

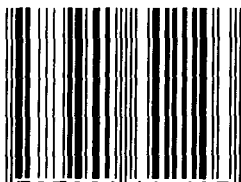
有机颜料化学及工艺学

(修订版)

周春隆 穆振义 编著

中国石化出版社

ISBN 7-80164-210-4



9 787801 642103 >

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；并介绍了颜色的测量以及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。

有机颜料化学及工艺学/周春隆，穆振义编著。一修订版。
—北京：中国石化出版社，2002
ISBN 7-80164-210-4

I. 有… II. 周… III. ①有机颜料-物理化学
②有机颜料-工艺学 IV. TQ616.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 030323 号

责任编辑：任翠霞

封面设计：况 晗

责任校对：赫 青

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

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

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北省徐水县印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 25.5 印张 650 千字

1997 年 6 月第 1 版 2002 年 7 月修订版

2002 年 7 月第 1 次印刷 累计印数 7000 册

定价：48.00 元

京工商广临字 2002.4.0041

修订版前言

《有机颜料化学及工艺学》一书自1997年初由中国石化出版社发行以来，受到了国内生产、科研、教学、应用以及外贸等部门的技术工作者的欢迎。为满足读者之需求，1999年出版社进行了第2次印刷。本书介绍的内容对该领域的工程技术人员和高校师生，学习、了解、掌握有机颜料的类型、物化特性、应用性能、合成技术、高档颜料商品剂型、表面改性技术、发展趋势以及相关中间体等起到了有益的作用。作者有机会将多年积累的点滴经验及收集到的国外该领域发展概况编写成书，为我国颜料界同仁尽微薄之力，并得到了读者的好评，在此深表谢意，同时对于书中存在的诸多不足之处表示歉意。

考虑到近年来有机颜料的合成技术、应用性能的评价、新结构类型颜料的表面改性及商品化技术等方面的新进展，作者应出版社之邀，对该书修改，补充部分章节的内容。其中包括国内外有机颜料的发展概况；重点补充了第十九章至第二十三章重要黄色、橙色、红色、紫色及蓝色有机颜料品种的具体合成工艺配方，力图为研究、开发新品种颜料提供某些借鉴；增加第十八章“颜色测量及其在有机颜料中的应用”，介绍测色的基本原理以及通过测色采用数字化评价颜料的颜色特性；对附录2的内容更新并补充国内近年投产的重要有机颜料商品及其主要生产厂家的名称；同时对全书文字、图表及印刷错误进行了改正。

鉴于作者学识水平所限，书中仍难免存在谬误之处，欢迎读者指正。希望该书修订版的出版、发行，将对读者了解有机颜料相关领域的内容，会更有所助益。

编者

2002年2月于天津

前 言

(第1版)

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

序

(第1版)

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。

中国化工学会染料学会理事、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

目 录



第一章 绪论	(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	(1)
1.3 有机颜料的分类	(2)
1.4 有机颜料的发展	(3)
1.5 国外有机颜料生产概况	(4)
1.6 国内有机颜料生产概况	(7)
参考文献	(8)
第二章 有机颜料生产中的重要中间体	(9)
2.1 概述	(9)
2.2 硝基芳胺衍生物	(9)
2.3 羧酰胺基、磺酰胺基芳胺衍生物	(13)
2.4 氯代苯胺及联苯胺衍生物	(14)
2.5 芳香胺磺酸及羧酸衍生物	(18)
2.6 乙酰基乙酰芳胺衍生物	(22)
2.7 吡啶酮衍生物	(25)
2.8 2-萘酚-3-羧酰胺衍生物	(28)
2.9 其它专用中间体的合成	(30)
参考文献	(34)
第三章 不溶性偶氮颜料	(35)
3.1 黄、橙色偶氮颜料	(35)
3.2 红色偶氮颜料	(50)
参考文献	(60)
第四章 色淀类颜料	(61)
4.1 2-萘酚类色淀颜料	(61)
4.2 2-羟基-3-萘甲酸衍生的色淀颜料	(64)
4.3 其它偶氮色淀颜料	(66)
4.4 三芳甲烷及其它类型色淀颜料	(69)
参考文献	(76)
第五章 酞菁类颜料	(77)
5.1 概述	(77)
5.2 酞菁的合成	(79)

5.3	铜酞菁的性质	(85)
5.4	酞菁绿颜料	(87)
5.5	铜酞菁的分子结构与晶型	(90)
	参考文献	(91)
第六章	稠环酮类还原颜料	(93)
6.1	概述	(93)
6.2	蒽醌稠环酮类颜料	(93)
6.3	靛族及硫靛类颜料	(98)
6.4	茈系颜料	(99)
	参考文献	(101)
第七章	其它类型有机颜料	(102)
7.1	喹吖啶酮类颜料	(102)
7.2	二噁嗪 (Dioxazine) 类颜料	(108)
7.3	喹酞酮类颜料	(110)
7.4	氯代异吲哚啉酮及异吲哚啉系列颜料	(112)
7.5	1,4-二酮吡咯并吡咯类颜料(DPP 颜料)	(119)
7.6	吡唑并喹啉酮类颜料(Pyrazoloquinazolone)	(123)
7.7	硝基及亚硝基颜料	(125)
7.8	氮甲川类(金属络合)颜料	(126)
	参考文献	(127)
第八章	荧光颜料及珠光颜料	(129)
8.1	无机荧光颜料	(129)
8.2	有机荧光颜料	(129)
8.3	分子结构与荧光特性	(134)
8.4	珠光颜料及有机珠光颜料	(138)
	参考文献	(140)
第九章	功能性有机颜料	(141)
9.1	概述	(141)
9.2	偶氮类功能性颜料	(141)
9.3	酞菁类功能性颜料	(145)
9.4	其它类型功能性有机颜料	(147)
	参考文献	(148)
第十章	有机颜料剂型与表面处理	(149)
10.1	有机颜料的剂型	(149)
10.2	颜料的表面处理原理	(151)
10.3	表面处理工艺的实施	(156)
	参考文献	(166)
第十一章	有机颜料晶型及 X-射线粉末衍射分析	(168)
11.1	晶型及其特性	(168)
11.2	同质异晶性能的鉴定方法	(169)

11.3	X-射线衍射分析法在染料、颜料中的应用	(170)
11.4	偶氮颜料的晶型与X-射线衍射图	(173)
11.5	铜酞菁颜料的晶型及其转变	(176)
11.6	花系、还原类颜料的晶型	(178)
11.7	喹吡啶酮颜料的晶型	(180)
11.8	二噁嗪紫(P.V.23)晶型	(180)
11.9	DPP类颜料(P.R.254)的晶型	(181)
	参考文献	(182)
第十二章	有机颜料分子结构与热稳定性	(183)
12.1	有机颜料热稳定性及其重要性	(183)
12.2	分子结构与热稳定性	(183)
12.3	热分析在颜料热稳定性评价中的应用	(196)
	参考文献	(204)
第十三章	有机颜料的形态学——分散、粒度与性能	(206)
13.1	粒子类型及光学特性	(206)
13.2	粒径大小与分布的测定	(208)
13.3	分散方法及分散状态的评价	(211)
13.4	比表面积及其测定方法	(213)
	参考文献	(215)
第十四章	有机颜料润湿及分散体稳定性	(217)
14.1	概述	(217)
14.2	颜料粒子的润湿作用	(217)
14.3	颜料的分散工艺与设备	(220)
14.4	颜料分散体的稳定性	(221)
14.5	表面活性剂在颜料分散中的应用	(225)
14.6	颜料分散体的絮凝作用	(227)
	参考文献	(229)
第十五章	有机颜料挤水转相工艺	(230)
15.1	概述	(230)
15.2	挤水转相工艺特点	(230)
15.3	挤水转相工艺的基本原理	(232)
15.4	挤水转相过程的主要影响因素	(234)
15.5	挤水转相工艺、设备	(240)
	参考文献	(246)
第十六章	有机颜料色母粒(制备物)及塑料着色	(248)
16.1	概述	(248)
16.2	有机颜料对塑料着色的特性	(248)
16.3	着色剂的主要类型	(249)
16.4	有机颜料色母粒及着色工艺	(252)
	参考文献	(255)

第十七章 有机颜料应用性能与评定	(256)
17.1 概述	(256)
17.2 应用性能与评定方法	(256)
参考文献	(264)
第十八章 颜色的测量及其在有机颜料中的应用	(265)
18.1 颜色测量基本原理与方法	(265)
18.2 测色在有机颜料中的应用	(272)
18.3 色深值及标准深度	(277)
18.4 某些有机颜料品种光谱反射曲线	(279)
参考文献	(282)
第十九章 黄色有机颜料重要品种的合成	(283)
19.1 概述	(283)
19.2 黄色有机颜料重要品种合成工艺	(283)
参考文献	(304)
第二十章 橙色有机颜料重要品种的合成	(305)
20.1 概述	(305)
20.2 橙色有机颜料重要品种合成工艺	(305)
参考文献	(311)
第二十一章 红色有机颜料重要品种的合成	(313)
21.1 概述	(313)
21.2 红色有机颜料重要品种合成工艺	(313)
参考文献	(342)
第二十二章 棕、紫色有机颜料重要品种的合成	(343)
22.1 概述	(343)
22.2 棕色有机颜料重要品种合成工艺	(343)
22.3 紫色有机颜料重要品种合成工艺	(345)
参考文献	(350)
第二十三章 蓝、绿色有机颜料重要品种的合成	(351)
23.1 概述	(351)
23.2 蓝色有机颜料重要品种合成工艺	(351)
23.3 绿色有机颜料重要品种合成工艺	(360)
参考文献	(364)
附录 1 有机颜料生产中的重要中间体品种	(365)
(1) 芳胺衍生物(色基)类	(365)
(2) 芳胺磺酸及萘酚磺酸(羧酸)类	(368)
(3) 乙酰基乙酰芳胺衍生物	(370)
(4) 吡啶啉酮衍生物	(372)
(5) 2-萘酚-3-羧酰胺衍生物(AS类)	(373)
附录 2 国内生产的有机颜料品种	(376)
附录 3 塑料着色用有机颜料品种	(387)

第一章 绪 论

1.1 有机颜料的概念

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被着色物着色的物质，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(CdS 镉黄、Cr₂O₃ 铬绿、Pb₃O₄ 红丹、HgS 朱红、K₄[Fe(CN)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SO₃Na、—COONa 及碱性染料，可以与特定的色淀化剂如碱上金属盐(CaCl₂、BaCl₂ 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的发展。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，以满足高档涂料及油墨的要求。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(PbCrO_4)、红丹(PbS)、朱红(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墨，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

- ① 2-萘酚衍生的色淀
- ② 2-羟基-3-萘甲酸系列色淀
- ③ 其它类型偶氮色淀

(4) 偶氮缩合型颜料

(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) 硫靛系颜料
 - (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) 茈类颜料
 - (6) 茈类颜料
 - (7) 喹吡啶酮类颜料
 - (8) 吡咯并吡咯二酮(DPP)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

如果按应用性能及色谱变化分类，可有如下次序：

1. 乙酰基乙酰芳胺类
2. 吡唑啉酮类
3. 2-萘酚类色淀
4. 2-羟基-3-萘甲酸类色淀
5. 2-羟基-3-萘甲酰胺类(色酚 AS 衍生物)
6. 萘酚磺酸偶氮色淀类
7. 三芳甲烷类色淀
8. 铜酞菁类(Phthalocyanines)
9. 蒽醌、蒽族衍生物
10. 喹吡啶酮衍生物(Quinacridone)
11. 二噁嗪类(Dioxazine)
12. 氮甲川类(Azomethine)
13. 荧光玉红类(Flourubine)
14. 萘吲哚啉二酮类(Naphthindolizinedione)
15. 其它杂类颜料

在此排列中从 1~7 类其颜色从黄色、橙色、红色到蓝色逐渐加深；而 1~6 类为单、双偶氮类颜料(包括不溶性及色淀类)；8~12 类则属于应用性能优异的高档有机颜料。

1.4 有机颜料的发展

有机颜料是伴随着有机染料的技术进步而逐渐地发展起来的，并形成具有特殊性能、相对独立的有机着色物质，广泛应用于各领域中。

人们最早使用的颜料为无机颜料，如赤铁矿、褐铁矿等，颜色仅为红、棕褐色。最早的有机颜料是从植物中提取出来的媒染染料，在染色后用金属盐处理，生成不溶性色淀类。自从 1856 年由 Perkin 在合成奎宁时制备了紫色染料——苯胺紫(Mauveine)；1964 年由 Greiss 发现重氮化、偶合反应后，才开始人工合成有机染料与颜料。

第一个直接用水溶性染料制备的颜料是在 1899 年合成的立索尔红(Lithol Red)，并且是

以钠盐形式出售。如果从钠盐转变为钡盐或钙盐，可以明显提高其着色强度，因此相继制备出钡盐及钙盐色淀作为真正的色淀类红色颜料应用。不久在 1903 年又推出色淀红 C (Lake Red C)，这些品种至今尚具有实际应用意义。

在以可溶性偶氮染料进行色淀化合成颜料的基础上，直接利用不含水溶性基团的原料合成了不溶性的偶氮颜料，如 1895 年合成的邻硝基苯胺橙，1905 年合成的氯代对位红(C.I. 颜料红 4)(C.I. 染料索引)，耐光牢度优良的甲苯胺红(C.I. 颜料红 3)，及 1907 年出现的二硝基苯胺橙(C.I. 颜料橙 5)。

作为一类有重要使用意义的黄、橙色单偶氮颜料是 1909 年发表专利，1910 年投放市场的汉沙系颜料，代表的品种如 Hansa Yellow G (G.I. 颜料黄 1)。1911 年以 3,3'-二氯联苯胺代替一元胺与乙酰基乙酰苯胺合成了重要的双偶氮黄色颜料联苯胺黄 G (G.I. 颜料黄 12)，其着色强度约为汉沙黄的两倍，且较少发生颜色的迁移现象，至今仍为印墨中重要的黄色颜料。

作为有机颜料发展的另一关键品种是 1935 年酞菁蓝的问世。相继在 1938 年又推出酞菁绿。至此，填补了性能优异的蓝、绿色谱有机颜料品种的空白。由于合成工艺简便，成本低，色光鲜艳，着色强度高，具有优异的耐光、耐气候牢度与耐热、耐化学试剂的稳定性，自此产量不断增加，而且已研究、开发出不同晶型的产品。

在有机颜料的主要色谱黄、红、蓝、绿等基本配套的基础上，从 1950 年起开始研究开发与蓝、绿色谱具有相近的应用牢度的黄、橙、红、紫色谱的颜料品种。行是 1954 年汽巴-嘉基公司开发了耐热性、耐迁移性良好的黄色、红色偶氮缩合型颜料，牌号为 Cromophthal，接着，1955 年美国杜邦公司出售了喹吖啶酮类红、紫色颜料，1960 年德国赫斯特公司将黄、橙、红色苯并咪唑酮类颜料推向市场。近年还有由拜尔公司推出噻唑并噻唑啉酮类橙色颜料及汽巴-嘉基公司推出的新产品 DPP 类红色颜料(C.I. 颜料红 254,255)等。

纵观有机颜料的发展过程，可将其分为三个不同阶段。从开始合成立索尔红直至酞菁绿的问世，是各种色谱的基本配套，并且逐步以着色强度高、颜色鲜艳的有机颜料品种替代无机颜料品种，是发展速度比较慢的第一阶段。第二阶段是二次世界大战以后，从 1954 年开始，由于高分子材料(塑料、树脂、合成纤维)的迅速发展，对着色剂的应用性能提出更高、更新的要求，促进了各类新型有机颜料的开发、生产，相继出现了应用性能优良(耐热、耐气候牢度、耐迁移)的新品种，其中主要是黄、橙、红、紫色谱的杂环类型颜料。到了 70 年代，有机颜料的发展进入速度变慢的第三阶段，这段时间尽管新型杂环结构品种也有商品出售，但真正工业化的品种比例甚小，而重点的技术发展转向如下几方面：

①寻求更合理、新的合成工艺路线，改变原料，降低已有品种的生产成本，并着手解决或减少对环境的污染。

②加强基础理论研究，探讨颜料晶体结构表面特性，对已有的颜料品种实施特定的表面处理，增加或再赋予新的应用性能，以满足应用部门的要求。

③开发颜料的新剂型，出现各种不同的应用剂型，如预分散型颜料，颜料制备物，色母粒，易分散型或直接分散型以及功能性颜料等。

1.5 国外有机颜料生产概况

随着石油化工、印刷工业、汽车工业、涂料工业的发展，作为精细化工重要分支领域的有机颜料生产，在近十多年有了新的发展。全世界有机颜料生产厂家近 400 家，1996 年全世

界有机颜料产量约 210kt, 其中美国、西欧及日本的产量约占 77% (美国约占 27%, 西欧占 35%, 日本占 15%); 到 2000 年有机颜料的总产量已达 250kt 左右。全世界有机颜料每年以 3% 速度增长。

生产量大于 5000t/a 的约有 15 家, 而且多年来生产染料、颜料的各大公司不断调整产品结构, 改善经营管理, 逐步地相互进行了合并、重组。例如瑞士汽巴公司与嘉基公司合并为 Ciba-Geigy 公司; 德国赫斯特(Hoechst)公司合并了卡色拉(Cassela)公司; 英国 ICI 公司合并了法国夫兰克(Francolor)公司; 意大利的阿克纳(Acna)公司在 20 世纪 70 年代后逐渐退出染料、颜料行业。在此基础上, 近年来各大公司经营结构又发生了深刻的变化, 如 ICI 公司把染料移至 Zeneca Specialities 公司, 该公司只制造喷墨印花用染、颜料; 德国 Hoechst 公司与 Bayer 公司于 1995 年, 将各自的染料部门合并, 组成新的德士达(Dystar)公司, 专门生产各类纤维用染料。

瑞士山道士(Sandoz)公司在 1995 年, 只保留生物制品及医药, 而把染、颜料部门单独成立科莱恩(Claiant)公司, 并在 1997 年将 Hoechst 公司的颜料、高分子添加剂部门并入其中, 使 Claiant 公司成为最大的颜料、染料生产公司。

科莱恩公司占有欧洲市场份额的 30%~40%, 在全世界有机颜料市场中占 22%; 并正在扩大偶氮颜料的产量, 从每年 55kt 提高到 65kt; 同时与韩国 Songwon Color 公司合资生产优质颜料: 偶氮、酞菁、喹啉等; 在天津合资建立科莱恩(天津)有限公司, 生产分散染料; 与天津染化八厂合资建立科莱恩(天津)颜料有限公司, 生产偶氮颜料品种。届时, 该公司在亚洲有四个生产基地: 中国, 日本, 印度与韩国。

合并的 Ciba-Geigy 公司在 1996 年将医药部门单独成立 Novartis 公司, 进而在 1997 年又与 Sandoz 公司组建了汽巴精细化学品公司(Ciba Speciality Chemicals Co.), 主要生产染、颜料, 助剂与织物整理剂。

瑞士汽巴公司, 近年来根据对新产品的需求量日益增加的趋势, 决定加大对有机颜料的投入, 其中大部分投资在苏格兰的佩兹利建设生产厂, 主要生产经典的偶氮颜料及酞菁颜料, 销售的经典颜料量占世界总量近一半; 该公司在韩国合资建立大韩瑞化学有限公司, 生产常规的有机颜料产品; 1996 年又在中国青岛合资建立青岛-汽巴颜料公司, 生产黄色偶氮颜料; 高档颜料(如喹吖啶酮类等)在瑞士巴塞尔及美国生产; 在荷兰的马斯克里赫特生产分散体制备物。

德国巴斯夫公司, 是西欧大型化工公司唯一保留纤维用染料及颜料的, 1996 年合并了 Zeneca Specialities 公司的染料部门, 1998 年将纤维用染料、颜料、助剂、皮革化学品及印刷油墨等合并为一个部门。该公司在中国上海与上海染料公司合资, 后改为独资上海巴斯夫染料化工公司, 年产偶氮颜料 6000t, 铜酞菁颜料 5000t 及纺织皮革助剂 26.8kt 以及金属络合染料等。

日本生产颜料的, 公司主要有: 大日本油墨(Dainippon Ink, DIC), 大日精化(Dainichiseika color)及东洋油墨(Toyo Ink)。其中大日本油墨在深圳建立深日油墨有限公司, 并决定在南通建立年产 2000t 的偶氮型颜料生产厂; 东洋油墨在天津合资建立天津东洋油墨有限公司, 生产各种油墨及相关的偶氮颜料与酞菁颜料, 在广州(斗门)建立非三氯苯工艺生产 Cupc 产品。

有机颜料主要应用于油墨、油漆、塑料树脂的着色, 涂料印花及其它文具、纸张、蜡制品、橡胶制品等的着色。世界有机颜料的应用总的趋势仍是以油墨占首位, 次之为油漆、塑料行业, 如表 1-1 所示, 仍以油墨、涂料为主要消耗部门。据预计, 对塑料、纤维用途的

比例将有进一步增长的趋势，而在油漆中的用量将有所降低。

表 1-1 各国有机颜料主要用途比例

用 途	世界平均/% (1996 年)	美国/% (1996 年)	日本/% (1996 年)	西欧/% (1985 年)
印刷油墨	52	60	55	50
油漆、涂料	24	16	24	24
塑料	12	12~15	13	20
涂料印花浆	4		4	
纤维母粒	3			
纸张	2			
其它	3	5~6	5	6

如果按生产的有机颜料色谱来分，世界各国均以三种基本颜色，即黄、红及蓝色颜料占重要比例，其中尤其以红色谱品种比例为最高，表 1-2 列出了西欧、美国、日本与中国的色谱产量比例。

表 1-2 各国颜料色谱产量比例

色 谱	美 国/% (1987 年)	日 本/% (1986 年)	西 欧/% (1987 年)	中 国/% (1990 年)
黄 色	27.9	18.0	28.5	11.2
橙 色	2.2	2.2	4.0	1.5
红 色	33.0	27.6	33.5	48.0
紫 色	4.7	3.0	3.2	0.9
蓝 色	27.8	36.2	25.0	24.0
绿 色	3.4	10.0	6.0	13.3

按颜料不同化学结构来分，有机颜料则以偶氮类(包括不溶性及色淀类)为主，产量占绝对优势；其次为铜酞菁类(蓝、绿色谱)。尽管有机颜料品种繁多，按《染料索引》统计，不同结构的品种有近 500 种(其中黄色占 25%，橙色占 9.9%，红色占 41%，紫色占 7.7%，蓝色占 9.6%，绿色占 3.4%)，但世界各国主要厂家仍集中生产十多种重要的颜料品种，如美国、日本在 1980 年生产的重要品种产量次序如表 1-3 所示。

表 1-3 美国、日本主要品种产量及相对比例

美 国			日 本		
品 种	产量/t	比例/%	品 种	产量/t	比例/%
联苯胺黄	7528	23.9	酞菁蓝	8070	39.8
酞菁蓝	4440	14.1	联苯胺黄	3550	19.7
立索尔红	3720	11.8	洋红 6B	1920	11.5
色淀红 C	1720	5.5	色淀红 C	1880	10.4
酞菁绿	990	3.2	酞菁绿	1400	8
永固红	900	2.9	永固红	1100	2

如果按有机颜料的应用性能、质量的高低分为低、中、高档三类，则不同档次品种产量相对比例各国亦有明显差别，仍以世界平均值及美国、日本、中国为例，如表 1-4 所示。

表 1-4 有机颜料档次品种与相对比例

品种档次	世界	美国	日本	中国
低档，相对比例/%	35	26	42	70
中档，相对比例/%	60	70	55	29
高档，相对比例/%	5	4	3	1

世界各国有有机颜料产量与染料产量的相对比值平均值为 1:3，西欧为 1:2.6，美国 1:2.5，日本 1:2.5，中国为 1:8~10。

1.6 国内有机颜料生产概况

我国有机颜料的生产自 20 世纪 50 年代初开始，60 年代曾有过较大的发展。近年来有机颜料的产量又有更大的发展，但产量仍未满足需要，品种不齐全，尤其缺少高档颜料品种，有机颜料的产量与染料产量之比仅为 1:10，远较世界上 1:3 的比例为低。近年来我国有机颜料的产量增长迅速，10 年间(1982~1992 年)产量从 6220t/a 增加至 16kt/a，增长了两倍多。最近几年我国有机颜料的产量逐年增加，生产平均年增长率达 17%，2000 年产量已突破 70kt，预计到 2005 年产量将超过 80kt，与染料产量比为 1:4.3。其中合资与独资企业产量约占国内总产量的 20% 以上。

目前国内有机颜料生产厂家约 150 家，年产量从数十吨到上万吨，产量在 1000t/a 约 20 家，其中产量较大的如：上海巴斯夫、上海会波、常州比美、杭州百合、无锡新光、江苏双乐、蓬莱新光、龙口太行、河北捷虹、衡水美利达、瑞安宝源、天津科莱恩等化工有限公司。2000 年国内有机颜料不同色谱品种产量比例如表 1-5 所示。

表 1-5 不同色谱品种、产量比例

颜料色谱	品种数目	产量比例/%	产量/t
黄色颜料	33	15	11000
橙色颜料	5~6	~2	
红色颜料	60	40	29000
紫色颜料	3	~1	
蓝色颜料	5	32	23000
绿色颜料	5	11	8100

纵观我国有机颜料工业从初期的年产量不足 10kt，品种少，产品几乎均为通用的粉状剂型，迅速地发展到目前年产量 70kt 有机颜料。为满足应用部门的需求，国内开始重视有机颜料表面改性与商品化技术，生产具有不同应用特性的颜料剂型，如胶印油墨、溶剂油墨、水性油墨用的品种；高档水性涂料、汽车漆料、塑料用的易分散型产品品种。与此同时，为提高产品的附加值，调整产品结构，开发了若干黄、橙、红、紫色谱高档有机颜料品种，以适应涂料工业、塑料工业不断提出的高性能的要求。

参 考 文 献

- [1] T. C. Patton. Pigment Handbook. John Wiley and Sons Inc. The World Organic Pigment Market, 1987,1:417
- [2] 周春隆. 有机颜料工业技术的发展. 染料工业,1991,28(6):1
- [3] Kirk. Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons Inc. Production and Economic Aspects, 1982,17:865
- [4] 鹏博. 近年有机颜料技术进展. 上海染料,1993,6:15
- [5] 范荣香. 世界有机颜料生产概况,2000
- [6] 林泽伟. 我国有机颜料发展概况生产现状. 2001年全国染料印染信息发布会暨技术交流会论文报告集,2001,92
- [7] 田利明. 2000年染料、有机颜料生产与进出口情况论文报告集,2001,80