
染料工业技术

肖 刚 王景国 主编



化学工业出版社

染料工业技术

肖 刚 王景国 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

染料工业技术/肖刚, 王景国主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 11

ISBN 7-5025-4896-3

I. 染… II. ①肖…②王… III. 染料-化学工业-工业技术 IV. TQ61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 097403 号

染料工业技术

肖 刚 王景国 主编

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 39½ 字数 984 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4896-3/TQ·1854

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

染料工业与许多工业领域和多种技术密切相关, 染料的品种和数量日益增加, 新工艺、新装备、新型纤维、新的应用技术使染料工业的发展突飞猛进。为使染料工作者全面了解染料化学的基本理论和染料工业及其相关技术, 本书共分十章系统全面、深入浅出地介绍了染料工业技术: 第一章(罗钰言、肖刚)简要介绍了染料的定义, 染料工业的历史、现状和发展趋势; 第二章(肖刚)介绍了染料化学的基本理论和生产工艺技术; 第三章(孙朝晖)介绍了有机颜料基本性质; 第四章(王景国)介绍了荧光增白剂的基本性质; 第五章(刘广文)介绍了染料和有机颜料的商品化加工; 第六章(孟明扬)介绍了染料中间体合成的基本原理和工艺过程; 第七章(沈日炯)介绍了染料的质量控制和过程控制及其方法; 第八章(李勤)介绍了测色配色的基本理论和技术; 第九章(孟明扬、刘广文)介绍了染料工业中的工程与设备; 第十章(郭璋)介绍了染料工业中的环保工程和工艺技术。全书力求文字精练, 通俗易懂, 内容尽量反映近年来染料工业发展新成果, 并注重了全书的正确性、系统性、逻辑性和完整性。

本书由肖刚、王景国主编, 由肖刚统稿审阅。本书可供染料、有机颜料、染料中间体、纺织印染及相关行业的科研人员、管理人员、生产技术人员和贸易人员参考使用, 也可作为高等院校精细化工专业师生的参考书。

由于编著者水平所限, 纰漏和错误在所难免, 敬请读者不吝赐教。

编者

2004年2月

内 容 提 要

本书系统论述了染料工业的相关基础理论和实用技术。内容包括：染料工业发展历史和趋势；纤维用染料；有机颜料；荧光增白剂的开发研究、重要品种和复配增效；重要染料中间体的生产；染料商品化加工技术；染料产品及中间体质量检测；颜色测量及计算机配色技术。同时还介绍了染料工业的主要设备、染料工业的环境保护和三废治理技术等。

本书可供染料行业的科研，生产和相关领域的技术人员阅读参考。

目 录

第 1 章 染料工业概论	1
1.1 概述	1
1.1.1 染料定义	1
1.1.2 染料工业发展简史	1
1.1.3 世界染料工业公司	5
1.1.4 二战以后的染料工业	7
1.1.5 中国染料工业的发展	10
1.2 《染料索引》简介	12
1.3 染料工业发展现状	16
1.3.1 世界染料工业发展概况	16
1.3.2 中国染料工业发展概况	18
1.4 染料毒性、禁用染料与代用	19
1.4.1 染料的毒性	19
1.4.2 禁用染料	19
1.5 染料工业的发展趋势	22
1.6 中国染料工业的发展趋势	23
参考文献	25
第 2 章 纤维染料	26
2.1 染料的概述和基本属性	26
2.1.1 光与颜色	26
2.1.2 染料分子与颜色的关系	28
2.1.3 颜色的量度	30
2.1.4 颜色的表示方法	31
2.1.5 染料的分类	31
2.1.6 染料的命名	34
2.1.7 《Colour Index》(染料索引)	36
2.2 合成染料的基本化学过程	36
2.2.1 偶氮染料	36
2.2.2 蒽醌染料	42
2.2.3 芳甲烷染料	46
2.2.4 酞菁染料和菁染料	49
2.2.5 染料的商品化加工	55
2.2.6 染料工业的发展趋势	56
2.3 酸性染料	58
2.3.1 概述	58

2.3.2	酸性染料的染色机理	58
2.3.3	各色谱酸性染料	61
2.4	不溶性偶氮染料	71
2.4.1	概述	71
2.4.2	不溶性偶氮染料的染色机理	74
2.4.3	常用色酚和色基偶合后的颜色	75
2.4.4	常用色酚的色谱范围	75
2.5	碱性染料(阳离子染料)	75
2.5.1	概述	75
2.5.2	阳离子染料的染色机理	80
2.5.3	各色谱阳离子染料	80
2.6	直接染料	86
2.6.1	概述	86
2.6.2	直接染料的染色机理	88
2.6.3	各色谱的直接染料	88
2.7	分散染料	94
2.7.1	概述	94
2.7.2	分散染料的商品化加工	99
2.7.3	分散染料的染色	100
2.7.4	各色谱的分散染料举例	102
2.8	媒介染料	107
2.8.1	概述	107
2.8.2	媒介染料的染色机理	108
2.8.3	各色谱媒介染料	108
2.9	活性染料	114
2.9.1	概述	114
2.9.2	活性染料染色机理	121
2.9.3	各色谱活性染料	123
2.10	还原染料	127
2.10.1	概述	127
2.10.2	还原染料的应用	132
2.10.3	各色谱还原染料	133
	参考文献	137
第3章	有机颜料	138
3.1	概述	138
3.1.1	有机颜料的概念与分类	138
3.1.2	有机颜料的发展	139
3.1.3	国内外有机颜料的现状	140
3.2	有机颜料的用途与性能	143
3.2.1	油墨	143

3.2.2	涂料	143
3.2.3	塑料着色	143
3.2.4	涂料印花	143
3.2.5	原浆着色	144
3.2.6	橡胶着色	144
3.3	偶氮颜料	144
3.3.1	乙酰乙酰芳胺系偶氮颜料	145
3.3.2	联苯胺系偶氮颜料	147
3.3.3	吡唑啉酮系偶氮颜料	149
3.3.4	2-萘酚系颜料	149
3.3.5	色酚 AS 系偶氮颜料	151
3.3.6	偶氮缩合类有机颜料	154
3.3.7	苯并咪唑酮系偶氮颜料	158
3.4	酞菁颜料	160
3.4.1	概述	160
3.4.2	酞菁的合成	162
3.4.3	酞菁绿及其制备	165
3.4.4	酞菁颜料的发展	167
3.5	色淀颜料	167
3.5.1	偶氮类色淀颜料	168
3.5.2	三芳甲烷类碱性染料色淀	172
3.5.3	羟基蒽醌类色淀颜料	176
3.6	还原颜料(稠环酮类颜料)	177
3.6.1	蒽醌稠环酮类颜料	177
3.6.2	花类和萘酮类颜料	179
3.6.3	靛类及硫靛类颜料	181
3.7	杂环颜料	183
3.7.1	喹吖啶酮颜料	183
3.7.2	吡咯并吡咯二酮颜料(DPP 颜料)	186
3.7.3	二噁嗪类有机颜料	188
3.7.4	异吲哚啉酮和异吲哚啉类颜料	190
3.7.5	喹酞酮颜料	193
3.7.6	吡唑并喹啉酮类颜料	194
3.7.7	硝基及亚硝基颜料	194
3.7.8	氮次甲基类有机颜料	195
3.8	有机颜料的商品化加工	195
3.8.1	概述	195
3.8.2	有机颜料表面改性原理及技术	196
	参考文献	202
	第 4 章 荧光增白剂	203

4.1 概述	203
4.1.1 荧光增白剂的发展历史	203
4.1.2 荧光增白原理及与化学结构的关系	207
4.1.3 荧光增白剂的分类和主要商品牌号	210
4.2 荧光增白剂的结构与分类	212
4.2.1 三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂	212
4.2.2 双苯乙烯类荧光增白剂	217
4.2.3 杂环类荧光增白剂	220
4.2.4 香豆素类荧光增白剂	230
4.2.5 苯酰亚胺类荧光增白剂	233
4.2.6 其他类荧光增白剂	235
4.3 荧光增白剂的复配增效	235
4.3.1 相似结构的荧光增白剂复配	235
4.3.2 不同结构的荧光增白剂复配	236
4.3.3 加入增感染料	238
4.4 商品化加工	238
4.4.1 粉状荧光增白剂	238
4.4.2 液状荧光增白剂	239
4.4.3 稳定分散液	239
4.5 应用	240
4.5.1 纺织品用荧光增白剂	240
4.5.2 洗涤用品用荧光增白剂	242
4.5.3 纸张用荧光增白剂	243
4.5.4 塑料和合成材料用荧光增白剂	244
4.5.5 荧光增白剂的其他用途	245
4.6 分析和白度评价	245
4.6.1 分析方法	245
4.6.2 白度效果的评价	246
4.7 毒性(环境状况)	246
参考文献	247
第5章 染料工业中间体	248
5.1 概述	248
5.2 磺化反应及磺酸类中间体	249
5.2.1 磺化反应	249
5.2.2 磺化工艺实例	252
5.3 硝化反应及硝基类中间体	254
5.3.1 硝化反应	254
5.3.2 硝化工艺实例	257
5.4 还原反应及氨基类中间体	259
5.4.1 还原反应	259

5.4.2 还原工艺实例	262
5.5 侧链氯化反应及醛类中间体	265
5.5.1 侧链氯化反应	265
5.5.2 侧链氯化、水解工艺实例	268
5.6 碳酸化反应及相关中间体	270
5.6.1 碳酸化反应	270
5.6.2 碳酸化工艺实例	271
5.7 N-酰化反应及相关中间体	277
5.7.1 N-酰化反应	277
5.7.2 色酚 AS 系列产品工艺实例	280
5.8 碱熔反应及含羟基中间体	284
5.8.1 碱熔反应	284
5.8.2 氨基苯酚磺酸实例	286
5.9 氧化反应及相关中间体	292
5.9.1 氧化反应	292
5.9.2 氧化工艺实例	297
5.10 染料中间体工业新技术	299
5.10.1 色酚 AS 系列产品催化合成新工艺	299
5.10.2 溶剂法合成芳羟基羧酸新工艺	300
5.10.3 H 酸工艺改进	301
5.10.4 1,8-二氯蒽醌新工艺	301
5.10.5 制造酚类化合物的新工艺	302
5.10.6 相转移催化的应用	302
5.11 染料中间体工业新产品	302
参考文献	304
第 6 章 染料加工	305
6.1 染料加工技术概论	305
6.1.1 染料加工技术发展历程	305
6.1.2 染料加工的基本内容	306
6.1.3 染料加工技术开发程序	307
6.1.4 开发染料加工技术的意义	308
6.2 染料加工助剂	308
6.2.1 分散剂	309
6.2.2 填充剂	311
6.2.3 乳化剂	311
6.2.4 匀染剂	311
6.2.5 消泡剂	312
6.2.6 金属络合剂	313
6.2.7 防尘剂	314
6.2.8 其他助剂	314

6.3 染料的分离	314
6.3.1 板框压滤机	315
6.3.2 全自动板框压滤机	315
6.3.3 自清洗过滤机	316
6.3.4 三足式离心机	317
6.3.5 卧式刮刀卸料离心机	317
6.3.6 卧式螺旋离心机	317
6.3.7 碟片离心机	319
6.3.8 纳滤膜脱盐技术	319
6.4 染料的粉碎	321
6.4.1 染料参数	322
6.4.2 助剂参数	322
6.4.3 砂磨机参数	323
6.4.4 介质参数	324
6.4.5 过程参数对磨效的影响	325
6.4.6 粉碎设备	326
6.5 染料的干燥	331
6.5.1 染料干燥的特点	333
6.5.2 干燥器设计的主要依据	333
6.5.3 干燥设备的设计过程	333
6.5.4 干燥设备发展趋势	334
6.5.5 干燥操作的节能	334
6.6 粉状染料加工工艺	336
6.6.1 粉状染料的制备方法	336
6.6.2 粉状染料的标准化合	336
6.6.3 粉状染料的防尘	337
6.6.4 选择防尘剂的基本要求	337
6.6.5 粉状染料的干燥设备	338
6.7 颗粒状染料加工工艺	341
6.7.1 染料的湿拼混	342
6.7.2 染料的造粒方法	342
6.7.3 颗粒状染料干燥设备	343
6.8 液状染料加工工艺	345
6.8.1 液状染料的优点	346
6.8.2 液状染料加工配方的基本构成	346
6.8.3 影响分散体稳定性的因素	347
6.8.4 液状染料稳定性的测定	347
第7章 染料产品质量及控制	349
7.1 染料产品质量要求	349
7.1.1 染料	349

7.1.2	染料中间体	353
7.1.3	禁用染料	354
7.2	染料中间体产品质量的检测方法	356
7.2.1	重氮化法	356
7.2.2	偶合法	358
7.2.3	中和法	360
7.2.4	卤代法	361
7.2.5	银量法	364
7.2.6	色谱法	366
7.3	染料产品质量控制	387
7.3.1	染料产品质量的主要控制项目	387
7.3.2	染料产品质量检测方法	387
7.4	电子测色配色法	403
7.5	染料的性能测定	403
7.5.1	分散染料的分散性	403
7.5.2	高温分散的稳定性	404
7.5.3	扩散性能	405
7.5.4	悬浮液分散稳定性	406
7.5.5	粉尘飞扬	406
7.5.6	细度	407
7.5.7	颗粒细度的测定	407
7.5.8	分散染料大颗粒的测定	407
7.5.9	染料溶解度的测定	408
7.5.10	水溶性染料冷水溶解度的测定	411
7.5.11	染料中水分的测定	413
7.6	染料的染色特性	415
7.6.1	上色率	415
7.6.2	固色率	417
7.6.3	匀染性	419
7.6.4	移染性	420
7.6.5	提升力	420
7.7	染料染色牢度的测定	421
7.7.1	概述	421
7.7.2	色牢度常用术语	422
7.7.3	常用色牢度的标准试验方法	423
7.8	染料产品中有害芳香胺的检测	431
7.8.1	有害芳香胺的检测方法	431
7.8.2	结果的表示	433
第8章	颜色测量及计算机配色技术	435
8.1	颜色基础知识	436

8.1.1	颜色的产生	436
8.1.2	颜色的特性及分类	436
8.1.3	颜色的表达方法	436
8.1.4	CIEXYZ 颜色系统	437
8.1.5	CIEXYZ 系统色度计算法	442
8.1.6	CIE 色度坐标及色度图	443
8.1.7	CIELAB 色空间	444
8.1.8	有关问题	446
8.2	颜色测量仪器	447
8.2.1	光谱光度仪的结构特点	448
8.2.2	双光束测量以及单色器和光电检出器组件的最新发展	451
8.2.3	光谱光度仪的选购注意事项	452
8.2.4	仪器的保养与维护	453
8.3	样品的制备及测量	454
8.3.1	样品制备的基本要求	454
8.3.2	样品测量的基本要求	455
8.3.3	样品的类型及其相应注意点	456
8.4	质量控制软件的实际应用	458
8.4.1	色光的评定	458
8.4.2	染料相对强度	464
8.4.3	产品质量的判定	467
8.4.4	染料色光分类	472
8.4.5	色牢度的仪器评级	474
8.4.6	白度计算	476
8.4.7	同色异谱指数	478
8.4.8	其他性能上的应用	480
8.4.9	染料溶液的测量与质量控制	481
8.5	配色和修正程序的实际应用	482
8.5.1	基础数据的制备	483
8.5.2	基础数据的评价	484
8.5.3	基础数据准确性的验证	487
8.5.4	配色原理	488
8.5.5	在技术服务方面的应用	490
8.5.6	混料过程的控制	492
8.5.7	混料色光调整	494
8.5.8	基于透射测量的混料配色和修正	495
第9章	染料工业设备	496
9.1	通用反应设备	496
9.1.1	搅拌装置和传热装置的类型	496
9.1.2	液体搅拌对化学反应的影响	500

9.2 磺化设备	502
9.2.1 2-萘酚生产的磺化	502
9.2.2 气体三氧化硫磺化法连续生产十二烷基苯磺酸	503
9.2.3 烘焙法磺化	505
9.3 硝化设备	506
9.3.1 釜式硝化法	507
9.3.2 绝热硝化法	508
9.3.3 环形硝化反应器	509
9.4 还原设备	510
9.4.1 二氨基甲苯的液相加氢还原	510
9.4.2 己二腈加氢环式反应器	511
9.4.3 循环反应器	511
9.4.4 卧式连续反应器	511
9.4.5 固定床液相加氢反应器	511
9.5 氯化设备	515
9.5.1 定向氯化	515
9.5.2 还原红光蓝染料的生产	516
9.5.3 侧链氯化设备	516
9.6 碳酸化设备	518
9.6.1 气-固相法	519
9.6.2 溶剂法	520
9.7 碱熔设备	521
9.7.1 熔融碱的常压碱熔	521
9.7.2 连续式碱熔	523
9.8 氧化设备	524
9.8.1 固定床氧化器	524
9.8.2 流化床氧化器	525
9.8.3 气-液-固系搅拌式氧化反应器	526
9.9 重氮化、偶合设备	528
9.9.1 连续式重氮化装置	528
9.9.2 连续式偶合装置	529
9.9.3 重氮化、偶合反应设备所用的材质	530
参考文献	530
第10章 染料工业环境保护	532
10.1 我国染料工业概况及污染治理对策	532
10.1.1 染料工业概况及污染现状	532
10.1.2 国际组织及国家对环境保护的要求	532
10.1.3 ISO 14000 清洁生产和绿色化学	533
10.2 染料、印染生产废水的治理技术	535
10.2.1 废水处理方法的简单分类	535

10.2.2	沉淀法	536
10.2.3	均质法	538
10.2.4	上浮法	540
10.2.5	筛滤法	541
10.2.6	离心分离法	542
10.2.7	热处理法	543
10.2.8	膜分离法	546
10.2.9	磁分离法	548
10.2.10	吸附法	549
10.2.11	气提、吹脱法	551
10.2.12	混凝法	552
10.2.13	萃取法	555
10.2.14	离子交换法	558
10.2.15	电解法	559
10.2.16	中和法	560
10.2.17	氧化还原法	561
10.2.18	湿式氧化法和催化湿式氧化法	565
10.2.19	超临界水氧化法	566
10.2.20	焚烧法	567
10.2.21	生物处理法	567
10.3	染料生产废气的治理	578
10.3.1	吸收	580
10.3.2	吸附	580
10.3.3	冷凝	580
10.3.4	焚烧	580
10.3.5	染料生产常见废气的治理	581
10.4	染料生产固体废弃物的治理	585
10.4.1	工艺改进与综合利用	585
10.4.2	有机废液和废渣的焚烧	588
10.4.3	污泥处理	589
10.5	分析与监测	591
10.5.1	水质污染监测	591
10.5.2	气体污染监测	594
	参考文献	595
附录 1	污水综合排放标准 (节录) (GB 8978—1996)	596
附录 2	大气污染物综合排放标准 (节录) (GB 16297—1996)	602
附录 3	纺织染整工业水污染物排放标准 (GB 4287—92)	612

第 1 章 染料工业概论

罗钰言 肖 刚

1.1 概述

1.1.1 染料定义

有色物质,采用适当的方法,使其他物质具有坚牢的颜色,这种有色物质称为着色剂或称为染料,有色物质除染料外还有颜料。染料与颜料的区别在于使其他物质着色的方式不同。当有色物质在水或其他溶剂中,使其他物质用染色方式着色时,一般称为染料;而当有色物质在水或其他溶剂中,以涂刷成膜的方式使其他物质着色时,有色物质称为颜料。当然,某些染料也可以涂刷成膜的方式使其他物质着色,例如,涂料印花染料,即采取涂刷成膜方式着色。染料一般都是有机物,也称有机染料,而颜料则分为无机颜料和有机颜料。

从染料和颜料着色的基质看,染料(包括颜料)又可分为纺织品用染料、非纺织品用染料和功能性染料。

纺织品主要是指以天然纤维(棉、麻、丝、毛等纤维)和化学纤维(包括人造纤维,如黏胶纤维和合成纤维,如涤纶、腈纶、锦纶、丙纶、维纶、氯纶和氨纶等纤维)经纺织而成的织物,主要供给人们服装和装饰用布以及地毯用料等。纺织品用染料仍是染料的主要应用领域,染料在纺织工业的消费约占染料总消费量的 60%~80%。

非纺织用染料,主要是指应用于皮革、毛皮、纸张、橡胶、塑料、涂料、油墨、食品、化妆品和感光材料以及石油、蜡类等行业着色用染料。其消费量约占染料消费总量的 20%~40%。

功能性染料是 20 世纪 80 年代出现的一类新型染料,其具有一般染料的化学结构,并在光、热、电等的作用下发生某些物理或化学的变化,从而具有某些特殊功能或专门用途的一类化合物。功能性染料已经成为染料的一个重要的研究开发与应用领域。

1.1.2 染料工业发展简史

1856 年,英国化学家 W. H. Perkin 将苯胺硫酸盐与重铬酸钾进行反应生成了一些黑色物质,他在分离这些黑色物质时,发现这些黑色物质可将丝绸染成了紫色,而且经多次清洗,很难将紫色洗去。而于 1857 年建立了一个工厂来生产这种物质,并将其命名为泰尔红紫(Tyrian Violet)即苯胺紫(Mauve, Mauveine)。Perkin 的主要贡献就在于将实验室所观察到的现象转化成印染工作者所需要的产品,因而苯胺紫被公认为历史上第一个合成染料,成为染料历史的第一个里程碑。

染料工业发展是在有机化学发展的基础上进行的。早在 1771 年, Woulfe 用硝酸与天然靛蓝反应,合成出了苦味酸,虽然苦味酸可将丝绸染成黄色,但他当时并未进行更深入研究;1825 年 Faraday 发现了苯;1842 年 Laurent 用苯酚合成了苦味酸;1845 年, Hofmann 从煤焦油中分离出苯,可是当时对苯及其衍生物的化学性质并没有更深入的认

识。从第一支合成染料到 Kekule 提出苯的结构的学说，大约经历了 10 年的时间。有机化学的理论，为染料奠定了基础，在染料合成和有机化合物合成中都取得了大量相互联系成果，从而可以制备各种各样的染料。在 1924 年出版的《Color Index》已记载了 1230 个染料品种。

随着染料工业的发展，一个直接的结果就是纺织化学技术的发展。很显然，染料工作者关心的不仅是染料的合成，而且更加关心染料的应用。因此，染料厂的实验室必须提供染料产品的应用技术与方法。这又使染料工作者必须关注纤维工业的发展和纤维品种的研究。一个最有说服力的例子就是：锦纶纤维就是由一个染料生产机构发明的。

由于 19 世纪有机化学品的原料主要来自煤焦油，因此分离煤焦油的新组分也是有机化学研究的一个重要方面。由于在煤焦油中分离出一系列碳环和杂环化合物，因此使得这一领域的研究异常活跃。以煤焦油分离出的组分合成染料涉及到许多中间体的合成和反应，这又反过来促进了有机化学的发展。

早在 Perkin 合成第一支染料以前，Runge 已于 1834 年在研究中注意到苯酚氧化时，生成了一个红色物质——玫红酸 (rosolic acid, 即 aurinr) 可是它一直没有去研究其工业化的工艺，直到 1861 年 Kolbe 和 Schmitt 才研究出玫红酸的生产工艺。第一支合成染料工业化后，又大大激发了染料研究工作者对新的染料的研究兴趣，从而促进了染料工业进一步发展。由于苯胺紫只能染丝绸和羊毛，不能使棉纤维上染，Perkin 研究了用苯胺紫染棉后，用丹宁和锡酸钠进行处理，从而使苯胺紫也可以染棉纤维，并得到很鲜艳的颜色，这就是后媒染工艺。后来又在后媒染工艺中将使用的丹宁改为酒石酸，从而导致了碱性染料的合成与应用。

碱性品红 (Magenta) 是法国化学家 Verguin 在 1859 年合成的。当他把苯胺与氯化锡在一起加热时，得到了第一支碱性染料——碱性品红，从此之后，开始制备了碱性品红的衍生物。1860 年，Girard 和 deLaire 将碱性品红进行 N-苯基化，得到了苯胺蓝 (Aniline Blue) 和 Imperial Violet 两个染料。1862 年 Nicho Ison 将其磺化，得到了酸性染料 Soluble Blue 和 Alkali Blue。1861 年 Lauth 用碱性品红与硫酸和乙醛作用制备了 Aldehyde Blue，1862 年 Cherpín 用 Aldehyde Blue 与硫代硫酸钠作用制备了第一支绿色染料 Aldehyde Green，1862 年 Nicholson 以碱性品红为母体，分离出第一支吡啶染料 Phosphine。1863 年，Perkin 用过氧化铅与苯胺紫作用，制备了碱性藏红 (Safranin)。1866 年 Barday 将甲基苯胺和二甲基苯胺的混合物氧化得到了甲基紫，该产品很快取代了霍夫曼紫。值得一提的是，在 Perkin 发现苯胺紫时，Grevill Williams 发现了喹啉蓝 (Quinoline Blue)，由于牢度太低而没有得到应用，但是半个世纪以后，他所进行的喹啉烷基氯化物与 4-甲基喹啉的反应却导致了一系列光敏染料的合成。

1858 年，Griess 发现了重氮化反应，1864 年又发现了重氮盐与偶合组分的偶合反应。实际早在 1864 年以前，Dale 和 Caro 就合成了氨基偶氮苯，并将其转变成了 Induline；1863 年，Martin 用亚硝酸对间苯二胺进行重氮化反应，制备了俾斯麦棕 (Bismarck Brown 即 C. I. 碱性棕) 但当时对反应所涉及的一些问题并不是很清楚。

1863 年，Lightfoot 发现了第一支在纤维上显色的染料苯胺黑 (Aniline Black)。当时他将棉织物浸渍在无色的苯胺溶液中，再将织物取出进行氧化，棉织物即变成了黑色。当时他对这种染料的化学性和所发生化学反应的机理并不了解，直到半个世纪以后的 1913 年，才由 Willstätter 和 A. G. Green 对其反应机理进行了解释。