



مروری بر رنگزاهای راکتیو

آتشه سلیمانی گرگانی

استادیار، گروه پژوهشی علوم فناوری چاپ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
تاریخ دریافت: ۹۰/۳/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

از سال ۱۹۵۶ تا کنون استفاده از رنگزاهای راکتیو در صنعت نساجی به دلیل پیوندهای کووالانسی با پارچه و در نتیجه ایجاد ثبات شستشویی بالا، روند رو به افزایشی داشته است. در طی این زمان هدف عمده مطالعات بر روی سنتز رنگزاهای راکتیوی با گروه‌های واکنش پذیر بوده است که اولاً میزان واکنش پذیری این گروه‌ها به اندازه کافی برای تشکیل پیوند کووالانس با پارچه باشد و ثانیاً میزان واکنش پذیری آنقدر زیاد نباشد که سبب آبکافت رنگزا در طی فرآیند رنگرزی گردد. زیرا، آبکافت رنگزاهای در طی فرآیند رنگرزی و ورود آنها به محیط زیست سبب ایجاد نگرانی زیست محیطی می‌شود. تا کنون برای ایجاد تعادل در میزان واکنش پذیری گروه‌های واکنش پذیر تغییراتی در ساختار رنگزاهای راکتیو از جمله تغییر در نوع گروه واکنش پذیر (تری‌آزین، دی‌آزین، دی‌کلرو کوئینوکزالین، فسفونیک اسید و سولفاتو اتیل سولفون)، تعداد گروه‌های واکنش پذیر (یک عاملی و چند عاملی) و نوع گروه اتصال دهنده بین گروه‌های واکنش پذیر و رنگ‌ساز اعمال گردیده است. در بین گروه‌های واکنش پذیر رنگزاهای راکتیو، گروه‌های مونوکلروترآزین و وینیل سولفون دارای اهمیت بیشتری هستند و رنگزاهای راکتیو دو عاملی و سه عاملی تجاری با خصوصیت رنگرزی خوب به صنعت معرفی شده‌اند. در این مقاله، مروری از پیشرفت رنگزاهای راکتیو سنتز و تجاری شده از ابتدا تا به امروز گردآوری شده است و تمرکز این مقاله بیشتر بر روی گروه‌های واکنش پذیر موجود در رنگزاهای راکتیو است. با مروری بر مقالات و ثبت اختراعات مطالعه شده می‌توان متوجه شد که هنوز هم در این نوع رنگزاهای فضا برای پیشرفت فراهم است. واژه‌های کلیدی: رنگزای راکتیو، کلرو تری‌آزین، وینیل سولفون، گروه‌های راکتیو.

A Review on Reactive Dyes

A. Soleimani-Gorgani

Department of Printing Science and Thechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran
Received: 05-06-2011 Accepted: 22-11-2011 Available online: 10-09-2012

Abstract

Since 1956, the reactive dyes due to having covalent bonds with the fibre and possessing excellent fastness properties, have a wide textile industrial application. During this period, most of the investigations are focused on synthesis of reactive dyes with novel reactive groups which firstly, have sufficient reactivity to covalent bonding with the fibre and secondly, have not that high reactivity to hydrolyze the reactive dyes during the dyeing process. Since, hydrolyzed dye during the dyeing process in the house effluent causing environmental issues. Therefore, in order to balance the amount of reactive dyes reactivity to covalent bonding with fibre instead water, the structural modifications of reactive dye including change in the type of reactive groups (triazine, diazine, dichloroquinoxaline, phosphonic acid and sulphatoethylsulphone), the number of reactive groups (monofunctional and bifunctional) and the type of bridging groups which make the linkage between chromogen and reactive group, have been applied. Monochlorotriazine and vinylsulphone are most important reactive groups in reactive dyes and also commercial bi-functional and tri-functional reactive dyes with good dyeing properties have introduced to the textile industry. A comprehensive literature review on development of commercial and synthesis reactive dyes has been provided in this paper. This article concentrated on developments of reactive groups' type. The evaluation of studied patents and papers prove that there is still room for progress in this type of dyes. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 135-152 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Reactive dye, Chlorotriazine, Vinylsulphone, Reactive groups.

۱- مقدمه

همان‌طور که از نام رنگزاهای راکتیو مشخص است، آنها توانایی تشکیل پیوند شیمیایی با پارچه را دارند. موفقیت آنها می‌تواند به دلیل قابلیت ایجاد پیوند کووالانسی بین رنگزا و پارچه (سلولزی، پشم، نایلون و ابریشم) و در نتیجه ایجاد ثبات شستشویی بالای پارچه‌های رنگ شده مرتبط باشد [۱-۳]. اما توجه روزافزون به مقررات زیست‌محیطی باعث شده است که توجه بیشتری به مواد زائد موجود در پساب رنگرزی پارچه با رنگزاهای راکتیو شود. از جمله این مواد زائد می‌توان به الکترولیت‌ها، محلول‌های قلیایی مصرفی در رنگرزی و همچنین رنگزاهای راکتیو آبکافت شده در محلول رنگی اشاره کرد. که باید حتی‌الامکان از ورود این مواد زائد به محیط زیست جلوگیری به عمل آید. هر چند که آلودگی این مواد بسیار کمتر از آلودگی حاصل از رنگزاهای آزوئیک خمی و گوگردی می‌باشند [۴-۹].

رنگزاهای راکتیو، برای اولین بار در سال ۱۹۵۶ توسط شرکت آی سی آی^۱ به صورت تجاری وارد بازار صنعت رنگ شدند. قبل از سال ۱۹۵۶، محققین از وجود رنگزایی که توانایی تشکیل پیوند کووالانسی با پارچه‌های سلولزی [۱۰] و پشمی [۱۱] را داشتند، آگاه شده بودند ولی این رنگزاها به صورت تجاری وارد بازار نشده بودند. در سال ۱۹۴۸، هنا^۲ و اسماجر^۳ رنگزایی را که شامل گروه‌های بتا سولفاتواتیل سولفون^۴ بودند با نام تجاری رمالان^۵ و رمازان^۶ به منظور رنگرزی پارچه‌های پشمی به بازار معرفی کردند، اما در آن زمان از تشکیل پیوند کووالانسی بین رنگزاهای سنتز شده و پارچه پشمی مطلع نبودند، در نتیجه رنگزاهای سنتز شده به عنوان رنگزاهای راکتیو محسوب نشدند [۱۲]. در سال ۱۹۵۴ دو دانشمند رتی^۷ و استیفن^۸ برای رنگرزی سلولز از رنگزایی که دارای گروه دی‌کلروتری‌آزین^۹ بود، استفاده کردند و نتیجه گرفتند که گروه دی‌کلروتری‌آزین در محیط قلیایی با سلولز پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند و باعث ثبات شستشویی بالا در سلولز رنگ شده می‌شود [۱۳-۱۵]. این رنگزاها با نام تجاری پروسیون ام اکس^{۱۰} وارد بازار شدند [۱۶]. از آنجایی که این نوع رنگزاهای راکتیو (حاوی گروه‌های واکنش‌پذیر دی‌کلروتری‌آزین) از واکنش‌پذیری بالایی برخوردار بودند و در فرآیندهای طولانی در محیط قلیایی با گروه هیدروکسیل آب واکنش داده و آبکافت می‌شدند، در نتیجه در سال ۱۹۵۷ رنگزاهای راکتیوی که دارای گروه

واکنش‌پذیر منو کلرو تری‌آزین^{۱۱} بودند توسط شرکت آی سی آی به بازار معرفی گردیدند. گروه‌های واکنش‌پذیر این نوع رنگزاهای راکتیو واکنش‌پذیری کمتر ولی پایداری بیشتری نسبت به رنگزاهای راکتیو حاوی دی‌کلرو تری‌آزین داشتند. این رنگزاهای راکتیو با نام تجاری پروسیون اج^{۱۲} در فرآیند رنگرزی و با نام تجاری پروسیون پی^{۱۳} در فرآیند چاپ استفاده می‌شوند. در آن زمان شرکت سیبا^{۱۴} بدون آگاهی از توانایی رنگزاهای حاوی گروه منوکلروتری‌آزین در تشکیل پیوند کووالانسی با پارچه‌های سلولزی، آنها را به عنوان رنگزاهای مستقیم جهت رنگرزی پارچه‌های سلولزی به فروش می‌رساند. بنابراین در سال ۱۹۵۷ شرکت‌های سیبا و آی سی آی در تجاری‌سازی رنگزاهای منوکلروتری‌آزین برای رنگرزی پارچه‌های سلولزی (به عنوان رنگزاهای راکتیو گرم) با هم شریک شدند. در سال ۱۹۵۷، محققین شرکت هوخست^{۱۵} اثبات کردند که رنگزاهای رمالان که در سال ۱۹۴۸ سنتز شده بودند از نوع رنگزاهای راکتیو هستند. گروه‌های بتا سولفاتواتیل سولفون در این نوع رنگزاها متحمل حذف ۱، ۲ ترانس^{۱۶} در حین رنگرزی می‌شوند و تبدیل به گروه واکنش‌پذیر وینیل سولفون^{۱۷} می‌گردند [۱۷]. این واکنش حذفی در رنگرزی پشم در دمای جوش و pH=۵-۷ و لی در رنگرزی سلولز در محیط قلیایی انجام می‌شود.

رنگزاهای راکتیو حاوی گروه‌های واکنش‌پذیر ۲،۴،۵ - تری‌کلرو پیریمیدینیل^{۱۸} توسط شرکت گی جی^{۱۹} و سندز^{۲۰} در سال ۱۹۵۹ به بازار صنعت رنگ معرفی شدند. حلقه پیریمیدین^{۲۱} نسبت به حلقه تری‌آزین واکنش‌پذیری کمتری دارد ولی اتم‌های کلر در موقعیت ۲ و ۴ حلقه پیریمیدین در شرایط مناسب، توانایی جایگزینی دارند [۱۷]. در سال ۱۹۶۰ یک سری از رنگزاهای راکتیو با نام پروسینیل^{۲۲} توسط شرکت آی سی آی به بازار معرفی شدند که هم خصوصیات رنگزاهای دیسپرس و هم راکتیو را به همراه داشتند. سلولز رنگ شده توسط این نوع رنگزاها دارای خصوصیات شستشویی بالایی بود [۱۶]. وگمن،^{۲۳} رنگزاهای پروسینیل که دارای گروه‌های واکنش‌پذیر کلروهیدرین^{۲۴} هستند را معرفی کرد [۱۹-۱۸]. در سال ۱۹۶۱ محققین شرکت بایر

- 11- Monochlorotriazinyl
- 12- Procion H
- 13- Procion P
- 14- Ciba
- 15- Hoechst
- 16- 1,2-Trans elimination
- 17- Vinylsulphone
- 18- 2,4,5-Trichloropyrimidinyl
- 19- Geigy
- 20- Sandoz
- 21- Pyrimidine
- 22- Procionyl
- 23- Wegmann
- 24- Chlorohydrin

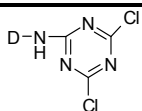
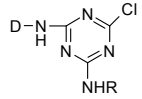
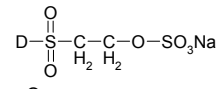
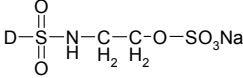
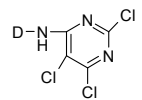
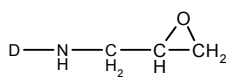
- 1- ICI
- 2- Heyna
- 3- Schumacher
- 4- β-sulphatoethylsulphone
- 5- Remalan
- 6- Remazolan
- 7- Rattee
- 8- Stephen
- 9- Dichlorotriazinyl
- 10- Procion MX

گروه واکنش‌پذیر دی کلرو تری آزین بودند در سال ۱۹۷۲ توسط شرکت آی سی آی سنتز شدند ولی هرگز تجاری نشدند [۲۰]. در دهه ۱۹۸۰ محققین شرکت سیبا یک سری رنگزاهای راکتیو چهار عاملی که شامل دو گروه واکنش‌پذیر وینیل سولفون و دو گروه واکنش‌پذیر منوکلروتری آزین بودند را سنتز کردند [۲۱-۲۳] و همچنین در سال ۲۰۰۲ محققین شرکت پروکتور و گمبل^{۱۷} یک سری از رنگزاهای راکتیو چهار عاملی که شامل دو گروه واکنش‌پذیر دی کلرو تری آزین بودند و توسط گروه اتصال دهنده سیستی آمین^{۱۸} به رنگ‌ساز متصل می‌شدند را معرفی کرد [۲۴]. جدول ۱ بعضی از رنگزاهای تجاری راکتیو مورد استفاده برای رنگرزی سلولز را نشان می‌دهد.

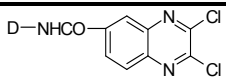
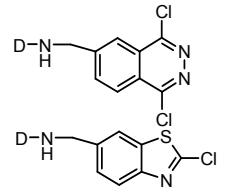
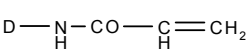
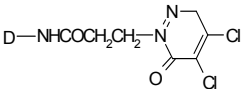
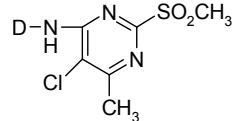
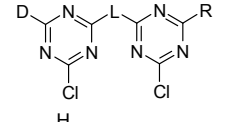
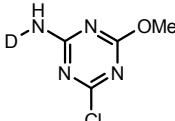
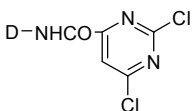
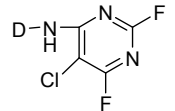
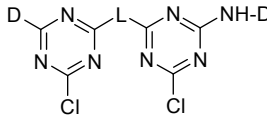
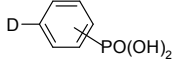
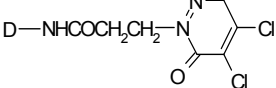
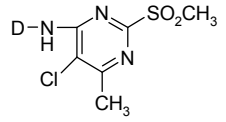
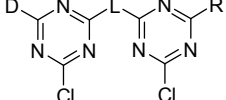
- 1- 2,3-Dichloroquinoxaline
- 2- Polyfunctional
- 3- Bis-(monochloro)-triazine
- 4- Procion HE
- 5- Cibacron LS
- 6- Bis-(monofluoro)-triazine
- 7- Heterobifunctional
- 8- Sumitomo
- 9- Sumifix Supra
- 10- Vinylsulphonylethylamino-4-fluoro-s-triazine group.
- 11- Everlight
- 12- Everzol ED
- 13- Remazol Brilliant Red SBB
- 14- Procion XL+
- 15- BASF
- 16- Tris(monochloro)triazines
- 17- Proctor and Gamble
- 18- Cysteamine

یک سری رنگزاهای راکتیو را که شامل گروه‌های واکنش‌پذیر ۲،۳-دی کلروکوئینوکزالین^۱ بودند را به بازار معرفی کرد، قدرت واکنش‌پذیری این رنگزاهای بین رنگزاهای حاوی گروه‌های واکنش‌پذیر منو و دی کلروتری آزین بود [۱۶]. رنگزاهای راکتیو چند عاملی^۲ برای اولین بار، در دهه سال ۱۹۷۰ توسط شرکت آی سی آی به صنعت رنگ معرفی شدند. این رنگزاهای دارای دو گروه واکنش‌پذیر منوکلروتری آزین^۳ بودند و با نام تجاری پروسیون اچ ای^۴ معرفی شدند. به دنبال آن شرکت سیبا در دهه سال ۱۹۹۰، یک سری رنگزاهایی را با نام تجاری سیباکرن ال اس^۵ که دارای دو گروه واکنش‌پذیر منو فلورو تری آزین^۶ بودند را وارد بازار کرد. رنگزاهای راکتیو چند عاملی مختلف^۷ در سال ۱۹۸۰ توسط شرکت سومیتومو^۸ به نام تجاری سومیفیکس سوپرا^۹ سنتز شدند، این رنگزاهای دارای دو گروه واکنش‌پذیر منو کلرو تری آزین و سولفاتو اتیل سولفون بودند. شرکت سیبا نیز در سال ۱۹۸۸ رنگزاهای راکتیو چند عاملی مختلف را بر پایه ۲- وینیل سولفونیل اتیل آمینو-۴-فلورو-تری آزین^{۱۰} سنتز کرد و پس از آن شرکت اور لایت^{۱۱} یک سری از رنگزاهای راکتیو سه عاملی با نام تجاری اورزل ای دی^{۱۲} که قدرت تثبیت آنها بر روی پارچه سلولزی در حد ۹۰٪ بود را معرفی کرد. از دیگر رنگزاهای راکتیو سه عاملی می‌توان به رمازول بریلینت رد اس بی^{۱۳} از شرکت هوست و پروسیون اکس ال پلاس^{۱۴} از شرکت بی ا اس اف^{۱۵} و دای استار اشاره کرد، که بعضی از آنها بر پایه تریس منوکلروتری آزین^{۱۶} هستند. رنگزاهای راکتیو چهار عاملی که شامل دو

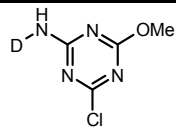
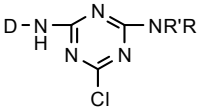
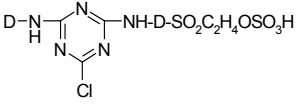
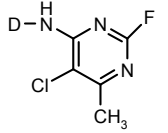
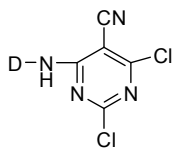
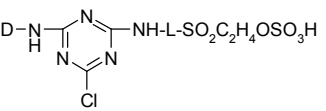
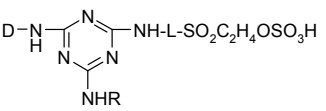
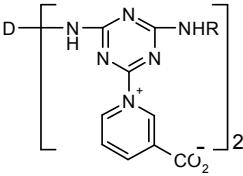
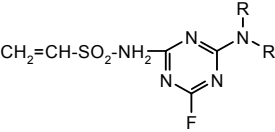
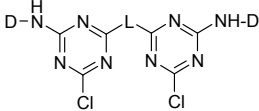
جدول ۱: بعضی از رنگزاهای تجاری راکتیو مورد استفاده برای رنگرزی سلولز (D: رنگساز، L: گروه‌های متصل دهنده).

سال	ساختار رنگزا	نام تجاری	شرکت	گروه واکنش‌پذیر
1956		Procion MX	ICI	Dichlorotriazine (DCT)
1957		Procion H Cibacron E	ICI Ciba	Mono-chlorotriazine (MCT)
1957		Remazol	Hoechst	Sulphatoethylsulphone/vinylsulphone
1958		Levafix J	Bayer	sulphatoethylsulphonamide
1959		Reacton Drimarene Z & X	Geigy Sandoz	Trichloropyrimidine (TCP)
1960		Procionyl	ICI	epoxy

جدول ۱: ادامه

سال	ساختار رنگزا	نام تجاری	شرکت	گروه واکنش پذیر
1961		Levafix E	Bayer	Dichloroquinoxaline (DCQ)
1963		Reatex	(Francolor/Elisiane)	4,5 chlorobenzothiazole
1964		Procilan	ICI	chlorobenzothiazole
1964		Primazin P	BASF	Dichloropyridazone (DCPD)
1966		Levafix P	Bayer	Merhylsulphonyl pyrimidine(MSP)
1967		Procion Supra	ICI	Bis-MCT
1968		Cibacron pront	Ciba	mono chlorotriazine (MCT)
1968		Reactofil	Geigy	Dichloropyrimidine (DCP)
1970-1971		Levafix EA Drimarene R/K	Bayer Sandoz	Difluorochloropyrimidine (DFCP)
1972		Procion H-E	ICI	Bis-MCT
1978		Procion T	ICI	Phosphonic acid
1964		Primazin P	BASF	Dichloropyridazone (DCPD)
1966		Levafix P	Bayer	Merhylsulphonyl pyrimidine(MSP)
1967		Procion Supra	ICI	Bis-MCT

جدول ۱: ادامه

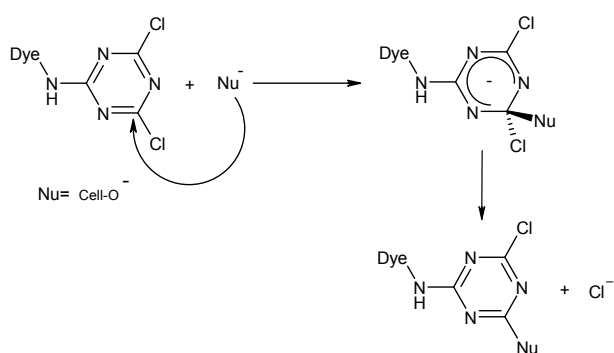
سال	ساختار رنگزا	نام تجاری	شرکت	گروه واکنش پذیر
1968		Cibacron prout	Ciba	mono chlorotriazine (MCT)
1978		Cibacron F	Ciba- Geigy	Monofluorotriazine (MFT)
1981		Kayacion	Nippon Kayaku	MCT/VS
1981		Levafix PN	Bayer	Methylfluorochloro-pyrimidine (MFCP)
1983		Procion Red MX-7B	ICI	Cyanodichloropyrimidine (CDCP)
1984		Diamira S-N	Mitsubishi Kasei-Hoechst	MCT/VS VS
1984		Remazol S-N	Mitsubishi Kasei-Hoechst	MCT/VS VS
1984		Kayacelon React	Nippon Kayaku	Nicotinic acid Quaternary triazine (NAQ)
1988		Cibacron C	Ciba-Geigy	MFT/VS
1992		Procion H-EXL	Zeneca	Bis-MCT
1994		Cibacron LS	Ciba-Geigy	Bis-MFT MCT/VS
1996		Cibacron H	Ciba-Geigy	MCT/VS
1996		Remazol RR	DyStar	MCT/VS
1999		Procion XL+	BASF	Bis-MCT + Tris MCT
2000		Drimarene H-F	Clariant	Difluoropyrimidine (DFP)
2001		Stanalan	DyStar	Modified VS

سولفون با حذف گروه سولفات در محیط قلیایی و یا جوشیدن محلول رنگی در pH=۵-۷ به گروه واکنش پذیر وینیل سولفون تبدیل می‌شود [۳۵].

۲-۱-۱- رنگزاهای راکتیو بر پایه گروه تری آزین

(الف) رنگزاهای راکتیو بر پایه کلرو تری آزین: سیانوریک کلرید به دلیل داشتن سه اتم کلر، مولکولی بسیار فعال است که هر سه اتم کلر آن بسته به دمای واکنش قابلیت انجام واکنش جانبی هسته دوستی را با گروه‌های هسته دوست پارچه دارند [۲۶، ۲۷]. هالوژنی که به حلقه هتروسیکل (مانند پیریدین، پیریمیدین و تری آزین) متصل است، گروه ترک‌کننده بهتری نسبت به هالوژنی که به حلقه بنزن متصل است، می‌باشد. خصوصیات هتروآروماتیک‌هایی که دارای عنصر نیتروژن هستند با سیستم‌های بنزنی تفاوت کلی دارند. در سیستم‌های هتروآروماتیکی نیتروژنی، به دلیل وجود گروه الکترون کشنده نیتروژن، در محل‌های ارتو و پارا حلقه امکان حمله گروه‌های هسته دوست وجود دارد و در نتیجه کربن موجود در حلقه دارای خاصیت الکترون دوستی قوی می‌گردد. افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن در حلقه هتروسیکلیک باعث افزایش واکنش‌پذیری رنگزا نسبت به پارچه می‌شود. بنابراین واکنش‌پذیری حلقه تری آزین بیشتر از واکنش‌پذیری حلقه پیریمیدین است. فعال‌ترین گروه واکنش‌پذیر، گروه دی کلرو تری آزین است [۳۶] که به علت کوچک بودن اندازه مولکولی رنگزاهای حاوی این گروه واکنش‌پذیر، جانبی آنها نیز بر روی الیاف سلولزی بیشتر است.

در رنگرزی سلولز با این رنگزاهای دمای رنگرزی در حدود ۳۰-۴۰ °C می‌باشد که به دمای رنگرزی سرد معروف است. به علت واکنش‌پذیری بالا این رنگزاهای نگهداری آنها در محلول رنگی به مدت طولانی امکان‌پذیر نیست، زیرا این رنگزاهای به سرعت آبکافت شده و گروه دی کلرو تری آزین آنها به هیدروکسی تری آزین (رنگزای غیر راکتیو) تبدیل می‌شود [۳۷].



شکل ۱: واکنش جانبی هسته دوستی در گروه واکنش‌پذیر دی کلرو تری آزین (X گروه هسته دوست).

۲- ساختار رنگزاهای راکتیو

رنگزاهای راکتیو دارای گروه یا گروه‌های قابل حل در آب، گروه رنگ‌ساز و اتصال‌دهنده (که گروه‌های واکنش‌پذیر را به گروه‌های رنگ‌ساز متصل می‌کند) می‌باشند [۲۶-۲۷]. هر کدام از این گروه‌ها بر روی خصوصیات رنگرزی و ثبات شستشویی رنگزای راکتیو اثر می‌گذارد [۲۸-۳۰].

۲-۱-۲- گروه‌های راکتیو

همه رنگزاهای راکتیو دارای حداقل یک گروه راکتیو الکترون دوست (الکتروفیلیک) می‌باشند که این گروه توانایی واکنش با گروه‌های هسته دوست (نوکلو فیلک) پارچه (از جمله گروه‌های آمینو انتهایی نایلون گروه‌های هیدروکسیل سلولز) را دارند. گروه‌های راکتیو بر اساس نوع واکنش آنها با پارچه به دو گروه تقسیم می‌شوند. بعضی از گروه‌های واکنش‌پذیر مانند گروه‌های هتروآروماتیک با پارچه واکنشی از نوع جانبی هسته دوستی انجام می‌دهند، بعضی دیگر از این گروه‌ها مانند گروه‌های وینیل سولفون با پارچه واکنشی از نوع افزایش هسته دوستی برقرار می‌کنند [۳۱].

گروه‌های واکنش‌پذیر در رنگزاهای راکتیو، که توسط واکنش جانبی هسته دوستی با پارچه واکنش می‌دهند (شکل ۱)، دارای گروه ترک‌کننده‌ای که به اتم کربن حلقه هتروسیکل متصل است، هستند. جانبی هسته دوستی با جایگزینی گروه ترک‌کننده توسط گروه آنیونی سلولز و یا گروه یونی هیدروکسیل و یا گروه آمینوی نایلون انجام می‌شود. گروه هسته دوست به کربنی از حلقه که به آن گروه ترک‌کننده متصل بوده و دارای خصوصیت الکترون دوستی است متصل می‌شود [۳۱]. سپس با ناپایدار شدن سیستم گروه ترک‌کننده از حلقه جدا می‌گردد. در گروه‌های واکنش‌پذیر بر پایه تری آزینیل گروه ترک‌کننده (X)، اکثراً اتم کلر است، اما گروه‌های ترک‌کننده دیگری نیز مانند فلورین^۱، سولفونیک اسید^۲ [۳۲]، متیل سولفون، تری آلکیل آمین^۳ [۳۳-۳۴] و یا نیکوتینیل^۴ استفاده می‌شود [۳۵].

تعدادی از رنگزاهای راکتیو، توسط واکنش هسته دوستی افزایشی با پارچه واکنش می‌دهند. در این نوع واکنش قسمت هسته دوست پارچه با پیوند دوگانه کربن-کربن موجود در گروه واکنش‌پذیر وینیل سولفون پیوند برقرار می‌کند. گروه واکنش‌پذیر وینیل سولفون توسط گروه‌هایی مانند استر سولفات که حلالیت رنگزا را هم افزایش می‌دهند، محافظت می‌گردد. به عنوان مثال گروه بتا-سولفاتو اتیل

- 1- Fluorine
- 2- Sulphonic acids
- 3- Trialkylamines
- 4- Nicotinyl

رنگزاهایی مانند پروسیون اچ ای و یا دریمارین اکس ان^۳ دارای دو گروه منو کلرو تری آزین هستند، که توسط گروه آریل یا آلکیل آمینو به هم متصل شده اند. رنگزاهای راکتیو که گروه اتصال دهنده در آنها آلکیل آمینو است در مقایسه با آن دسته که گروه اتصال دهنده آنها آریل آمینو است فعالیت کمتری دارند. به عنوان مثال رنگزای راکتیو دریمارین اکس ان (۹۵-۹۰ °C) به دمای بالاتری برای رنگزای نسبت به پروسیون اچ ای (۸۰ °C) احتیاج دارد [۳۷].

ب) رنگزاهای راکتیو بر پایه فلورو تری آزین: رنگزاهای منوفلوروتری آزین به علت خاصیت الکترون کشندگی گروه فلور دارای واکنش پذیری بیشتری نسبت به رنگزاهای منو کلرو تری آزین هستند. از جمله رنگزاهای تجاری بر پایه منوفلوروتری آزین، می توان به رنگزاهای تجاری سیباکرون اف و یا لوفایکس ای-ان^۴ اشاره کرد. دمای رنگزای برای این رنگزاهای حدوداً ۶۰-۴۰ °C است که به رنگزای گرم^۵ معروف است. سلولز رنگ شده توسط این نوع رنگزاهای دارای ثبات شستشویی بالایی است.

گروه های واکنش پذیر بیس منوفلورو تری آزین در سری رنگزاهای تجاری سیباکرون ال اس مورد استفاده قرار میگیرند. این رنگزاهای دارای جانشینی بالا بر روی سلولز هستند و مقدار الکترولیت مصرفی (به طور معمول کمتر از ۵۰ g/dm³ سولفات سدیم) در رنگزای سلولز با این نوع رنگزاهای کمتر است. در این نوع رنگزاهای راکتیو گروه اتصال دهنده بین دو گروه واکنش پذیر، آلکیل آمینو است که باعث کاهش واکنش پذیری رنگزای می شود. در نتیجه دمای رنگزای برای رنگزای راکتیو سیباکرون ال اس در حدود ۷۰ °C است [۳۷].

ج) رنگزاهای راکتیو بر پایه آمونیوم چهارتایی^۶ تری آزین: رنگزاهای راکتیو بر پایه بیس نیکوتینیک اسید^۷ با نام تجاری کایاسلون راکت^۸ در سال ۱۹۸۳ توسط شرکت نیپون کیکو^۹ به بازار معرفی شدند. رنگزاهای راکتیو بر پایه آمونیوم چهارگانه تری آزین به علت خاصیت الکترون کشندگی گروه آمونیوم چهارتایی از رنگزاهای منو کلرو تری آزین واکنش پذیری بیشتری هستند [۳۹-۴۱].

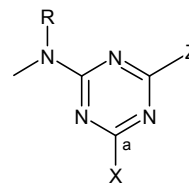
این رنگزاهای دارای گروه واکنش پذیر ۳- کربوکسی پیریدینو-۱،۳،۵- تری آزین^{۱۰} هستند که در حین انجام واکنش جانشینی هسته دوستی با پارچه، نیکوتینیک اسید گروه واکنش پذیر را ترک می کند. تفاوت این رنگزاهای با منوکلرو تری آزین در نوع گروه ترک کننده است. در pH خنثی نیکوتینیک اسید به مقدار جزئی گسسته و نیتروژن موجود در نیکوتینیک اسید دارای بار مثبت می شود و در نتیجه توسط جاذبه

در ترکیبات هتروسیکل که دارای چندین گروه هالوژنی هستند، جایگزینی یک یا چندین اتم هالوژن با دیگر گروه های جانشینی، در واکنش پذیری هالوژن های باقی مانده در حلقه هتروسیکلی موثر است. به عنوان مثال، اگر گروه استخلاف شده به جای هالوژن، الکترون دهنده باشد (مانند گروه های آمینو) موجب کاهش واکنش پذیری گروه هالوژن باقی مانده می شود. جانشینی گروه های آلکوکسی یا آریل اوکسی، واکنش پذیری گروه هالوژن باقی مانده را نسبت به گروه های آمینو کمتر کاهش می دهد. اگر گروه استخلاف شده به جای هالوژن الکترون کشنده باشد مانند گروه کلر یا فلئوراید موجب افزایش واکنش پذیری گروه هالوژن باقی مانده می شود. بنابراین رنگزایی که دارای گروه واکنش پذیر دی کلرو تری آزین است و توسط کارخانه آی سی آی با نام تجاری پروسیون ام^۱ تولید می شود از رنگزایی که دارای گروه راکتیو منو کلرو تری آزین می باشد واکنش پذیری بیشتری است [۱۲، ۱۶]. رنگزای سلولز توسط رنگزاهای منوکلرو تری آزین در دمای ۸۰ °C انجام می گردد که به این شرایط رنگزای، رنگزای داغ گفته می شود [۳۷].

در رنگزاهای حاوی گروه واکنش پذیر دی کلرو تری آزین، اتم کلر در شرایط اسیدی نسبت به شرایط خنثی ناپایدارتر است که علت آن پروتونه شدن نیتروژن موجود در حلقه هتروسیکلیک است.

اولین محصول ناشی از آبکافت گروه واکنش پذیر دی کلرو تری آزین، گروه ۲-کلرو-۴-هیدروکسی-۱،۳،۵-تری آزین است که در شرایط قلیایی نسبت به سلولز غیر فعال می باشد، اما در شرایط اسیدی نسبت به آمینو و تیول موجود در نایلون و پشم فعال است [۳۸].

زمانی که اتم کربن متصل به گروه ترک کننده (در شکل ۲ با a نامگذاری شده است) در گروه های هتروسیکلیک نیتروژنی دارای بار مثبت شود واکنش پذیری گروه راکتیو نیز بیشتر می شود. جایگزینی گروه های R یا Z (شکل ۲) که خاصیت الکترون دهنده آنها کمتر باشد نیز باعث مثبت تر شدن اتم کربن می شود. همچنین استفاده از گروه های ترک کننده که خاصیت الکترون کشندگی دارند مانند گروه آمونیوم یا فلئور (سیباکرون اف^۲) می تواند واکنش پذیری رنگزای را افزایش دهد [۶].



شکل ۲: گروه واکنش پذیر تری آزین.

- 3- Drimarene XN
- 4- Levafix E-N
- 5- Warm dyeing
- 6- Quaternary ammonium
- 7- Bis-nicotinic acid quaternary ammonium
- 8- Kayacelon React
- 9- Nippon Kayaku
- 10- 3'-Carboxypyridino-1,3,5-triazine

- 1- Procion M
- 2- Cibacron F

گروه‌های ترک کننده نیکوتونیک اسید، ایزو نوکوتونیک اسید و دابکو بهترین نتایج را نشان دادند [۴۳]. در سال ۲۰۰۷ شرکت اورلایت رنگزاهای راکتیو قرمزی که حاوی گروه آمونیوم چهارتایی بودند را سنتز کرد. در این رنگزاهای، گروه آمونیوم چهارتایی به جای گروه استر سولفات گروه فعال وینیل سولفون را محافظت می‌کرد. خصوصیات رنگریزی این رنگزا برای پارچه‌های سلولزی مناسب است [۴۵].

همچنین در سال ۲۰۰۸ رنگزاهای راکتیوی بر پایه منو کلرو تری آزین که دارای گروه‌های کاتیونی (آمونیوم چهارتایی) بودند و خصوصیات رنگریزی و ثبات شستشویی بالایی را بر روی پارچه‌های نایلونی ایجاد می‌کردند سنتز شدند [۴۶، ۴۷].

۲-۱-۲- رنگزاهای راکتیو بر پایه دی آزین

در ساختار حلقه دی آزین (جدول ۲) سه نوع ایزومر به نام‌های ۱،۲-دی آزین (پیریدازین) ^{۱۰} [۴۸]، ۱،۳-دی آزین (پیریمیدین) ^{۱۱} [۴۹] و ۱،۴-دی آزین (پیرازین) ^{۱۲} وجود دارد [۳۶]. هنگامی که این ایزومرها به حلقه بنزن متصل می‌شوند می‌توانند ساختارهای متفاوتی را ایجاد کنند.


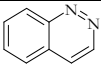

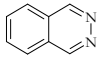

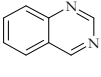
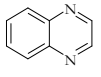
- 1- Cellulosate anions
- 2- Croft
- 3- Quaternised
- 4- Lewis
- 5-Cl Reactive Red 120
- 6- Isonicotinic acid
- 7- Nicotinamide
- 8- pyridine
- 9- DABCO
- 10- 1,2-Diazine pyridazine
- 11- 1,3-Diazine pyrimidine
- 12- 1,4-Diazine pyrazine

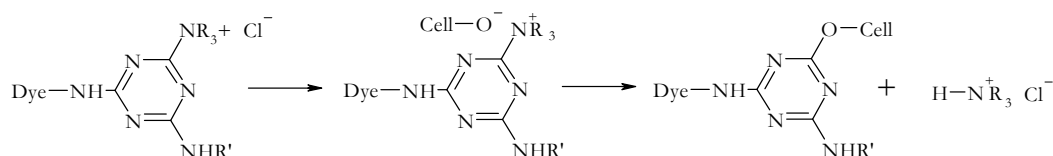
الکترواستاتیک به سلولزیت آنیونی ^۱ نزدیک شده و در انتها واکنش جانشینی هسته دوستی صورت می‌پذیرد [۴۲]. تفاوت اصلی این نوع رنگزاهای با هالو هتروسیکل‌ها در تثبیتشان در pH خنثی است [۲۵].

در رنگریزی با رنگزاهای راکتیو که دارای گروه‌های واکنش‌پذیر کلرو و فلورو هتروسیکل هستند محیط رنگریزی، قلیایی در نظر گرفته می‌شود. با افزایش pH محیط، گروه‌های هیدروکسیل سلولز دارای بار منفی شده و در نتیجه شانس انجام واکنش جانشینی هسته دوستی بین پارچه و رنگزا افزایش می‌یابد و این مسئله با آبکافت شدن رنگزا نیز همراه است در صورتی که اگر رنگریزی در محیط خنثی انجام شود این مشکل به وجود نمی‌آید. کرافت ^۲ و همکارانش اظهار داشتند [۴۳] که بار مثبت گروه چهارتایی ^۳ باعث نزدیک شدن رنگزا به سلولزی که دارای بار منفی است، می‌شود و از طرف دیگر افزایش دمای رنگریزی باعث افزایش غلظت سلولزیت آنیونی شده که در نتیجه سرعت واکنش بین سلولز و رنگزا بیشتر از سرعت واکنش بین رنگزا و گروه هیدروکسیل آب است. لوئیس ^۴ و همکارانش [۴۴] سازوکار واکنش بین این رنگزاهای با سلولز و تثبیت آنها را بر روی سلولز به صورت زیر نشان داده اند (شکل ۳).

کرافت و همکارانش یک سری از رنگزاهای راکتیو بر پایه رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰^۵ که حاوی گروه واکنش‌پذیر آمونیوم چهارتایی تری آزین بودند را سنتز کردند. این نوع رنگزاهای در نوع گروه‌های آمینو چهارگانه (ترک کننده) با هم متفاوت بودند (نیکوتونیک اسید، ایزو نوکوتونیک اسید^۶، نیکوتین آمید^۷، پیریدین^۸، دابکو^۹ و تری متیل آمین). با بررسی خصوصیات رنگریزی این نوع رنگزاهای بر روی سلولز متوجه شدند که بهترین درصد تثبیت در pH خنثی به دست می‌آید و همچنین در گروه‌های واکنش‌پذیر آمونیوم چهارتایی تری آزین،

جدول ۲: ساختار ایزومرهای حلقه دی آزین.

ایزومر	نام	ساختار مشتق شده با بنزن	نام ساختار مشتق شده با بنزن
	1,2-diazine pyridazine		Cinnoline
	1,3-diazine pyrimidine		Phthalazine
	1,4-diazine pyrazine		Quinazoline
			Quinoxaline



شکل ۳: سازوکار تثبیت رنگزاهای راکتیو حاوی گروه ترک کننده چهارتایی آمونیوم.

°C ۶۰-۴۰ است. این رنگزاهای با نام تجاری لوفایکس ای^۶ توسط شرکت دای استار^۷ و دریمارین کی^۸ توسط شرکت کلارینت وارد بازار شده‌اند [۵۱، ۳۷].

۱-۲-۳- رنگزاهای بر پایه دی کلرو کوئینوکزالین^۹

واکنش‌پذیری این نوع رنگزاهای نسبت به گروه‌های واکنش‌پذیر دی کلرو پیریمیدین، دی کلرو تری آزین و دی فلوروپیریمیدین بیشتر است. در این نوع رنگزاهای گروه اتصال دهنده بین رنگ‌ساز و گروه واکنش‌پذیر گروه آمیدیک^{۱۰} است که این گروه تحت شرایط اسیدی آبکافت می‌شود [۵۰]. این نوع رنگزاهای با نام تجاری لوفایکس ای^{۱۱} توسط شرکت دای استار تولید می‌شوند. پیوند بین پارچه و رنگزاهای هالو هتروسیکلیک در محیط‌های قلیایی پایدار تر از محیط‌های اسیدی است [۵۲].

۱-۲-۴- رنگزاهای راکتیو بر پایه برومو آکریل آمید

در سال ۱۹۶۶، رنگزاهای راکتیو بر پایه آلفا برومو آکریل آمید^{۱۲} و یا آلفا، بتا دی برومو پروپیونیل آمید^{۱۳} توسط شرکت سیبا با نام تجاری لانازل^{۱۴} وارد صنعت رنگ شدند این نوع رنگزاهای برای رنگرزی پشم کلرینه شده استفاده می‌شدند و دارای ثبات شستشویی و نوری مطلوبی بودند [۵۳-۵۵]. این رنگزاهای برای رنگرزی ابریشم نیز استفاده گردیده و نتایج خوبی را نیز نشان داده است [۵۶-۵۷].

۱-۲-۵- رنگزاهای راکتیو بر پایه فسفونیک اسید

در سال ۱۹۷۷ شرکت آی سی آی رنگزای راکتیوی با نام پروسیون تی^{۱۵} را به صنعت رنگ معرفی کرد که کاربرد آن در چاپ و پد کردن پارچه‌های سلولزی بود. این نوع رنگزاهای احتیاج به یک کاتالیزور آب‌زدا^{۱۶} مانند دی سیان دی آمید^{۱۷} و یا سیانامید دارند. این گروه آب‌زدا باعث ایجاد واکنش و تشکیل استر^{۱۸} بین گروه فسفونیت^{۱۹} رنگزا و هیدروکسیل سلولزی می‌شود. دو تئوری در مورد سازوکار این واکنش وجود دارد. تئوری اول توسط رتی و همکارانش ارائه شده است که

پیریمیدین مهم‌ترین ایزومر در حلقه دی آزین است که به عنوان گروه واکنش‌پذیر در رنگزاهای تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد و ساختار آن به ساختار حلقه تری آزین شبیه است. به دلیل اینکه در حلقه هتروسیکل، الکترون در موقعیت ۵ بیشتر از موقعیت‌های ۲، ۴ و ۶ است در نتیجه کربن موجود در موقعیت ۵ قادر به انجام واکنش الکترون دوستی می‌باشد و هالوژنی که در موقعیت ۵ جایگزین شود تا حدودی خنثی است. موقعیت‌های ۲، ۴ و ۶ پیریمیدین مانند سیستم تری آزین عمل می‌کنند با این تفاوت که واکنش‌پذیری آنها کمتر است.

در این رنگزاهای رنگ‌ساز در موقعیت ۲ و ۴ پیریمیدین جای دارد و در موقعیت ۵ آن یک گروه الکترون کشنده قرار می‌گیرد. قرار گرفتن این گروه الکترون کشنده در موقعیت ۵ حلقه باعث می‌شود که واکنش جانشینی هسته دوستی در موقعیت‌های ۲، ۴ و ۶ انجام شود. مشتقات پیریمیدینی قادر به انجام واکنش جانشینی هسته دوستی و الکترون دوستی هستند، به طوری که جانشینی الکترون دوستی فقط در موقعیت ۵ انجام می‌شود [۳۶]. پیوند پارچه با آن دسته از رنگزاهایی که دارای دی آزین هستند، نسبت به آن دسته ای که دارای تری آزین هستند، پایدارتر است [۵۰].

عموما رنگزاهای راکتیو پیریمیدینی مانند رنگزاهای راکتیو تری آزین حاوی رنگ‌سازی هستند که به حلقه هتروسیکل توسط گروه‌های NR=NH متصل است. از جمله رنگزاهای پیریمیدینی می‌توان به رنگزاهای زیر اشاره کرد:

الف) رنگزاهای تری کلرو پیریمیدینیل^۱: واکنش‌پذیری این رنگزاهای نسبت به پارچه‌های سلولزی در مقایسه با رنگزاهای حاوی گروه واکنش‌پذیر منوکلروتری آزین کمتر است، ولی جانشینی بالایی دارند [۳۶]. این رنگزاهای در فرآیند چاپ و پد کردن^۲ نیز به کار برده می‌شوند. دمای °C ۹۸ به عنوان دمای رنگرزی برای این دسته از رنگزاهای در نظر گرفته می‌شود. این نوع رنگزاهای توسط شرکت کلارینت^۳ با نام تجاری دریمارین اکس^۴ در بازار استفاده می‌شود [۳۷].

ب) رنگزاهای منو کلرو دی فلورو پیریمیدینیل^۵: در این نوع رنگزاهای در موقعیت ۵ گروه کلر به عنوان گروه الکترون کشنده قرار دارد که باعث واکنش‌پذیر تر شدن کربن شماره ۴ می‌شود. به طور کلی این نوع رنگزاهای دارای واکنش‌پذیری متوسط و ثبات شستشویی بالا هستند و پیوند بسیار پایداری با پارچه (در محیط اسیدی و بازی) ایجاد می‌کنند [۴۹]. دمای رنگرزی توسط این نوع رنگزاهای حدود

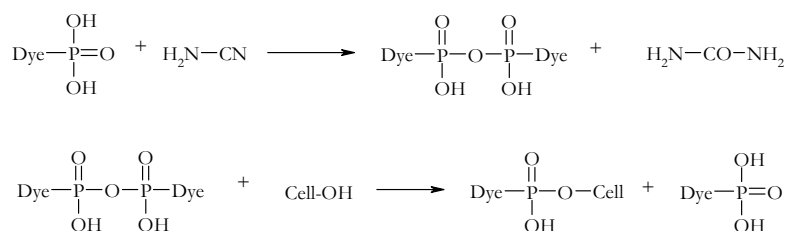
- 1- Trichloropyrimidinyl
- 2- padding
- 3- Clariant
- 4- Drimarene X
- 5- Monochlorodifluoropyrimidinyl

- 6- Levafix EA
- 7- DyStar
- 8- Drimarene K
- 9- Dichloroquinoxaline
- 10- Amidic
- 11- Levafix E
- 12- Bromoacrylamide
- 13- Dibromopropionylamide
- 14- Lanazol
- 15- Procion T
- 16- Dehydrating
- 17- Dicyandiamide
- 18- Esterification
- 19- Phosphonate

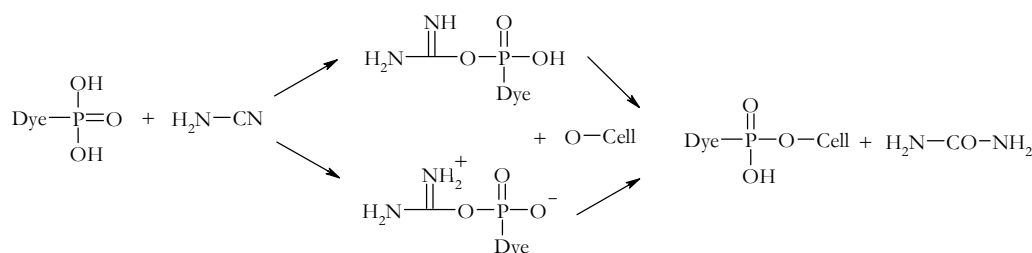
وینیل سولفون (پیوند دوگانه) می شود (شکل ۶)، این نوع از رنگزاهای راکتیو از طریق واکنش هسته دوستی - اضافی با گروه هسته دوست پارچه پیوند کووالانسی ایجاد می کند (شکل ۷).

در گروه واکنش پذیر وینیل سولفون پیوند دوگانه کربن-کربن توسط گروه الکترون کشنده سولفون قطبی می شود در اثر این فرآیند کربن انتهایی باند دوگانه دارای بار مثبت شده و توانای واکنش هسته دوستی - اضافی را پیدا می کند. گروه واکنش پذیر وینیل سولفون نیز مانند گروه های واکنش پذیر دی آزین و تری آزین با سلولز آنیونی و هیدوکسید یونی واکنش می دهد [۵۰، ۶۰].

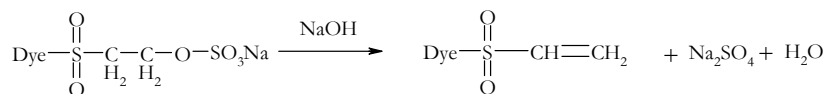
1 Graham



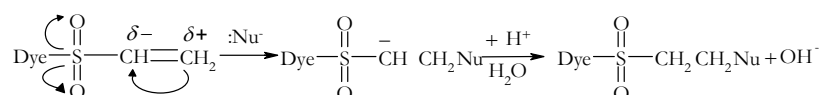
شکل ۴: واکنش رنگزای راکتیو بر پایه فسفونیک اسید با سیانامید برای تشکیل پیوند کووالانسی بین سلولز و رنگزا همراه با تشکیل فسفونیک اسید انیدرید به عنوان ماده واسط.



شکل ۵: واکنش رنگزای راکتیو بر پایه فسفونیک اسید با سیانامید برای تشکیل پیوند کووالانسی بین سلولز و رنگزا همراه با تشکیل گروه کاتیونی اضافی.



شکل ۶: تبدیل گروه سولفاتو اتیل سولفون به گروه وینیل سولفون.

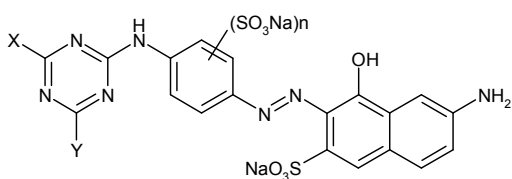


شکل ۷: واکنش نوکلئوفیلی - اضافی رنگزای راکتیو بر پایه وینیل سولفون.

رمق‌کشی در دمای °C ۶۰ انجام می‌گیرد به همین دلیل حتی با وجود گروه واکنش‌پذیر منوکلروتری آزین، گروه واکنش‌پذیر وینیل سولفون رنگزا بیشتر بر روی پارچه تثبیت می‌شود [۲۵، ۷]. این رنگزاهای دارای جانشینی متوسط بر روی پارچه، قدرت تثبیت بالا و ثبات شستشویی خوبی هستند.

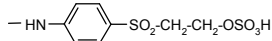
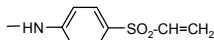
از رنگزاهای راکتیو دو عاملی دیگر که از ترکیب دو نوع گروه واکنش‌پذیر در یک مولکول رنگزا بوجود می‌آیند می‌توان از گروه‌های واکنش‌پذیر زیر نام برد:

- وینیل سولفون/ وینیل سولفون [۷۳-۷۱]
- منو کلروتری آزین/ منو کلروتری آزین [۴۵، ۷۴]
- وینیل سولفون/ منو کلروتری آزین [۷۵-۷۹] (شکل‌های ۹ و ۱۰)
- وینیل سولفون/ ۲،۴-دی فلورو پیریمیدین [۸۰-۸۲]
- وینیل سولفون/ ۲،۴-دی فلورو ۵-کلرو پیریمیدین [۸۳]
- ۲،۴-دی فلورو پیریمیدین/ منو فلورو تری آزین [۸۴]
- ۴-فلورو-۵-کلروپیریمیدین/ منو هالوتری آزین [۸۵-۸۶]
- منو کلروتری آزین/ استوکسی اتیل سولفون [۸۷-۸۹] (شکل ۱۱)
- وینیل سولفون/ اسیانوآمینو تری آزینیل [۹۰-۹۱] (شکل ۱۲)
- وینیل سولفون یا هالو آکریل آمید/ منو هالو تری آزین [۹۲-۹۳] (شکل ۱۳)
- وینیل سولفون/ هالو آکریلو آنیلین [۹۴] (شکل ۱۴)
- وینیل سولفون/ هالو آکریلو آمید [۹۵-۹۶] (شکل ۱۵)
- وینیل سولفون/ سولفون آمیدو تری آزینیل [۹۷] (شکل ۱۶)
- منو فلورو تری آزین/ آلکیل وینیل سولفون (شکل ۱۷)



n is 1 or 2

X	Y
Fluorine or chlorine	β -sulphatoethyl sulphone arylamino or vinyl sulphone arylamino group
β -sulphatoethyl sulphone arylamino or vinyl sulphone arylamino group	Fluorine or chlorine



شکل ۹: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان وینیل سولفون/ منو

کلروتری آزین.

رنگزاهای تجاری رمازول^۱ که بر پایه گروه‌های واکنش‌پذیر سولفاتو اتیل سولفون هستند، ثبات شستشویی و درصد تثبیت بالایی دارند. پیوند تشکیل شده بین این نوع رنگزاهای با پارچه در محیط اسیدی پایدار است ولی در محیط بازی و در دمای بالا پایدار نیست. دمای رنگزایی این نوع رنگزاهای در حدود °C ۴۰-۶۰ در نظر گرفته می‌شود [۳۷].

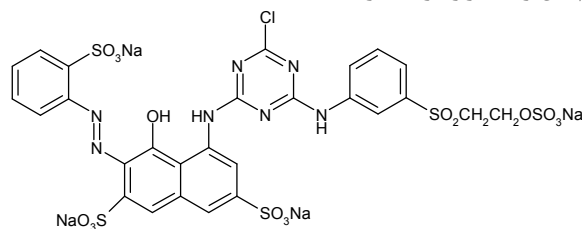
در سال ۲۰۰۳ لوئیس و همکارانش، رنگزای راکتیو کاتیونی بر پایه وینیل سولفون را برای رنگزایی سلولز سنتز کردنده که با افزایش جاذبه الکترواستاتیکی با پارچه سلولزی مقدار نمک مصرفی را نیز کاهش می‌داد [۶۱-۶۲].

۲-۲- رنگزاهای راکتیو چند عاملی

لازم به ذکر است که برخی از رنگزاهای راکتیو شامل دو گروه واکنش‌پذیر هم‌سان^۲ و یا غیرهم‌سان^۳ هستند. این امر سبب افزایش تعداد پیوندهای کوالانسی بین پارچه و رنگزا می‌شود و در انتها پارچه با کیفیت بالاتری رنگزایی خواهد شد [۶۳-۶۶، ۷].

۲-۲-۱- رنگزاهای راکتیو دو عاملی

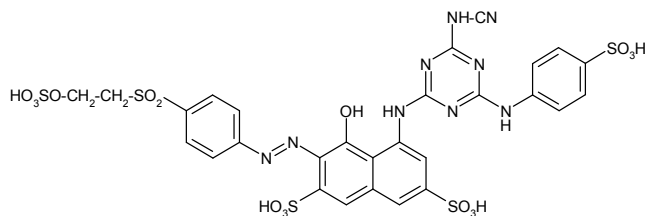
این رنگزاهای توسط شرکت سومیتومو، به عنوان اولین گروه رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان با نام تجاری سومیفیکس سوپرا به صنعت رنگ معرفی شدند (شکل ۸). از زمان معرفی شدن این نوع رنگزاهای، تولیدکنندگان زیادی این رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان را به بازار عرضه کرده‌اند [۷۰-۶۹، ۷].



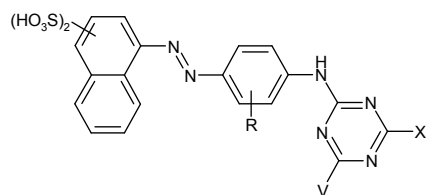
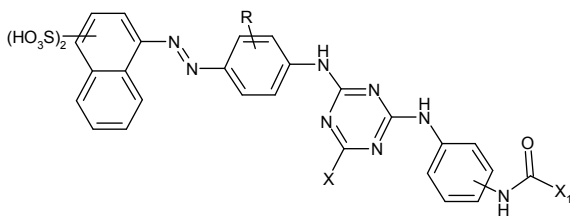
شکل ۸: ساختار سومیفیکس سوپرا قرمز^۴.

هر دو گروه واکنش‌پذیر سولفاتو اتیل سولفون و منوکلروتری آزین بر روی مولکول رنگزا در تثبیت رنگزا بر روی پارچه نقش مهمی دارند.

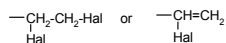
- 1- Remazol
- 2- Home-bifunctional
- 3- Hetro-bifunctional
- 4- Sumifix Supra Brilliant Red 2BF



شکل ۱۲: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر همسان وینیل سولفون/سیانوآمینو تری آزینیل.

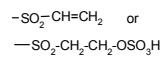


x is fluorine or chlorine
x₁ is the radical of

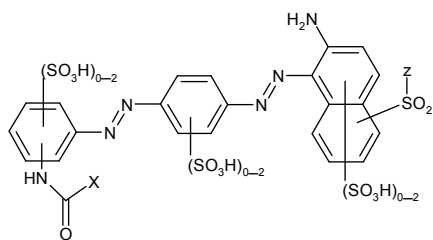


R is hydrogen, C₁-C₄ alkyl, alkoxy, alkanoylamino, ureido or halogen.

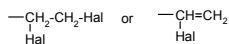
V is a radical of formula



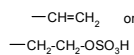
شکل ۱۳: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر همسان وینیل سولفون یا هالو آکریل آمید/منو هالو تری آزین.



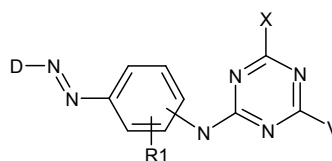
x is the radical of



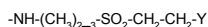
Z is a radical of formula



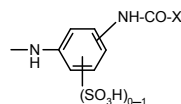
شکل ۱۴: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر همسان وینیل سولفون/ هالو آکریلو آنیلین.



R1 is hydrogen C₁-C₂ alkyl, C₁-C₂ alkoxy C₂-C₄ alkanoylamino, ureido, halogen or sulfo.
X is fluorine or chlorine
V is a radical of the formula

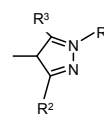
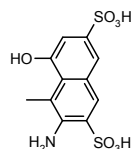


Y is leaving group.



X is $-\text{CH}=\text{CH}_2$ or $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$
Hal Hal

D is a radical of the formulas

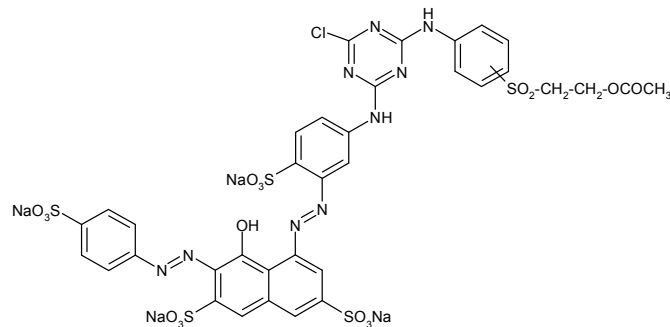
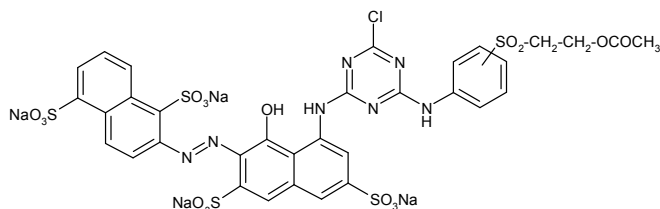


R² is methyl or carboxyl and

R³ is hydroxyl or amino

R⁴ is hydrogen C₁-C₂ alkyl, C₁-C₂ alkoxy C₂-C₄ alkanoylamino, ureido, halogen or sulfo
β-hydroxyethylsulfonyl or a radical of the formul -SO₂-Z.

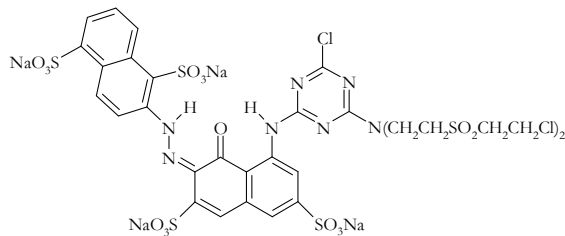
شکل ۱۰: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر همسان وینیل سولفون/منو کلروتی آزین.



شکل ۱۱: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر همسان منو کلروتی آزین/استوکسی اتیل سولفون.

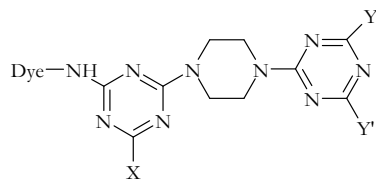
۲-۲-۲- رنگزاهای راکتیو سه عاملی

برای اولین بار در سال ۱۹۷۵، شرکت هوخست رنگزای راکتیو سه عاملی را با نام تجاری رمازول رد اس بی بی^۱ (شکل ۱۸) را به صنعت رنگ ارائه نمود [۱۷]. رنگزاهای راکتیو سه عاملی برای کاربرد در فرآیندهای رنگرزی طولانی^۲ تولید شده‌اند (شکل ۱۹). در صد تثبیت این نوع رنگزاهای بر روی سلولز در حدود ۹۰ درصد بوده و این نوع رنگزاهای در سال ۱۹۹۷ با نام تجاری اورزول ای دی و پروسیون اکس ال پلاس به ترتیب توسط شرکت‌های اورلایت و دای استار وارد صنعت رنگ شدند. رنگزای پروسیون اکس ال پلاس دارای سه گروه واکنش پذیر منوکلورتی آزین است [۹۸].



شکل ۱۸: رنگزاهای راکتیو سه عاملی رمازول رد اس بی بی.

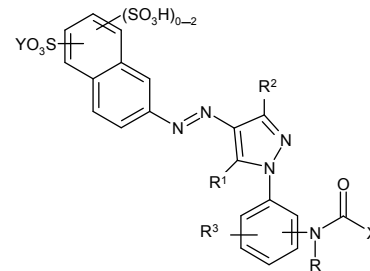
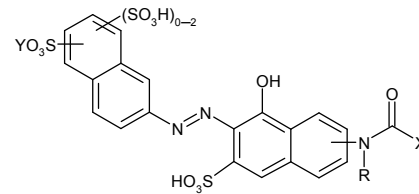
در رنگزاهای راکتیو سه عاملی، گروه‌های واکنش پذیر توسط یک گروه اتصال دهنده به هم متصل می‌شوند. به طور مثال در اختراعی که توسط شرکت آی سی آی در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است رنگزای معرفی شده دارای گروه پپیرازین^۳ می‌باشد که مانند یک گروه اتصال دهنده دو گروه تری آزین را به هم متصل می‌کند [۹۹].



X, Y and Y' = labile atoms or groups

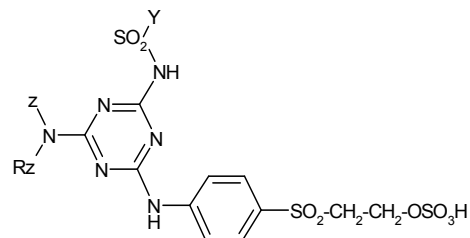
شکل ۱۹: رنگزاهای راکتیو سه عاملی شرکت آی اس آی.

- 1- Remazol Red SBB
- 2- long liquor dyeing
- 3- Piperazine



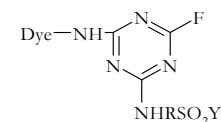
x is the radical of
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hal}$ or $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 Hal
 Y is a radical of formula
 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ or
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$
 R is hydrogen or unsubstituted or substituted alkyl
 R¹ is NH₂ or OH
 R² is methyl or carboxyl
 R³ is halogen, carboxyl, alkyl, alkoxy, alkylamino.

شکل ۱۵: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان وینیل سولفون / هالو آریلو آمید.



Z is a radical of a monoazo, disazo, or polyazo dyes or of a heavy metal complex azo dyestuff derived.
 Y is a radical of methyl, ethyl or phenyl group.
 Rz is a hydrogen atom or an alkyl group (methyl, ethyl).

شکل ۱۶: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان وینیل سولفون / سولفون آمیدو تری آزینیل.



R=Aliphatic group
 Y= C₂H₄OSO₃Na / CH=CH₂

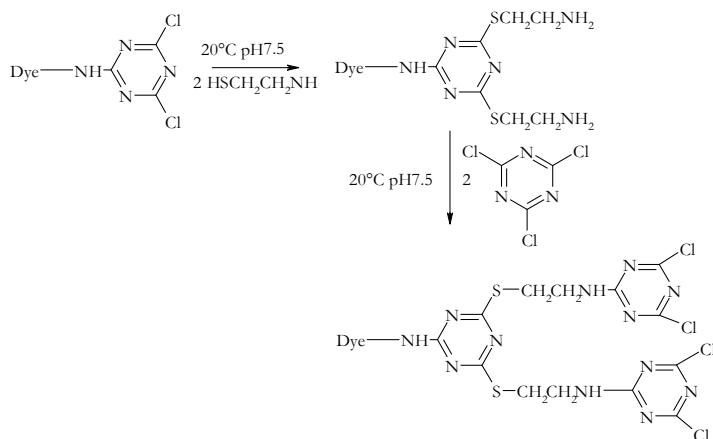
شکل ۱۷: رنگزاهای راکتیو دو عاملی غیر هم‌سان (منو فلورو تری آزین و آلکیل وینیل سولفون).

معرفی کرد که بر پایه رنگزای تجاری پروسیون ام اکس بود [۱۰۸]. در این نوع رنگزاهای راکتیو چهار عاملی، در ابتدا گروه‌های دی آمین مانند اتیلن دی آمین^۱، ۱،۲ و ۱،۳-پروپیلن دی آمین^۲، ۱،۴-بوتیلن دی آمین^۳، ۱،۵-هگزیلن دی آمین^۴ یا ۱،۴-دی آمین سیکلو هگزان^۵ با گروه‌های واکنش پذیر دی کلرو تری آزین رنگزای تجاری پروسیون ام اکس واکنش می‌دهد و در ادامه گروه آمین با دو گروه سیانوریک کلرید واکنش می‌دهد و رنگزای راکتیو چهار عاملی را به وجود می‌آورد (شکل ۲۱). مساله قابل توجه در این رنگزاهای، پایداری آنها در برابر شستشوی اسیدی است.

شرکت دای استار در سال ۱۹۹۸ اختراعی در زمینه سنتز رنگزاهای راکتیو چهار عاملی که شامل دو گروه واکنش پذیر منو فلوروتری آزین و دو گروه وینیل سولفون بودند را ثبت کرد [۱۱۰، ۱۰۹] و همچنین شرکت سیبا نیز رنگزاهای راکتیو که شامل دو گروه منو کلرو تری آزین و دو گروه وینیل سولفون بودند را معرفی کرده است [۱۱۱].

همان‌طور که در بالا توضیح داده شد، گروه‌های واکنش پذیر متعددی در رنگزاهای راکتیو مورد استفاده قرار می‌گیرند، که درجه واکنش پذیری آنها با هم متفاوت است. واکنش پذیری گروه‌های واکنش پذیر بسته به ناپایداری گروه ترک‌کننده متفاوت بوده به طوری که هر چه قدر گروه ترک‌کننده بیشتر ناپایدار باشد در نتیجه گروه واکنش پذیر، فعال تر است [۱۱۲، ۱۱۳].

- 1- Ethylenediamine
- 2- 1,2 and 1,3-Propylene diamine
- 3- 1,4-Butylenediamine
- 4- 1,6-Hexylenediamine
- 5- 1,4-Diamine cyclohexane



شکل ۲۰: روش سنتز برای رنگزاهای راکتیو چهار عاملی کلرو تری آزین دارای گروه اتصال‌دهنده سیستی آمین.

شرکت بایر در سال ۱۹۹۵ رنگزاهای راکتیو سه عاملی را که در آن دو رنگزای راکتیو مشابه توسط یک گروه کلرو تری آزینیل به هم متصل می‌شدند، را معرفی کرد [۱۰۰]. شرکت بایر ادعا کرد که این رنگزاهای دارای واکنش پذیری و در صد تثبیت بالایی هستند [۹۹]. از رنگزاهای راکتیو سه عاملی دیگر که از ترکیب سه نوع گروه واکنش پذیر در یک مولکول رنگزا بوجود می‌آیند می‌توان از گروه‌های واکنش پذیر زیر نام برد:

- برمواکریل آمید/ وینیل سولفون/ منو کلروتری آزین [۱۰۱]
- تری هالوتری آزین [۱۰۲]
- سولفاتو اتیل سولفون/ کلرواتیل سولفون/ منو کلروتری آزین [۱۰۳]
- منو کلروتری آزین/ منو فلورو تری آزین/ وینیل سولفون [۱۰۰، ۱۰۴]
- منو کلروتری آزین/ سولفاتو اتیل سولفون/ دی فلوروکلروپرمیدین [۱۰۰، ۱۰۵]
- وینیل سولفون/ منو هالوتری آزین/ وینیل سولفون [۱۰۶]

۲-۲-۳- رنگزاهای راکتیو چهار عاملی

قیمت رنگزاهای راکتیو چهار عاملی بالا است و اصولاً رنگرزی یکنواختی را نیز ایجاد نمی‌کنند. شرکت پروتکل و گمبل در سال ۲۰۰۲ رنگزاهای راکتیو چهار عاملی که در آنها، گروه‌های واکنش پذیر کلروتری آزین توسط گروه اتصال‌دهنده سیستامین به رنگ‌ساز متصل شده‌اند [۱۰۷] را به ثبت رسانده است (شکل ۲۰). در این رنگزاهای دو گروه دی کلرو تری آزین به آمینو گروه‌های سیستامین که از قبل به گروه دی کلرو تری آزین رنگزا متصل شده‌اند متصل می‌شوند.

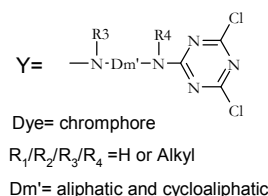
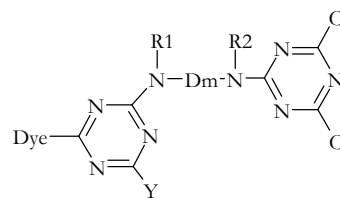
در سال ۱۹۸۱ شرکت آی سی آی رنگزای راکتیو چهار عاملی را

(واکنش پذیری پایین) نامیده می‌شوند (جدول ۳). در حال حاضر بسیاری از رنگزاهای از نوع رنگری گرم هستند.

گروه واکنش پذیر با خاصیت واکنش پذیری بالا در دمایی پایین و همراه با قلیای ضعیف مانند سدیم کربنات و سدیم بی کربنات برای رنگری سلولز استفاده می‌شود (مانند گروه‌های واکنش پذیر دی کلرو تری آزین و منو کلرو دی فلورو پیریمیدینیل و غیره) و در گروه‌های واکنش پذیر که دارای خاصیت واکنش پذیری کمتری ولی دارای جانشینی بالاتری هستند، در دمای بالاتر و همراه با قلیا برای رنگری سلولز استفاده می‌شود (مانند پروسیون اچ ای و گروه‌های فلورو تری آزین). گروه واکنش پذیر با خاصیت واکنش پذیری پایین می‌توانند در محیط خنثی با افزایش دما (حدود ۱۳۰-۱۱۰ °C) تثبیت سلولز شوند و به همین علت به آنها رنگزاهای راکتیوی با رنگری داغ گفته می‌شود (مانند گروه‌های واکنش پذیر فلورو منو کلرو تری آزین).

گروه‌های واکنش پذیر گوناگونی در رنگزاهای راکتیو مورد استفاده قرار می‌گیرند که درجه واکنش پذیری آنها با هم متفاوت هستند. واکنش پذیری گروه‌های واکنش پذیر بسته به ناپایداری گروه ترک کننده متفاوت است، بنابراین هر چه قدر گروه ترک کننده ناپایدارتر باشد گروه واکنش پذیر نیز واکنش پذیرتر می‌شود.

به طور خلاصه هر چه قدر واکنش پذیری رنگزا کمتر باشد، pH و دمای مورد نیاز برای رنگری و تثبیت آن بر روی پارچه بیشتر می‌شود. جدول زیر واکنش پذیری بعضی از گروه‌های واکنش پذیر مورد استفاده در رنگزاهای راکتیو را به طور خلاصه نشان می‌دهد.



شکل ۲۱: ساختار عمومی رنگزای راکتیو چهار عاملی کلرو تری آزین.

در سال ۱۹۹۸ هردینا^۱ رنگزاهای راکتیوی را سنتز کرد که توانایی رنگ کردن الیاف پشمی را داشتند. این نوع رنگزاهای به دلیل واکنش پذیری گروه‌های اپوکسی موجود در ساختارشان مورد توجه قرار گرفتند [۱۱۴] به دنبال کار هردینا، کینگوها منگ^۲ و همکارانش رنگزاهای ۱،۲-هیدروکسی آنتراکوئینون دی گلیسیدیل اتر^۳ را به عنوان رنگزای راکتیوی معرفی کردند، که گروه اپوکسی در آنها با گروه آمینوی موجود در نایلون توسط واکنش اضافی هسته دوستی پیوند کوالانسی برقرار می‌کند [۱۱۵].

۲-۳- واکنش پذیری رنگزاهای راکتیو

در رنگزاهای راکتیو گروه‌های واکنش پذیر متفاوت هستند و دارای ساختار شیمیایی و خاصیت واکنش پذیری متفاوتی می‌باشند و عموماً بر اساس خاصیت واکنش پذیریشان به سه گروه رنگزاهایی با رنگری سرد (واکنش پذیری بالا) گرم (واکنش پذیری متوسط) و داغ

جدول ۳: واکنش پذیری گروه‌های واکنش پذیر مورد استفاده در رنگزاهای راکتیو تجاری.

گروه واکنش پذیر	نام تجاری	واکنش پذیری	دمای مورد نیاز در رنگری (°C)
Dichlorotriazine	Procion MX	بالا	۲۵-۴۰
Monochlorotriazine	Procion H Cibacron	پایین	۸۰-۸۵
Monofluorotriazine	Cibacron F	متوسط	۴۰-۶۰
dichloroquinoline	Levafix E	پایین	۵۰-۷۰
Difluorochloropyrimidine	Drimarene K Levafix EA	متوسط-بالا	۳۰-۵۰
Vinylsulphone	Remazol	متوسط	۴۰-۶۰
Trichloropyrimidine	Drimarene X	پایین	۸۰-۹۵
Bis-nicotinyltriazine	Kayacelon react	متوسط بالا	۱۰۰-۱۳۰

جلوگیری به عمل آید. بنابر این هدف عمده مطالعات برای سنتز رنگزاهای راکتیو با گروه‌های واکنش‌پذیری بوده است که اولاً میزان واکنش‌پذیری این گروه‌ها برای تشکیل پیوند کووالانس با پارچه کافی باشد، به طوری که نیاز رنگرز را به مواد الکترولیت کاهش دهد (جهت رنگرزی سلولز) و ثانیاً میزان واکنش‌پذیری رنگزا آنقدر زیاد نباشد که سبب آبکافت آن در طی فرآیند رنگرزی گردد. تاکنون برای ایجاد این تعادل در میزان واکنش‌پذیری رنگزاهای راکتیو، با تغییر در نوع و تعداد گروه‌های واکنش‌پذیر، رنگزاهای راکتیو متفاوتی سنتز شده‌اند. با مروری بر مقالات و اختراعات ثبت شده، می‌توان نتیجه گرفت که هنوز هم در این نوع رنگزاهای فضا برای پیشرفت و تحقیق فراهم است.

۳- نتیجه‌گیری

تلاش این مقاله در گردآوری تحقیقات انجام شده بر روی رنگزاهای راکتیو است. رنگزاهای راکتیو به دلیل قابلیت ایجاد پیوند کووالانسی با پارچه (سلولزی، پشم، نایلون و ابریشم) و ایجاد ثبات شستشویی بالا، جذابیت بالایی در صنعت نساجی دارند. از طرفی، توجه روز افزون به مقررات زیست محیطی باعث شده است که توجه بیشتری به مواد زاید موجود در پساب رنگرزی پارچه با رنگزاهای راکتیو شود. از جمله این مواد زاید می‌توان به الکترولیت‌ها، محلول‌های قلیایی مصرفی در رنگرزی و همچنین رنگزاهای راکتیو آبکافت شده در محلول رنگی اشاره کرد، که باید حتی‌الامکان از ورود این مواد زاید به محیط‌زیست

۵- مراجع

1. S. H. Freeman, J. Sokolwaska, Developments in dyestuff chemistry. *Prog. Colouration*. 29(1999), 8-22.
2. C. V. Stead, Colorants and auxiliaries. J.Shore, Society of Dyers and Colourists., Bradford. 1990.
3. S. R. Cockett, K. A. Hilton, The dyeing of cellulosic fibres and related processes. L.Hill., London. 1961.
4. D. M. Lewis, A. H. Renfrew, A. A. Siddique, The synthesis and application of a new reactive dye based on disulfide-bis-ethylsulfone. *Dyes Pigm.* 47(2000), 151-167.
5. I. D. Rattee, Reactive Dyes in the Coloration of Cellulosic Materials. *J. Soc. Dyers Colour.* 85(1969), 23-31.
6. A. Johnson, The theory of coloration of textiles. Society of Dyers and Colourists., Bradford. 1989.
7. J. A. Taylor, Recent development in reactive dyes. *Rev. Prog. Colouration*. 30(2000), 93-106.
8. K. Venkataraman, The chemistry of synthetic dyes vol.V-VI. Academic Press., London. 1972.
9. A. Soleimani-Gorgani, Investigation of added alkali and electrolyte on dyeing nylon 6.6 by mono-chlorotriazinyl reactive dye. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 125-131.
10. C. F. Cross, E. J. Bevan, Researches on cellulose, 1895-1900. Longmans., London. 2007.
11. I. G. Farbenindustrie, Process for the manufacture of azo dyestuffs, GB Pat. 341461, 1930.
12. J. Heyna, W. Schumacher, Methods for fixing water-soluble organic compounds on substrates having a fibrous structure, DE Pat. 965902, 1957.
13. J. Griffiths, Developments in the chemistry and technology of organic dyes. The society of chemical industry by Blackwell scientific publication., Oxford. 1984.
14. I. D. Rattee, Reactive dyes for cellulose 1953-1983, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 14(1984), 50-57.
15. I. Rattee, Colouring cellulosic textiles, GB Pat. 797946, 1958.
16. R. L. M. Allen, Colour chemistry. Nelson., London. 1971.
17. D. M. Lewis, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, JohnWiley., New York. 1991.
18. J. Wegmann, Dye fixation, a comparative overview of current and future methods. *Melliand Textilber.* 49(1968), 336-338.
19. P. W. Mills, New dyeing process, GB Pat. 895424, 1953.
20. E. Young, ICI, Reactive dyes, GB Pat. 2057479, 1981.
21. A. Tzikas, Reactive dyes process for their preparation and their use, EP Pat. 297044, 1988.
22. A. Tzikas, Reactive dyes process for their preparation and their use, EP Pat. 302006, 1989.
23. A. Tzikas, Reactive dyes containing vinylsulfonylalkylamino bound to a bis-(triazinylamino)-benzene group, US Pat. 4925928, 1990.
24. H. W. Dong, J. P. Broadbent, Reactive dye compounds, WO Pat. 02096995, 2002.
25. A. Johnson, The theory of coloration of textiles. SDC., Bradford. 1989.
26. H. Renfrew, Reactive dyes for textile fibres. Society of Dyers and Colourists., West Yorkshire. 1999.
27. A. Soleimani-Gorgani, J. A. Taylor, Study of desalination and changing the counter ion of mono-chlorotriazinyl-reactive dye on dyeing nylon 6.6. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 6-12.
28. A. Soleimani-Gorgani, J. A. Taylor, Dyeing of nylon with reactive dyes: Part 1, The effect of changes in dye structure on dyeing of nylon with reactive dyes. *Dyes and Pigments.* 68(2006), 123-131.
29. A. Soleimani-Gorgani, J. A. Taylor, Dyeing of nylon with reactive dyes: Part 2, The effect of changes in level of dye sulphonation on the dyeing of nylon with reactive dyes. *Dyes Pigm.* 68(2006), 119-127.
30. F. Biolchi, A. Kawabata, J. A. Taylor, Effect of sulphonation level upon the fixation and build up properties of reactive dyes. *Color. Technol.* 122(2006), 153-156.
31. J. R. Aspland, Textile dyeing and coloration, AATCC., North Carolina. 1997.
32. J. R. Atkinson, F. Hall, s-triazine derivatives, GB Pat. 849772, 1960.
33. A. G. Gamlen, C. Morris, New heterocyclic dyestuffs containing a quaternary ammonium group, GB Pat. 937182, 1963.
34. A. G. Gamlen, C. Morris, Water-soluble monoazo dyestuffs, GB Pat. 946998, 1963.
35. D. Broadbent, Basic principles of textiles coloration. Society of Dyers and Colourists, Bradford. 2001.
36. W. F. Beech, Fibre Reactive Dyes, Logo Press., London. 1970.
37. D. A. S. Philips, The dyeing of cellulosic fibres with

- reactive dyes. *Adv. Colour Sci. Technol.* 1(1998), 1-11.
38. D. M. Lewis, I. Seltzer, Pad-batch dyeing of wool with reactive dyes. *J. Soc. Dyers Colour.* 84(1968), 501-507.
 39. T. L. Dawson, The reaction mechanism and fixation of monochloro-s-triazine dyes on cellulose using tertiary amine catalysts. *J. Soc. Dyers Colour.* 80(1964), 134-143.
 40. A. G. Gamlen, C. Morris, Water-soluble monoazo dyestuffs, GB Pat. 946998, 1963.
 41. A. G. Gamlen, C. Morris, New heterocyclic dyestuffs containing a quaternary ammonium group, GB Pat. 937182, 1963.
 42. T. Sugimoto, Neutral-fixing reactive dyes for cotton. *J. Soc. Dyers Colour.* 108(1992), 497-500.
 43. S. N. Croft, D. M. Lewis, T. Sugimoto, R. Orita, Neutral-fixing reactive dyes for cotton: Part 1 synthesis and application of quaternised s-triazinyl reactive dyes. *J. Soc. Dyers Colour.* 108(1992), 195-199.
 44. R. English, D. M. Lewis, Reactive dyes and dyeing: A Critical Review. In *Colour Science*. University of Leeds: Department of Colour Chemistry. 1998.
 45. W. J. Chen, C. Y. Chen, Disazo red reactive dye compound containing quaternary ammonium group, US Pat. 7232895B1, 2007.
 46. A. Soleimani-Gorgani, J. A. Taylor, Dyeing of nylon with reactive dyes: Part 3 Cationic reactive dyes for nylon. *Dyes Pigm.* 76(2008), 610-623.
 47. A. Soleimani-Gorgani, J. A. Taylor, Synthesis and evaluation of a novel blue cationic reactive dye for modified nylon 6.6 "Tactel Coloursafe". *Color. Technol.* 127(2011), 227-234.
 48. BASF, New reactive metal complex monoazo dyes, GB Pat. 1069008, 1967.
 49. R. H. Hensel, H. Baumann, New reactive metal complex monoazo dyes, GB Pat. 1069008, 1967.
 50. T. P. Nevell, *Cellulosics Dyeing*, SDC. Bradford. 1995.
 51. H. Wilfried, H. Hermann, Water-soluble fiber-reactive dyes, preparation thereof and use thereof, US Pat. 6046311, 2000.
 52. D. M. Lewis, X. P. Lei, Reactive fibres-an alternative to reactive dyes. *Adv. Colour Sci.* 1(1998), 40-45.
 53. J. S. Church, A. S. Davie, P. J. Scammells, D. J. Tucker, Chemical interactions of a-bromoamide reactive dyes with wool. *Rev. Prog. Coloration.* 29(1999), 85-93.
 54. D. M. Lewis, The dyeing of wool with reactive dyes. *J. Soc. Dyers Colour.* 98(1982), 165-175.
 55. *Handbook of dyeing procedures for Lanazol dyes* (Basel: Ciba, 1975).
 56. M. L. Gulrajani, Dyeing of silk with reactive dyes. *Rev. Prog. Coloration.* 23(1993), 51-56.
 57. U. Meyer, J. Wang, Y. Xia, J. Yang, H. Zollinger, Dye-fibre bond stabilities of some reactive dyes on silk. *J. Soc. Dyers Colour.* 102 (1986), 6-11.
 58. M. E. Amato, S. Fisichella, I. D. Rattee, The dyeing of cotton with phosphonic reactive dyes in alcohols. *J. Soc. Dyers Colour.* 103(1987), 434-437.
 59. B. L. McConnell, L. A. Graham, R. A. Swidler, A new reactive system for continuous dyeing and printing of cellulose and blends. *Text. Res. J.* 458(1979), 458-467.
 60. J. Mokhtari, M. Nouri, M. A. Sarli, Dyeing of cotton/polyester with selected reactive/disperse dyes under neutral condition. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 143-149.
 61. D. M. Lewis, L. J. Sun, Quaternary reactive dyes containing a thioether-ethylsulphone group. Part 2: Application methods for the dyeing of nylon. *Color Technol.* 119(2003), 327-330.
 62. D. M. Lewis, L. J. Sun, Quaternary reactive dyes containing a thioether-ethylsulphone group. Part 1: Synthesis of a trimethylammonium ethylsulphide-ethylsulphone dye. *Color Technol.* 119(2003), 286-291.
 63. T. Konstantinova, P. Petrova, On the synthesis of some bi-functional reactive triazine dyes. *Dyes Pigm.* 52(2002), 115-120.
 64. T. Omura, K. Yokogawa, Y. Kayane, Y. Tezuka, Design and properties of reactive with heterobifunctional reactive system. *Dyes Pigm.* 29(1995), 11-21.
 65. B. L. McConnell, L. A. Graham, R. A. Swidler, A new reactive system for continuous dyeing and printing of cellulose and blends. *Text. Res. J.* 49(1979), 458-467.
 66. M. E. Amato, S. Fisichella, I. D. Rattee, The dyeing of cotton with phosphonic reactive dyes in alcohols. *J. Soc. Dyers Colour* 103(1987), 434-437.
 67. J. Woerner, A. Schrell, Fiber - reactive azo dyes and dye mixtures: preparation thereof and use thereof, WO Pat. 2010066570A2, 2010.
 68. K. F. Morris, D. M. Lewis, P. J. Broadbent, Design and application of a multifunctional reactive dye capable of high fixation efficiency on cellulose. *Color. Technol.* 124(2008), 186-194.
 69. P. W. Barker, J. S. Hunter, Azo dyestuffs, GB Pat. 901434, 1959.
 70. S. Fujioka, S. Abeta, Development of novel reactive dyes with a mixed bifunctional reactive system. *Dyes Pigm.* 3(1982), 281-294.
 71. R. Werner, E. Joachim, Dye mixtures of fibre-reactive azo dyes production and use thereof, US Pat. 2007271711A1, 2007.
 72. E. Joachim, R. Werner, Dye mixtures of fiber-reactive azo dyes: their preparation and use, US Pat. 2009025152A1, 2009.
 73. W. J. Chen, H. C. Huang, Bis-reactive dye with n,n-dialkylamino bridge group, US Pat. 7598357B1, 2009.
 74. R. Werner, E. Warren James, High light fastness reactive red dyes, US Pat. 2005005981A1, 2005.
 75. D. Negri, A. Von Der Eltz, Mixtures of blue-dyeing fiber-reactive dyes and their use for dyeing hydroxy-and/or carboxamido-containing fiber material, US Pat. 5704951, 1998.
 76. A. Tzikas, Azo dyes containing chloro-s-triazine and vinylsulfonyl type fiber-reactive groups, US Pat. 5233026, 1993.
 77. R. Uwe, R. Werner, 2-amino-8-hydroxy-6-sulfonaphthalene-containing monoazo reactive dyes, US Pat. 5569748, 1996.
 78. S. Ehrenberg, C. Schumacher, Water-soluble fiber-reactive dyes process for their preparation and their use, US Pat. 5834601, 1998.
 79. W. J. Chen, B. K. Lai, Reactive trichromatic dye set, US Pat. 2007094813A1, 2007.
 80. F. Meininger, Water-soluble fibre-reactive dyestuffs containing fibre-reactive groups of the vinylsulfone series the fluoro-s-triazinyl-amino series, US Pat. 4649193, 1987.
 81. K. Bootz, K. J. Herd, Reactive dyestuffs for dyeing and printing materials containing OH groups or amide groups, US Pat. 5378817, 1995.
 82. W. Reddig, K. J. Merd, Bifunctional reactive dyestuffs containing vinylsulphone or alkylsulphone groups and a 2,4 difluoro pyrimidine group, US Pat. 5319074, 1994.
 83. H. Jaeger, F. M. Stoehr, Reactive dyestuffs, US Pat. 5463031, 1995.
 84. W. Reddig, K. J. Merd, Reactive dyestuffs for the dyeing

- and printing of hydroxyl-or amino-containing materials, US Pat. 5342927, 1994.
85. M. Hoppe, K. J. Merd, Reactive dyestuff containing triazinyl and halopyrimidine moieties, US Pat. 5340928, 1994.
 86. M. Hoppe, K. J. Merd, Reactive dyestuffs, US Pat. 5270454, 1993.
 87. S. W. Oh, M. N. Kang, Reactive red dyes containing monochlorotriazine and acetoxyethyl sulfone groups, US Pat. 6310187 B1, 2001.
 88. S. W. Oh, M. N. Kang, Reactive blue dyes containing monochlorotriazine and acetoxyethyl sulfone groups, US Pat. 6307033B1, 2001.
 89. S. W. Oh, S. R. Shin, Disperse-reactive dyes containing acetoxymethylsulfone or vinylsulfone and their process, US Pat. 6884876, 2005.
 90. J. Dannheim, S. Ehrenberg, Water-soluble fiber-reactive dyes preparation thereof and use thereof, US Pat. 6444794B1, 2002.
 91. J. Dannheim, W. H. Russ, Fiber reactive dyes which contain a cyanoaminotriazinyl group and one or two groups of the vinyl sulfone series, US Pat. 5225544, 1993.
 92. U. R. S. Lemann, M. Frick, Monoazotriazinyl group-containing fiber reactive dyes processes for their preparation and their use, US Pat. 5760194, 1998.
 93. U. R. S. Lemann, M. Frick, Monoazo triazinyl group-containing fiber reactive dyes processes for their preparation and their use, US Pat. 5760195, 1998.
 94. A. Tzikas, C. Carisch, Reactive dyes containing a vinylsulfonyl-substituted 2-aminonaphthalene coupling component and a haloacryloylaniline diazo component or the like, US Pat. 5480976, 1996.
 95. A. Tzikas, C. Carisch, Reactive dyes process for their preparation and the use thereof, US Pat. 5523397, 1996.
 96. A. Tzikas, C. Carisch, Reactive dyes process for their preparation and the use thereof, US Pat. 5597904, 1997.
 97. T. Beck, W. H. Russ, Fiber reactive dyes which contain a sulfonamido-triazinyl group and one or two groups or the vinyl sulfone series, US Pat. 5231172, 1993.
 98. H. Huang, S. R. Lee, Black reactive dye composition, US Pat. 5611821, 1997.
 99. H. F. Andrew, D. Eckersley, New reactive dyestuffs containing triazine residues, GB Pat. 1015932, 1996.
 100. K. Kunde, Polyfunctional azo reactive dyestuffs containing a morpholinyl-substituted fluorotriazine radical, US Pat. 5459244, 1995.
 101. A. Tzilas, C. Carisch, Fiber reactive disazo dyes having a 2-vinylsulfonyl-5-sulfoaniline diazo component or a precursor thereof, US Pat. 5530104, 1996.
 102. R. Deitz, A. Tzilas, Fibre-reactive disazo dyes which contain three triazine groups, US Pat. 5484898, 1996.
 103. H. Tappe, D. Oehme, Disazo dyestuffs having a triazine moiety and a fiberreactive group of vinylsulfone series, US Pat. 5243034, 1993.
 104. K. Bootz, E. Bock, Azo dyestuffs carrying sulphonylated amino-halo-triazinyl reactive site plus second different site, US Pat. 5541300, 1996.
 105. K. J. Herd, H. Hermann, Polyfunctional fibre-reactive dyestuffs, US Pat. 5274083, 1993.
 106. R. Wald, M. Gisler, Fiber-reactive mono-azo dyes, US Pat. 2004127693A1, 2004.
 107. H. W. Dong, J. P. Broadbent, Reactive dye compounds, WO Pat. 02096995, 2002.
 108. I. D. Rattee, W. E. Stephen, Dichlorotriazine reactive dyes, German Pat. 1019025, 1954.
 109. J. Dannheim, Water-soluble azo dyestuffs processes for their preparation and their use, US Pat. 5821347, 1998.
 110. C. Schumacher, Fiber reactive polyazo dyes containing two urea groups, US Pat. 5831039, 1998.
 111. H. Klier, B. Mueller, A symmetrical reactive dyes containing two triazinyl radicals which are bridged via an aliphatic bridge member, US Pat. 5684138, 1996.
 112. J. A. Taylor, Recent developments in reactive dyes. *Rev Prog. Coloration*. 30(2000), 93-107.
 113. C. V. Stead, Halogenated heterocycles in reactive dyes. *Dyes Pigm.* 3(1982), 161-171.
 114. R. Hrdina, S. Jr. Lunak, L. Burgert, Epoxy reactive dyes for wool and wool/polyester blends. *Dyes Pigm.* 37(1998), 71-80.
 115. Q. Meng, D. Huang, L. Chen, S. Wei, Melting-reactive dyes for mass colouration of synthetic fibres (II)-1,4-dihydroxyanthraquinone diglycidyl ether in nylon. *Dyes Pigm.* 50(2001), 127-131.