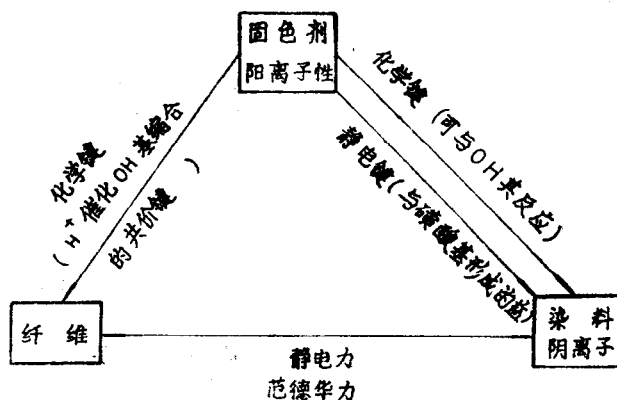
Indosol	黄	SF—GL	160%
Indosol	红玉	SF—R	180%
Indosol	蓝	SF—GL	370%
Indosol	蓝	SF—2G	400%
Indosol	蓝	SF—3RL	
Indosol	绿	SF—GL	200%
Indosol	紫	SF—B	220%
Indosol	上青	SF—BL	240%
Indosol	棕	SF—B	
Indosol	灰	SF—BL	200%
Indosol	灰	SF—RL	180%
Indosol	灰	SF—G300	

以上某些结构染料用于纤维素纤维，在按直接染料染色后(水洗不要求很严时)即可干燥，然后浸轧Indosol CR100—130克/升，轧余率控制在80%左右烘干，焙烘即可完成染色手续。

此处所用的Indosol CR是一种多官能团的大分子固色剂，属阳离子性，具有羟甲基可与纤维染料相互交链，因此固色便可使染料十分坚牢，非但皂洗牢度优越，即使用二甲基甲酰胺(DMF)萃取，亦不掉色，这是其他类固色剂不能与之比拟的。据介绍用一般市场供应的阳离子固色剂固色，并经DMDHEU树脂整理，均不能达到DMF萃取不落色的效果。

山道士公司对Indosol染料的染色机理作了图解说明：

纤维素纤维染色后，染料分子进入纤维素纤维的无定形部分，经过多官能团固色剂Indosol CR固色，则固色剂的羟甲基与纤维的伯醇或仲醇基起缩水反应而得化学共价键，这实际上是起了纤维分子间的交链作用，其机理与树脂整理一样。同时固色剂的羟甲基还可与染料分子上的羟基或羧基起反应而交链。固色剂大分子的阳电荷与染料的阴离子磺酸基因系静电吸引而形成盐，这与一般阳离子树脂固色剂的固色机理一样。在纤维无定型部分染料分子与纤维分子间还存在着静电力与范德华力的作用。由是观之，Indosol CR实质上起了既交链又固色的作用，一定程度上，填充了纤维素的无定型部分，因此必然会降低纤维的膨胀量(Swelling capacity)而赋予织物以免熨性(easy-care properties)。最后人们不禁要问 Indosol CR到底是一种什么类型的化合物？兹举专利中一则合成实例，以供参考：



“二乙撑三胺103份与双氰胺84份加热到110℃，放热反应，逸出氨。再逐渐升温至160℃并保持6小时，直到无氨放出为止。释放氨量约为34份。这种液体反应物倾入金属盘，待冷却后磨粉。

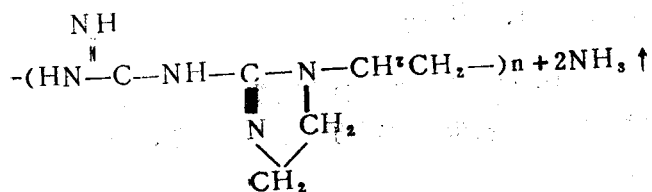
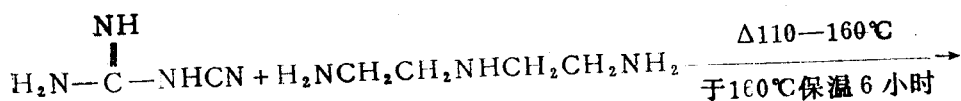
取上述粉状物69.3份慢慢加入81份温水中(35℃)，不断搅拌，加入硫酸(44.6%)53.4份，

同时加入水45份使温度不超过48~50℃, 然后再加入粉状物69.3份, 硫酸(44.6%)78.8份, 冰45份, 温度不超过50℃, 得PH7.5的微黄色溶液, 喷雾干燥为白色粉末产品。

双氰胺23份与DMDHEU(50%)457份搅拌加热至70℃, 慢慢加入喷雾粉68.5份, 加热3小时, 得透明稳定的黄色溶液粘度80CP, 用作直接染料固色剂”。

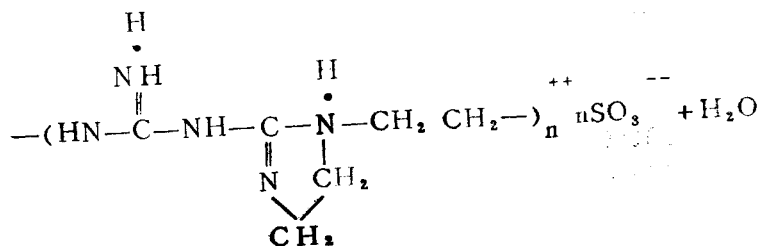
从以上实例, 我们不难看出由二乙撑三胺与双氰胺的反应物, 再经硫酸中和得常用的阳离子固色剂, 然后得双氰胺溶于含50%2D树脂溶液中, 再加入阳离子固色剂, 继续加热3小时便得Indosol CR一类的固色剂。其中反应机理未有阐明, 但可以分析, 双氰胺与树脂以及阳离子固色剂三者不是机械的混合, 因为2D树脂溶液与游离甲醛存在着一定的平衡关系, 而双氰胺吸取了甲醛也可以羟甲基化, 这种微量羟甲基化的双氰胺又与阳离子固色剂发生了联系。所以这样工艺生产出来的固色剂它本身是阳离子性的, 而且含有羟甲基可以与纤维的伯醇基、仲醇基, 以及染料的羟基, 羧基交联, 这与一般的树脂整理剂无异, 但由于双氰胺吸去部分游离甲醛的关系, 所以Indosol CR固色的织物其游离甲醛远较一般2D树脂整理的为低。

据合成实例, 试排反应式如下。由于机理尚不清楚, 不确之处, 容后订正。



↓ 冷却磨粉

↓ 取粉加水加硫酸溶介



PH = 7.5

↓

喷雾干燥得白色粉状物(此即为阳离子固色剂)