

文章编号 :0253-9721(2006)01-0096-03

提高 C.I.活性黑 5 的乌黑度

陈荣圻

(上海纺织印染职工大学,上海 200082)

摘要 活性黑 5(活性黑 KN B)是活性染料中产量最多、用途最广的一种染料,但是最大的不足是乌黑度不高。10 余年前,利用补色原理,复配了活性橙 82,乌黑度有所改进,但尚有不少问题。提高活性黑 5 的乌黑度是当前热门的研究课题之一,主要筛选溶解度高,直接性、反应性、相容性与活性黑 5 匹配的橙色和红色活性染料。

关键词 活性黑 5; 乌黑度; 橙色活性染料

中图分类号:TS193.632 文献标识码:B

Improvement of the blackening of C.I. Reactive Black 5

CHEN Rong-qi

(Shanghai University of Textile Dyeing and Finishing Employees, Shanghai 200082, China)

Abstract Among the reactive dyes, Reactive Black 5(Reactive Black KN B) is the most versatile dye with the largest production volume. But its main drawback is not black enough. About ten years ago, Reactive Orange 82 was formulated using the principle of complementary color, the blackening was improved. However, some problem still remained. Improving the blackening of Reactive Black 5 is one of the hot topics under research, and the orientation is to select an orange or red reactive dye which has high solubility, and is substantive, reactive and compatible to Reactive Black 5.

Key words Reactive Black 5; blackening; orange reactive dye

在棉织物的染色和印花中,黑色色谱占了全部色谱的 50% 左右。而 C.I.活性黑 5(活性黑 KN B)因价廉、牢度高、固色率高和易洗涤等优点,在黑色

色谱中又占了很大的比重。但是 C.I.活性黑 5 提升力差,用盐量多,主要还存在乌黑度不高的缺点,其结构如下。

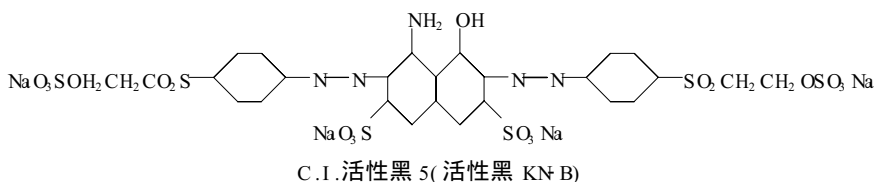
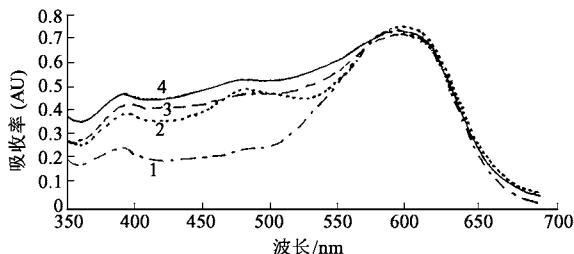
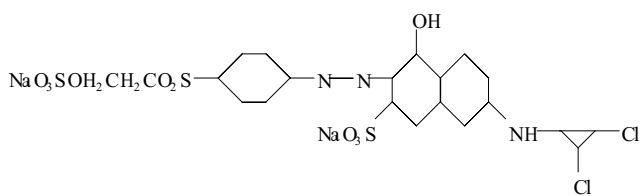


图 1 为几种黑色染料的可见光谱吸收曲线图。从图 1 曲线分析,人们视觉中的黑色应当在可见光的范围内对不同波长能较均匀地吸收。但是 C.I.活性黑 5(曲线 1)在 390 ~ 520 nm 范围内的吸收偏低,因此得到的色调偏差,C.I.活性黑 5 实际上得到的是藏青色^[1]。

20 世纪 80 年代末,韩国商品 Synazol Black HFGR 利用橙色是藏青色补色的原理,在 C.I.活性黑 5 中拼入一个橙色染料,即 C.I.活性橙 82,早期由韩国理禾(Rifa)公司生产,当时结构式未公开,俗称理禾橙,改进了染料乌黑度^[2]。C.I.活性橙 82 的结构式如下。



1—C.I.活性黑 5;2—活性黑 MES;
3—Cibacron 黑 WN;4—合成染料

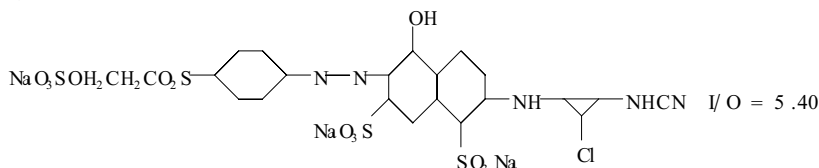
图 1 几种黑色染料的可见光谱吸收曲线图

国产活性黑 KN-2 RC, KN- G2 RC1 33 和 MES 都是黑 5 和橙 82 以不同比例混拼而得到的,但是乌黑度仍不够理想。二者活性基的反应性不同,导致上染和固色不协调。二者亲水性/亲油性(无机性值 I/有机性值 O)相差很大,分别为 5.91 和 3.83。对纤维

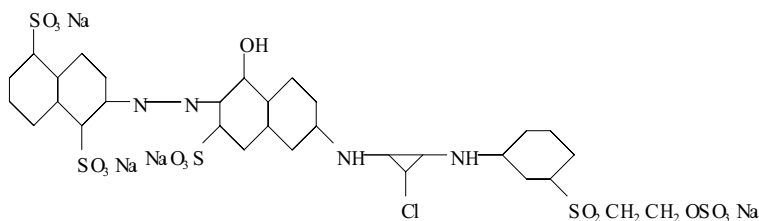
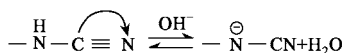
的直接性不同,易造成色花。橙 82 的水溶性小,特别在固着阶段加碱后,硫酸酯转化为乙烯砷后,橙染料沉淀析出,造成色斑。某些染色牢度也不够理想^[3]。所以 C.I.活性黑 5 的乌黑度改进,关键是提高橙色组分的溶解度并与 C.I.活性黑 5 的直接性和反应性相近的染料筛选。

研究开发新的高乌黑度黑色活性染料是近年来的热门课题。除了拼入橙色染料,还要协调橙色、红色和藏青色组分以获得深浓的黑色。从色度学分析,染料拼黑的黄、红、蓝三原色理想的最高吸收波长 λ_{max} 依次为 460 ~ 480 nm, 520 ~ 540 nm 和 600 ~ 620 nm^[4]。C.I.活性黑 5 的 λ_{max} 为 590 ~ 600 nm,作为黑色染料的藏青部分, λ_{max} 偏低。有很多藏青组分的染料可供选用,但是到目前为止,商品活性黑中的藏青组分,绝大多数仍用 C.I.活性黑 5,主要是因为其价廉。因此拼黑主要从橙色组分着手。

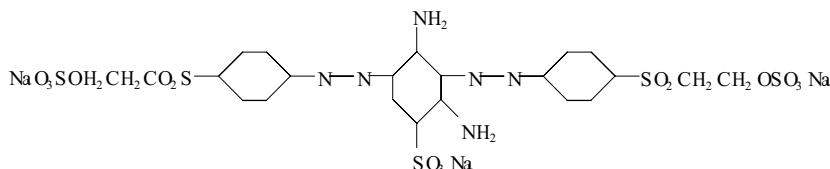
大量专利涉及橙色组分与 C.I.活性黑 5 配位,主要是提高水溶性,相近的无机性值 I/有机性值 O 以求直接性接近和反应性相近。例如:



除了丁酸中引入磺酸基,氰氨基也具有水溶性。原子形成富电子性的负电荷,与水分子氢键结合而具在碱性介质中,由于氰基的强吸电子性,氰氨基上的氮有水溶性^[8]。C.I.活性橙 122 和 107 的结构式如下。



C.I.活性橙 122 I/O=5.51



C.I.活性橙 107 I/O=5.38

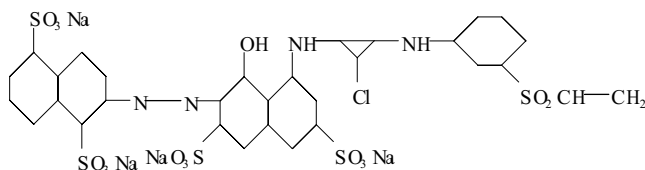
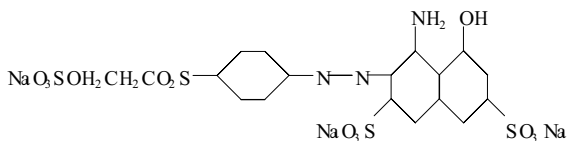
C.I.活性橙 107 与 C.I.活性黑 5 同为双乙烯砷型,分子结构相似^[9]。以上 3 种橙色染料的 I/O 值与 C.I.活性黑 5 非常接近。

红色组分的加入弥补了藏青色和橙色染料组成

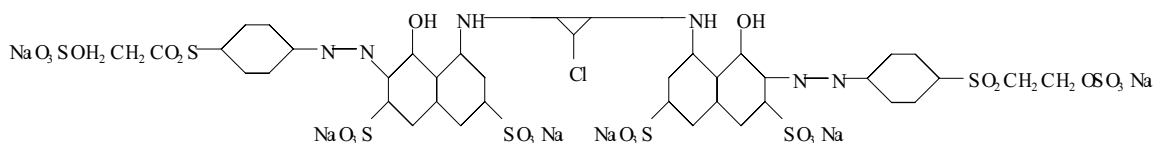
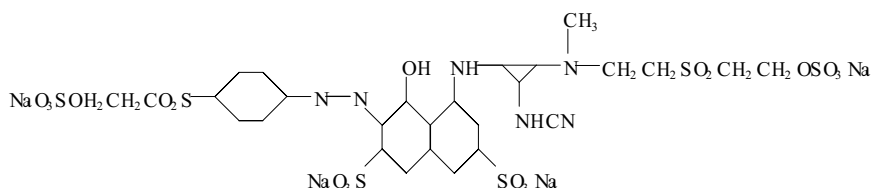
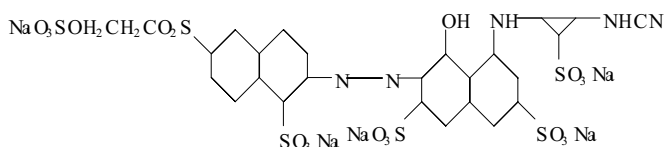
的黑色染料在红色谱区域吸收的不同,使黑色更丰满。实际上,商品 C.I.活性黑 5 中已经有它的红色副染料组成的混合物。分子结构式如下。

但是该染料的牢度较差,上染性能也不能与 C.I.

活性黑 5 和橙色组分相匹配。新的乌黑度较高的黑染料中采用另外的红色染料与之拼混。例如^[10-12]：



C.I. 活性红 239



C.I. 活性红 111

C.I. 活性红 111 为三活性基活性染料,实际上
一氯均三嗪由于本身反应性不如乙烯砞基,而且由于
空间障碍,反应性基本上与双乙烯砞基相似,性能
与 C.I. 活性黑 5 比较相近。 FZXB

参考文献：

- [1] 高崑玉,吕荣文.活性染料发展趋向[J].染料与染色,2004,(3):131-136.
- [2] 住友.反态染料组成物およひヤルロ一ス系纤维材料の染色または捺染方法[P].日本专利,日特开昭63-178170,1998.
- [3] 吴祖望,董振堂,卢圣茂,等.近十年活性染料的技术进展[J].染料与染色,2004,(1):1-13.
- [4] Dystar.Deep black dye mixtures of fiber reactive azo dyes and use thereof for dyeing hydroxy and/or carboxamido-containing fiber material[P].美国专利,US5931974,1999.
- [5] Euerlight.Reactive Dye Composition[P].美国专利,

US6171349,2001.

- [6] Dystar.纤维用活性染料的深黑染料混合物及含羟基和酰胺基纤维染色的方法[P].中国专利,CN1336947,2002.
- [7] 泰兴锦鸡染料公司.一种橙色活性偶氮染料及其制备[P].中国专利,CN1289804A,2001.
- [8] 陈荣圻.活性染料商品的技术的进展[J].染料助剂,2005,(1):1-9.
- [9] 潘国光.含异双活性基活性染料的合成工艺[J].染料与染色,2004,(2):71-76.
- [10] Dystar.纤维用活性偶氮染料的黑色染料混合物及其制法和应用[P].中国专利,CN1376741A,2002.
- [11] Dystar.black dye mixture of fiber reactive azo dyes and the use thereof for dyeing fiber material containing hydroxy and/or carboxamido groups[P].WO 02051944,2002.
- [12] 美国永光.反应性活性染料混合物[P].中国专利,CN1354771A,2001.