

染料丛书

分散染料

FENSAN RANLIAO

杨新玮 张澍声 编著
翁绍琳 审



化学工业出版社

染料丛书

分散染料

杨新玮 张澍声 编著

翁绍琳 审

化学工业出版社

内 容 提 要

本书对偶氮、蒽醌及其他类型分散染料的合成原理、工艺、应用技术进行了详细阐述，对分散染料的后加工亦比较详细地作了介绍；附录中还列出了中、英商品名称索引、主要染料公司缩写及常用词缩写。

染 料 丛 书 分 散 染 料

杨新玮 张澍声 编著

翁绍琳 审

责任编辑：江莹

封面设计：任辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168¹/₃₂印张18⁵/₈字数512千字

1989年10月第1版 1989年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,000

ISBN 7-5025-0405-2/TQ·295

定 价9.70元

前 言

随着石油化工和高分子化学的发展，聚酯纤维（涤纶）及其混纺织物发展很快，而分散染料主要用于聚酯及其混纺的印染，所以发展也是很快的。

国外以分散染料命名的书籍尚未见报道，大多是在综合性的染料化学书籍中涉及到一些有关分散染料的内容，其中最为著名的是印度Venkataraman K. 所著《合成染料化学》(The Chemistry of Synthetic Dyes), 它基本上是根据国外分散染料专利整理而成，对于分散染料结构与性能之间的关系，以及有关分散染料制造方法等叙述不多，特别是一些分散染料结构并未指出相应的国外商品名称以及《染料索引》(Colour Index) 编号，更没有提到我国的商品名称。其他染料化学书籍，这方面的内容就显得更加不够，使我国读者感到很不方便。因此，我们在参阅《合成染料化学》基础上，补充了近年来国内外发表的一些材料，编写了《分散染料》一书。

分散染料发展极为迅速，在编写过程中，国外不断有新的结构和新的专利发表，并不断有综合评述性文章报道，由于篇幅所限，本书仅选择了部分编者认为针对性较强的内容加以介绍。

本书共计八章，第一章是分散染料概述，第二、三、四章是关于偶氮型、蒽醌型和其他类型分散染料的介绍，第五、六、七章是关于聚酯混纺、各种特殊应用工艺及聚丙烯纤维用分散染料介绍，第八章是关于分散染料加工问题的介绍。

为了便于读者查找商品分散染料，书后附录列出了中文和英文商品名称索引、书中主要染料公司缩写及常用缩写词。

书中第二、三章为张澍声同志编写，第八章为翁绍琳同志编写，其余各章及书后附录为杨新玮同志编写，翁绍琳同志承担了本书的审校工作。

由于编者的业务水平所限，编写时间比较短促，书中难免有不少缺点和错误，希望广大读者不吝指正。

编者

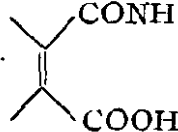
一九八七年十二月

目 录

第一章 绪言	1
第一节 什么是分散染料	1
第二节 分散染料发展史	2
第三节 分散染料的发展现状	5
第四节 分散染料的用途	11
第五节 分散染料的展望	13
第二章 偶氮型分散染料	16
第一节 偶氮型分散染料概述	16
第二节 染料结构与性能关系	19
一、电子效应与颜色关系	19
二、位阻效应与颜色关系	29
三、染料结构与耐晒、耐升华性能间的关系	36
1. 染料结构与耐晒牢度间的关系	36
2. 染料结构与升华牢度间的关系	50
第三节 单偶氮分散染料	65
一、苯-偶氮-苯型染料	65
二、苯-偶氮-萘型染料	112
三、杂环偶氮染料	120
1. 杂环偶合组分	121
2. 杂环重氮组分	143
第四节 双偶氮分散染料	159
第三章 蒽醌型分散染料	183
第一节 概论	183
一、概述	183
二、染料结构与色泽的关系	184
三、染料结构与各项牢度性能的关系	188
1. 染料结构与升华牢度的关系	188

2. 染料结构与耐晒牢度的关系	189
3. 染料结构与烟熏牢度的关系	193
四、几种主要中间体的合成	194
1. 蒽醌的合成	194
2. 1-氨基蒽醌的合成	197
3. 溴氨酸的制备	198
第二节 1-羟基-4-氨基(取代氨基)蒽醌	200
第三节 1-氨基-4-羟基蒽醌的 β -取代衍生物	208
第四节 1,4-二氨基(取代氨基)蒽醌	221
第五节 1,4-二氨基(取代氨基)-2,3-取代蒽醌	231
第六节 α -位四取代的蒽醌衍生物	252
第七节 其他类型蒽醌衍生物	273
第四章 杂类分散染料	304
第一节 硝基二苯胺分散染料	304
一、简单的硝基二苯胺分散染料	304
二、磺酰胺基烷基衍生物	306
三、磺酰胺基芳基衍生物	307
四、分散黄FL的改进	310
五、硝基吡啶酮染料	311
第二节 甲川分散染料	312
一、染料结构与性能的关系	312
二、二醋酸纤维染料	314
三、 β,β -二氰基苯乙烯染料	315
四、含两个乙烯基的苯乙烯染料	319
五、含杂环的甲川染料	321
六、多氰基甲川染料	324
第三节 喹啉酮染料	326
第四节 萘醌染料	331
第五节 其他染料	336
一、萘酰亚胺染料	336
二、茜酮染料	339
三、萘内酰胺染料	346

· 四、香豆素染料	349
五、苯并氧(硫)杂蒽染料	353
六、氮杂内酯染料	356
七、甲亚胺染料	358
八、蒽嵌嘧啶染料	360
九、喹唑啉酮染料	361
十、稠环染料	362
十一、其他杂类染料	363
第五章 聚酯混纺用分散染料	379
第一节 聚酯混纺织物发展概况	379
第二节 聚酯混纺织物的染色	379
第三节 单一染料	381
一、Polyestren染料	382
二、Cellestren染料	386
三、Dybln染料	391
四、分散交链染料	395
五、分散活性染料	397
第四节 混合染料	402
一、分散/还原混合染料	402
1. Polyestren A (CFM-FH)	403
2. Resithren (BAY)	403
3. Cottestren (BASF)	404
4. Unithron K (NSK)	404
5. Teryon Supra (MDW)	404
二、分散/活性混合染料	404
1. Teracron (CGY)	405
2. Drima fon (S)	406
3. Procilene PC (ICI)	406
三、分散/直接混合染料	415
四、其他混合染料	417
第六章 新型应用工艺专用分散染料	422
第一节 转移印花	422

一、转移印花原理	422
二、转移印花发展概况	423
三、转移印花用染料	425
1. 苯乙烯染料	433
2. 偶氮染料	434
3. 蒽醌染料	436
第二节 溶剂染色	444
一、溶剂染色原理	444
二、溶剂染色发展概况	445
三、溶剂染色用染料	446
1. 偶氮型分散染料	449
2. 蒽醌型分散染料	452
3. 其他类型分散染料	453
第三节 斑点印染	454
一、聚酯印染原理	454
二、微画染料的发展	454
三、微画染料的制造	455
第四节 水暂溶性分散染料	457
一、分散染料羟基的酯化	457
二、染料-R-CH ₂ CH ₂ NMeCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na 的暂溶性分散染料	459
三、含有  基的暂溶性分散染料	462
四、含有季铵基的染料	466
五、含羧酸基等成盐的暂溶性分散染料	467
六、含磺酸基成盐的暂溶性分散染料	467
七、含磺酸基的暂溶性分散染料	468
八、含羧甲砷基的暂溶性分散染料	469
九、分散酸性染料	470
十、分散活性染料	471
第七章 聚丙烯纤维专用分散染料	479
第一节 聚丙烯纤维的发展概况	479
第二节 聚丙烯纤维的染色性能及改进方法	481
一、表面处理改性	483

二、接枝改性	484
三、混入添加物改性	485
1. 添加低分子化合物	485
2. 添加高分子聚合物	485
3. 添加金属盐	487
第三节 未改性聚丙烯纤维的染色	489
第四节 未改性聚丙烯纤维的原浆着色	490
第五节 未改性聚丙烯纤维用分散染料	491
一、偶氮型分散染料	496
1. 单偶氮型分散染料	496
2. 双偶氮型分散染料	500
3. 杂环偶氮型分散染料	503
二、蒽醌型分散染料	505
三、其他染料	507
第六节 改性聚丙烯纤维用分散染料	507
一、高聚物改性聚丙烯纤维用染料	507
二、金属盐改性聚丙烯纤维用染料	509
1. 镍盐改性聚丙烯纤维用染料	510
2. 铝盐改性聚丙烯纤维用染料	515
3. 锌盐改性聚丙烯纤维用染料	516
第八章 分散染料的商品化加工	521
第一节 概述	521
第二节 晶型	523
第三节 颗粒分布与研磨	532
第四节 分散剂	541
第五节 干燥	555
第六节 拼混	556
附录一 中文商品名索引	562
附录二 英文商品名索引	568
附录三 英文字序索引	582
附录四 书中染料公司缩写名介绍	584
附录五 书中缩写字对照	586

第一章 绪 言

第一节 什么是分散染料

顾名思义，分散染料是在染色过程中的开始阶段呈分散状态进行染色的一类染料，其颗粒细度要求在1微米左右，借分散剂的存在，很均匀地分散在水中。以往，由于分子结构中不含强水溶性基团，如磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ），因此一般认为分散染料是一类水中不溶解的染料。随着生产的发展和对客观事物认识的加深，认识到分散染料在高温高压的条件下，在水中溶解度增加很大，在常温条件下微溶于水。奥特瓦卡（Jaroslav Odvarka）提出了测定分散染料溶解度的方法（在 135°C 以下的条件），故对分散染料的定义，更确切地说应改为分散染料是非电离性，微溶于水，以微细的颗粒能稳定地悬浮于分散液中进行染色的染料。分散染料在高温高压条件下的染色机理也提出了新的解释，其过程是染料分散在染浴中，然后呈单分子溶解在水中，单分子吸附在纤维表面，最后扩散到纤维内部中去。分散染料的分子中含有一 OH 、一 NH_2 、 $=\text{NH}$ 、一 NHAr 、一 NO_2 、一 NO 、一 CN 、一 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等取代基，染料的基本化学结构是偶氮、蒽醌、噻唑、噻吩、萘醌、咪唑、嘧啶、吡啶等。

分散染料的生产过程是将有关各种化学原料经过多种化学反应合成为“原染料”（分散染料的“原染料”有些地方称作“颜料”），从化学角度看，化学反应是完成了，但还不能成为商品和直接拿来应用，还需经过商品化加工，商品化加工又称之为后处理加工，如稳定晶型，研磨成微细颗粒，混入促使分散、抗氧化、防尘、渗透等目的之助剂，相互拼混成一定标准色光和强度的商品。

分散染料主要用于聚酯纤维和醋酸纤维的印染，也可用于聚酰胺纤维（锦纶）及聚丙烯纤维（丙纶）的印染；某些分散染料在商

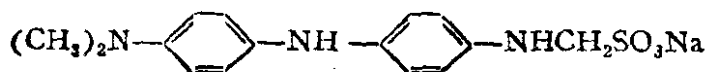
品化加工时改为颜料要求的加工过程（即颜料化加工）也可当作颜料来应用。

第二节 分散染料发展史

“分散染料”这一类称正式见于1952年版本的《合成染料化学》一书中。当时“分散染料”一语不过是醋酸纤维染料的同义词，个别书刊上仍习惯称“醋酸纤维染料”，所以追溯分散染料的发展，还应回到醋酸纤维染料上去。

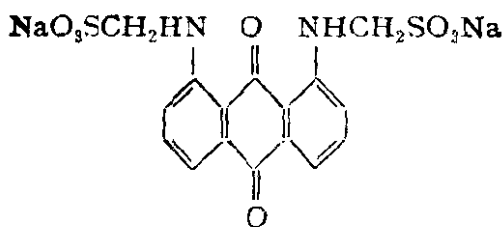
醋酸纤维于1921年工业化成功。醋酸纤维的自由羰基含量少，吸湿性小，不能使用一般染棉的直接染料或染丝、毛的酸性染料来进行染色。因此，在当时研究了专用于染醋酸纤维的染料，故称为“醋纤染料”。在1923年第一版“染料索引”（Colour Index）上系采用这一名称。

第一个醋纤染料的商品牌号是 Ionamine，它是醋酸纤维投入市场的第二年开始生产的。它实际上是水溶性醋纤染料，属于含有亚甲基磺酸的酸性染料，系由当时的英国染料公司（BDC）生产，有以下4个品种：



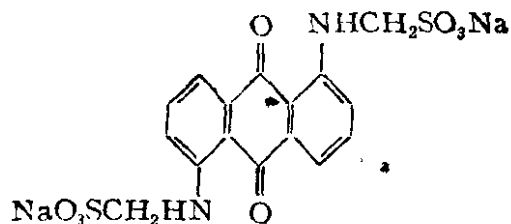
Ionamine Black A

(C. I. 13030)



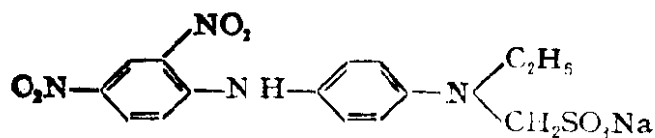
Ionamine Pure Blue G

(C. I. 63605)



Ionamine Pure Blue R

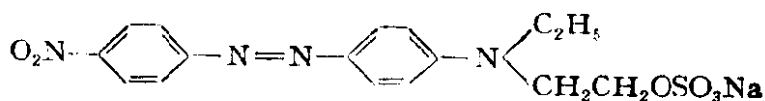
(C. I. 63320)



Ionamine Red KA

(C. I. 13040)

后来该公司又生产一类用于醋酸纤维的酸性染料,取名为Solacet染料,也属于水溶性染料,如Solacet Fast Scarlet B,结构式为:

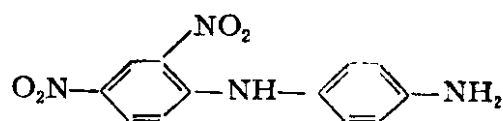


Solacet Fast Scarlet B

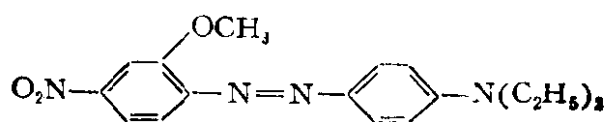
(C. I. 酸性红147, C. I. 13055)

以上这些染料由于性能不好,早已在市场上被淘汰。

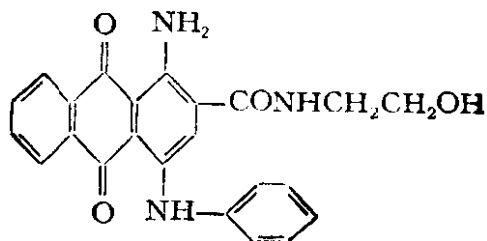
英国 BrC 公司生产了水不溶性醋纤专用染料,称之为 SRA 染料。SRA 染料是将不含强水溶性基团的原染料在磺化蓖麻醇酸(Sulfo-Ricinolic Acid) 中用胶体磨研磨成胶体分散状态,以浆状料出厂,结构式如下:



SRA Gold Yellow IX (BrC) (C. I. 10375)



SRA Red III (BrC) (C. I. 11070)



SRA Fast Blue FSI (BrC)

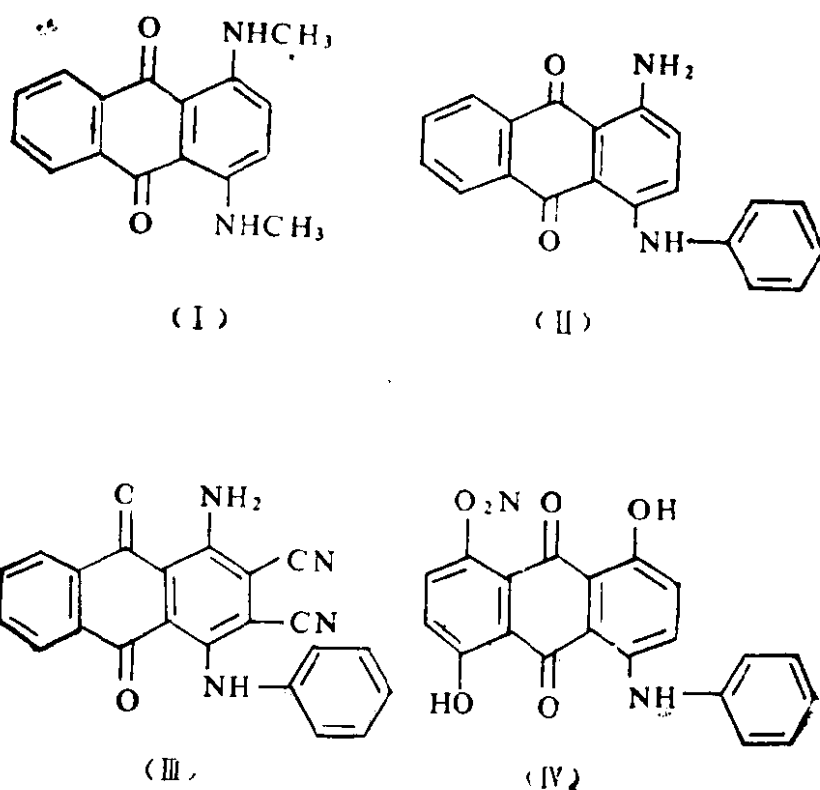
C. I. 分散蓝28 (C. I. 62065)

这类分散染料实际上已经具备后来大量生产的分散染料之

维型。

但是，著名的醋纤染料，人们仍以德国IG公司的 Celliton 牌号作为标志，并正式开辟了分散染料的领域。

1941年聚酯纤维（涤纶）投入工业化生产。由于聚酯纤维的优良性能，所以随着石油化工的发展，聚酯纤维增长很快。原来的醋纤染料虽可用于聚酯纤维的印染，但由于染料结构过于简单，牢度性能不佳，尤其是升华牢度很差，不能满足聚酯纤维印染的要求。以氨基蒽醌系醋纤染料为例，这种染料的耐烟熏牢度不好，而染料的烟熏牢度与染料的结构直接有关。当烷氨基被芳胺基取代，在氨基邻位引入—CN、—CF₃、—CONH₂等负性基团可提高耐烟熏牢度，如染料 I ~ IV。这些染料的耐烟熏牢度依次递增。



耐烟熏牢度：I < II < III < IV

染料工作者通过在染料分子中引入极性基团或增大染料分子量的方法，使染料牢度性能得以改进，尤其是耐升华和耐晒牢度有明显提高，发展成聚酯纤维的专用分散染料。

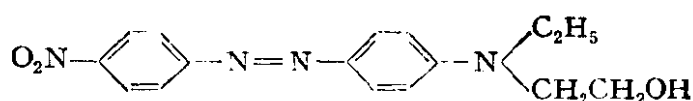
目前, 聚酯纤维采用分散染料染色, 按其所消耗能量的大小 (或所适用的染色温度) 分为低能型 (低温型)、中能型 (中温型) 和高能型 (高温型), 也即E型、SE型和S型三档。

E型分散染料 (低能型): 上染率较高, 匀染性较好, 升华牢度较差, 适于高温高压法、载体法及经轴染色 (beam dyeing)。

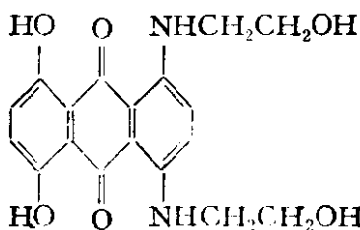
S型分散染料 (高能型): 匀染性较差, 升华牢度较好, 适于 205~220°C 热熔固色及树脂整理, 也适于耐久性压烫 (permanent press), 即俗称的PP整理。

SE型分散染料 (中能型): 性能介于S型、E型之间, 适于各种染色方法, 适应性强, 兼有S型、E型的优点。

分散染料按其化学结构的不同, 可分成各种类型, 但以偶氮型为主, 其次为蒽醌型, 此外还有甲川型、硝基三苯胺型、喹啉酮型等, 但所占比例不大。最早的具有代表性的偶氮型和蒽醌型分散染料之结构式如下:



C. I. 分散红1 (C. I. 11110)



C. I. 分散蓝7 (C. I. 62500)

1968年在国外的商品分散染料中, 按其结构类型而言, 单偶氮型染料占50%, 蒽醌型占25%, 双偶氮型10%, 其他各种类型各占1~3%。而到1975年第三版“染料索引”(Colour Index) 连同其补篇在内, 单偶氮型占50%, 蒽醌型占32%, 双偶氮型占4%, 甲川型占3%, 硝基二苯胺型占2%, 其它各种类型均小于2%。

第三节 分散染料的发展现状

由于聚酯纤维的迅速发展, 国外分散染料的增长很快, 最近国

外新建的染料车间有相当一部分是分散染料车间。如日本三井东压公司和联邦德国巴斯夫公司联合投资建成一座年产4,000 t分散染料的车间,生产Palanil类型的分散染料,该车间的兴建耗资5,800万美元。

日本分散染料的产量,1977年为12,464t,1978年为13,402t,1979年为15,103t,1980年为13,643t,1981年为14,330t,1982年为15,621t,1983年为14,856t。日本分散染料产量约占全国染料总产量的25%左右。日本1982年分散染料的进出口量分别为2,955t和5,441t。

美国的分散染料产量,1977年为19,976t,1979年为21,228t,1980年为21,183t,1982年为13,892t(占染料总产量的14%)。据预测,今后美国分散染料的需要量将有较大幅度的增长,1987年将达到31,780t,与1977年的19,976t相比,年平均增长率为5.2%。

1978年国外分散染料的产量已达 7.5×10^4 t,占染料总产量的12%,在各类染料中,仅次于直接染料而居于第二位。

分散染料的品种繁多,在各类染料中其品种数仅次于酸性染料和直接染料,属于第三位。截至到“染料索引”第三版补篇(1975年)为止,分散染料品种数如下表(表1):

在“染料索引”上登记注册的分散染料品种为1071个,若除去重复和淘汰品种为842个,但是经常生产的品种又远远低于此数,仅有373个,专用于聚酯纤维的是296个。

国外各个主要染料公司几乎无不大力发展分散染料,因此商品牌号很多。目前,生产分散染料的厂家达50多家,约生产110个以上的商品牌号上千个品种(按第三版“染料索引”统计)。聚酯纤维和醋酸纤维用染料品种的比例大约为80:20。目前国外上市的主要牌号、品种数如下:

醋酸纤维用分散染料主要有

Acetoquinone (Fran)

约20个品种

Amacel (AAP)

约30个品种

表 1 分散染料品种

项 目	色 谱								合 计
	黄	橙	红	紫	蓝	棕	绿		
C. I. 登记数 ^①	199	135	304	85	315	25	8	1071	
(重复淘汰品种)	(43)	(27)	(66)	(23)	(58)	(8)	(4)	(229)	
有效品种	156	108	238	62	257	17	4	842	
C. I. II	21	17	25	7	33	0	0	93	
C. I. II _s	12	8	32	8	20	3	0	84	
C. I. III	48	45	83	23	77	4	2	282	
C. I. III _s	75	37	98	24	137	10	2	383	
目前生产登记	90	64	156	40	151	12	2	515	
(无效)	(13)	(11)	(40)	(7)	(66)	(5)	(0)	(142)	
有效品种	77	53	116	33	85	7	2	273	
聚酯纤维用	59	44	94	24	69	6	0	296	
醋酸纤维用	12	6	13	7	11	0	0	49	
聚酰胺纤维用*	3	2	4	1	1	0	0	11	
涤/棉混纺用**	3	1	5	1	4	1	2	17	
C. I. II (聚酯用)	13(4)	8(3)	12(4)	5(0)	11(5)	0(0)	0(0)	49(16)	
C. I. II _s (聚酯用)	12(12)	8(7)	23(20)	6(5)	12(12)	3(3)	0(0)	64(59)	
C. I. III (聚酯用)	29(25)	30(28)	55(50)	15(13)	37(32)	2(2)	0(0)	168(150)	
C. I. III _s (聚酯用)	23(18)	7(6)	26(20)	7(6)	25(20)	2(1)	2(0)	92(71)	

注: *指Resolin P (BAY)。

**指涤/棉混纺用Dybln(DUP)。

① C. I. II表示“染料索引”第二版, C. I. II_s表示“染料索引”第二版补篇, 以下类同。

Artisil (S)	约20个品种
Celliton (BASF)	约40个品种
Cibacet (CGY)	约30个品种
Diacelliton (MCI)	约40个品种
Eastman (ECP)	约50个品种
Kayalon Fast (KYK)	约30个品种
Microsetile (Acna)	约40个品种
Miketon Fast (MDW)	约50个品种
聚酯纤维用分散染料主要有	
Amacron (AAP)	约20个品种