



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259897
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 62/08
C 09 B 62/24

(22) Přihlášeno 02 12 86

(21) (PV 8844-86.Q)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 12 85
(8530024) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 05 89

(72)

Autor vynálezu

MISTRY PRAHALAD MANIBHAI, ASHTON-UNDER-LYNE,
TAYLOR JOHN ANTHONY, PRESTWICH (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

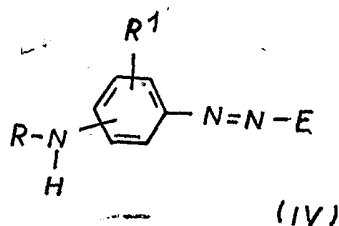
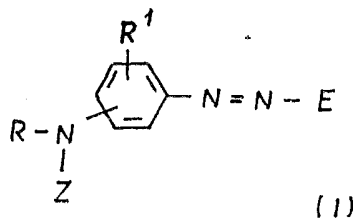
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Způsob výroby reaktivních barviv

1

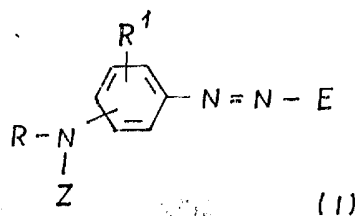
Způsob výroby reaktivních barviv obecného vzorce I, kde zbytek RZN- je navázán v poloze meta nebo para vůči azoskupině, R znamená popřípadě hydroxylem nebo fenylem substituovaný C₁₋₄-alkyl, Z je 4,6-dichlor-s-triazin-2-yl, 4-amino-6-fluor-s-triazin-2-yl, dichlorkyanpyrimidinyl nebo chlor-difluorpyrimidinyl, R¹ je vodík, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoxyl, sulfoskupina nebo nitroskupina a E znamená zbytek kopulační komponenty obsahující alespoň jednu sulfoskupinu, spočívající v reakci azobarviva obecného vzorce IV s kyanurchloridem, 2-amino-4,6-difluor-s-triazinem, 2,4,6-trichlor-5-kyanpyrimidinem nebo 5-chlor-2,4,6-trifluorpyrimidinem. Vyráběná barviva se hodí k barvení textilních materiálů, zejména celulózy.

2



Vynález se týká reaktivních barviv, zejména ve vodě rozpustných reaktivních azobarviv, způsobu jejich výroby a jejich aplikace na textilní substráty.

V souladu s tím popisuje vynález reaktivní barviva obecného vzorce I



ve kterém

seskupení RZN- je navázáno v poloze meta nebo para vůči azoskupině,

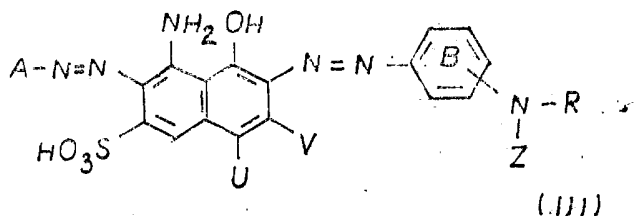
R představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou nebo fenylovou skupinou,

Z znamená 4,6-dichlor-s-triazin-2-yllovou skupinu, 4-amino-6-fluor-s-triazin-2-yllovou skupinu, dichlorkyanpyrimidinyllovou skupinu nebo chlordinfluorpyrimidinyllovou skupinu,

R¹ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinu nebo nitroskupinu a

E představuje zbytek kopulační komponenty obsahující alespoň jednu sulfoskupinu.

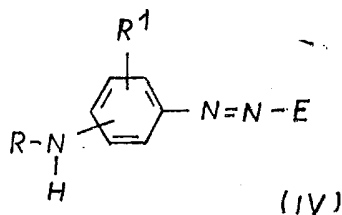
Symbol E v obecném vzorci I představu-



ve kterém

A, U, V, B, R a Z mají shora uvedený význam.

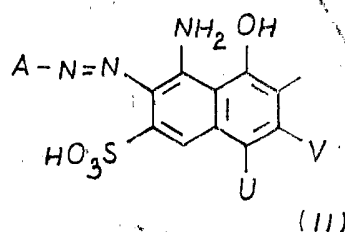
Barviva obecného vzorce I je možno připravit reakcí azobarviva obecného vzorce IV



ve kterém

R, R¹ a E mají shora uvedený význam,

je zbytek sulfonované kopulační komponenty náležející například k acetoacetanilidové, pyrazolonové, aminopyrazolonové, 2,6-dihydroxypyridinové, 2,6-diaminopyridinové, aminopyrimidinové, fenolové, naftolové nebo aminonaftolové řadě, jakož i k derivátům barbiturové kyseliny. Zbytek kopulační komponenty může obsahovat azoskupinu. Tak může symbol E představovat zbytek obecného vzorce II



ve kterém

A znamená fenylový nebo naftylový zbytek nesoucí popřípadě jeden nebo několik substituentů vybraných ze skupiny zahrnující atomy halogenů, nižší alkylové skupiny, nižší alkoxy skupiny, nitroskupinu, sulfoskupinu, karboxylovou skupinu a fosfonoskupinu,

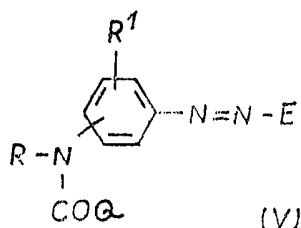
jeden ze symbolů U a V představuje sulfoskupinu a druhý znamená atom vodíku.

Výhodnou skupinu reaktivních barviv spadajících do rozsahu obecného vzorce I tvoří tedy disazobarviva obecného vzorce III

s kyanurchloridem nebo 2-amino-4,6-difluor-s-triazinem nebo 2,4,6-trichlor-5-kyanpyrimidinem nebo 5chlor-2,4,6-trifluorpyrimidinem.

Reakci mezi shora uvedenou heterocyklickou sloučeninou a barvivem obecného vzorce IV lze účelně uskutečnit ve vodném prostředí, popřípadě v přítomnosti organického rozpouštědla rozpustného ve vodě, při teplotě od 0 do 40 °C a s výhodou v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jímž se udržuje pH reakční směsi v rozmezí od 5 do 8. Mezi vhodná činidla vázající kyselinu náležejí hydroxidy, uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů.

Výchozí barviva obecného vzorce IV je možno připravit hydrolýzou barviv obecného vzorce V

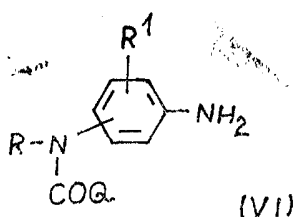


ve kterém

R, R¹ a E mají shora uvedený význam a

Q představuje hydrokarbylový zbytek, například nižší alkylovou skupinu.

Barviva shora uvedeného obecného vzorce V lze získat diazotací primárního aromatického aminu obecného vzorce VI

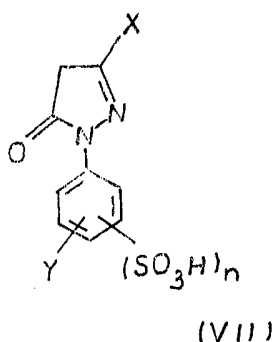


ve kterém

R, R¹ a Q mají shora uvedený význam, a kopulací takto vzniklé diazoniové sloučeniny s kopulační komponentou obsahující alespoň jednu sulfoskupinu.

Jako příklady primárních aromatických aminů obecného vzorce VI lze uvést N-methyl-N-acetyl-p-fenylendiamin a N-methyl-N-acetyl-m-fenylendiamin.

Jako příklady kopulačních komponent, které je možno použít k výrobě monoazobarviv obecného vzorce V, lze uvést sulfonované naftoly, jako 1-naftol-4- a -5-sulfonovou kyselinu, 1-naftol-3,6-, -3,8-, -4,6-, -4,7- a -4,8-disulfonovou kyselinu, 1-naftol-3,6,8-trisulfonovou kyselinu, 2-naftol-7-sulfonovou kyselinu, 2-naftol-3,6-, -3,7-, -4,8-, -5,7- a -6,8-disulfonovou kyselinu a 2-naftol-3,6,8-trisulfonovou kyselinu. Mezi další užitečné kopulační komponenty náleží fenylypyrazolony obecného vzorce VII



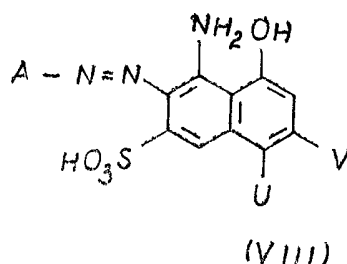
ve kterém

X znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo karboxylovou skupinu,

Y představuje atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu nebo alkokyskupinu a

n má hodnotu 1, v kterémžto případě sulfoskupina může být v poloze ortho, meta nebo para vzhledem k dusíkovému atomu, nebo má hodnotu 2, v kterémžto případě jsou sulfoskupiny v polohách 2,4-, 2,5- nebo 3,5- vzhledem k dusíkovému atomu.

Jako příklady kopulačních komponent, které je možno použít k přípravě disazobarviv obecného vzorce V se uvádějí monoazosloučeniny obecného vzorce VIII



ve kterém

A, U a V mají shora uvedený význam.

Monoazosloučeniny obecného vzorce VIII lze získat diazotací primárního aromatického aminu obecného vzorce IX



a kopulací vzniklé diazoniové sloučeniny za kyselých podmínek s 1-amino-8-naftol-3,6- nebo -4,6-disulfonovou kyselinou.

Mezi použitelné aminy obecného vzorce IX náleží

orthanilová kyselina,
sulfanilová kyselina,
anilin-2,5-disulfonová kyselina,
anilin-2,4-disulfonová kyselina,
anilin-3,5-disulfonová kyselina,
2-chloranilin,
2-amino-5-sulfobenzoová kyselina,
2-amino-5-nitrobenzensulfonová kyselina,
2-amino-4-nitrobenzensulfonová kyselina,
2-amino-5-methoxybenzensulfonová kyselina,
3,5-dichlor-4-aminobenzensulfonová kyselina,
4-nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonová kyselina,
3-brom-4-aminobenzensulfonová kyselina,
3-methyl-4-aminobenzensulfonová kyselina,
2-amino-5-methylbenzensulfonová kyselina,
4-nitroanilin,
3-methyl-4-amino-5-chlorbenzensulfonová kyselina,

2-aminonaftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina,
 2-aminonaftalen-4,8-disulfonová kyselina,
 2-aminonaftalen-6,8-disulfonová kyselina,
 2-aminonaftalen-1,5-disulfonová kyselina,
 2-aminonaftalen-1-sulfonová kyselina,
 1-aminonaftalen-2,5,7-trisulfonová kyselina,
 1-aminonaftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina a
 2-aminonaftalen-6-sulfonová kyselina.

Reakce vedoucí k vzniku barviv podle vynálezu je možno provádět za podmínek, které jsou pro tyto reakce zevrubně popsány v dosavadním stavu techniky. Stejně tak je možno známými metodami, například sprejovým čištěním nebo srážením a filtrací, tato barviva izolovat. Stejně jako v případě jiných barviv obsahujících sulfoskupiny je často účelné izolovat a používat barviva podle vynálezu ve formě jejich solí rozpustných ve vodě, zejména jejich solí s alkalickými kovy (zejména solí sodných) nebo solí amonných. Je pochopitelné, že do rozsahu vynálezu spadají jak volné kyseliny, tak jejich soli.

Barviva podle vynálezu je možno používat k barvení široké palety textilních materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo aminoskupiny, například vlny, hedvábí, syntetických polyamidů a přírodních i regenerovaných celulóz, například bavlněné nebo viskózní stříže, běžnými metoda-

mi používanými pro barvení takovýchto materiálů reaktivními barvivy rozpustnými ve vodě. Tak v případě celulózy se tato barviva s výhodou aplikují v kombinaci s použitím činidla vázajícího kyselinu, jako je hydroxid sodný, uhličitán, fosforečnan, křemičitan nebo hydrogenuhličitán sodný, kteréžto činidlo je možno aplikovat na textilní materiály z celulózy před, během nebo po aplikaci barviva.

Barviva podle vynálezu jsou cennými reaktivními barvivy pro celulózu. Tato barviva vybarvují textilní materiály v odstínech majících dobrou odolnost v praní a na světle. Charakteristickou vlastností popisovaných barviv je jejich vydatnost a to, že při barvení vytahovacím způsobem a při barvení systémem napouštění — odlezení dobře táhnou na vlákno a poskytují syté odstíny. V tomto posledním ohledu jsou barviva podle vynálezu neočekávaně mnohem lepší než úzce příbuzná známá barviva, zejména ta známá barviva, v nichž je heterocyklická skupina reaktivní vůči vláknu navázána na azo-strukturu pomocí vazby -NH-. Tato schopnost dobře táhnout na vlákno za vzniku sytých odstínů je zvláště užitečná v případě disazobarviv obecného vzorce III, které se používají k dosažení černých odstínů.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. V těchto příkladech se všemi uváděnými díly a procenty míní díly a procenta hmotnostní.

Příklad 1

2,5-disulfoanilin $\xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}}$ 4-(3,5-dichlortriazinyl)-N-methylaminoanilin
 $\xleftarrow{\text{H kyselina}}$

18 dílů 62% N-acetyl-N-methyl-p-fenylen-diaminu se rozmíchá ve 300 dílech vody a 30 dílech 35% kyseliny chlorovodíkové a k směsi se při teplotě 0 až 5 °C přidá 55 dílů 2N roztoku dusitanu sodného. Po 15 minutách se nadbytek kyseliny dusité rozloží a výsledný roztok diazoniové soli se při teplotě 0 až 5 °C a při pH 6 až 7 pomalu přidá k roztoku 71,1 dílu 94% tetrasodné soli 1-amino-2-(2',5'-disulfofenylazo)-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny. Po ochlazení se směs okyslí 35% kyselinou chlorovodíkovou na pH 1 a výsledná barevná báze se shromáždí. Výtěžek produktu o čistotě 83 % činí 51,3 dílu.

K roztoku 24,6 dílu shora uvedené barevné báze se při teplotě 0 až 5 °C a pH 6 až 7 přidá roztok 5,71 dílu kyanurchloridu v 50 dílech acetonu. Po 30 minutách je kondenzace v podstatě ukončena. Přidá se aceton, vysrážené barvivo se odfiltruje a vysuší.

Výtěžek: 29,5 dílu, čistota 86 %.
 λ_{max} 613 nm.

Produkt vybarvuje bavlnu v odstínu námořnické modři, dobře táhne na vlákno a poskytuje sytý odstín.

Příklad 2

2,5-disulfoanilin $\xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}}$ 4-(4,6-dichlor-5-kyanpyrimidin-2-yl-N-methylamino)anilin
 $\xleftarrow{\text{H kyselina}}$

K roztoku 24,6 dílu barevné báze popsané v příkladu 1 se při pH 6,5 a při teplotě 0 až 5 °C přidá roztok 7 dílů 2,4,6-trichlor-5-kyanpyrimidinu v 50 dílech acetonu. Hodnota pH se nechá poklesnout na 3,0 a teplota se zvýší na 30 °C. Po 1 hodině se při-

dá aceton a vysrážené barvivo se shromáždí.

Výtěžek: 25,7 dílu, čistota 74 %.
 λ_{max} 617 nm.

Příklad 3

4-sulfoanilin $\xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}}$ 4-(3,5-dichlortriazinyl-N-methylamino)anilin
 $\xleftarrow{\text{H kyselina}}$

Roztok 18 dílů 62% N-acetyl-N-methyl-p-fenylendiaminu se diazotuje jako v příkladu 1 a pak se kopuluje s roztokem 96,1 dílu 56% trojsodné soli 1-amino-2-(4'-sulfofenylazo)-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny. Vzniklý acetylovaný disazodderivát se hydrolyzuje 2N roztokem hydroxidu sodného za vzniku žádané barevné báze.

Výtěžek: 129 dílů, čistota 40 %.

55,3 dílu této barevné báze se za běžných podmínek (pH 6,5, teplota 0 až 5 °C) kondenzuje s 6,7 dílu kyanurchloridu za vzniku žádaného produktu.

Výtěžek: 30 dílů, čistota 62 %.
 λ_{max} 603 nm.

Příklad 4

2-methyl-4-sulfoanilin $\xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}}$ 4-(3,5-dichlortriazinyl-N-methylamino)anilin
 $\xleftarrow{\text{H kyselina}}$

11,51 dílu 62% N-acetyl-N-methyl-p-fenylendiaminu se diazotuje jako v příkladu 1 a výsledný roztok se při pH 6,5 za míchání přidá k roztoku 22,93 dílu 83% trojsodné soli 1-amino-2-(2'-methyl-4'-sulfofenylazo)-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny. Reakční roztok se 30 minut míchá při teplotě 0 až 5 °C a při pH 6 až 7, pak se nechá ohřát na 20 °C, přidá se k němu sůl [20 % (hmotnost/objem)] a vysrážený pevný materiál se shromáždí. Tento pevný materiál se rozpustí v 600 dílech 2N hydroxidu sodného a výsledný roztok se 2 hodiny zahřívá na 70 °C. Po neutralizaci koncentrovanou

kyselinou chlorovodíkovou (35%) se výsledná směs nechá za míchání zchladnout a pevná barevná báze se odfiltruje.

Výtěžek: 19 dílů, čistota 79 %.

Postupem popsaným v příkladu 1 se 17,84 dílu shora popsané barevné báze převede kondenzací s kyanurchloridem na žádané dichlortriazinylové barvivo.

Výtěžek: 25 dílů, čistota 67 %.
 λ_{max} 597 nm.

Příklad 5

3-(3,5-dichlortriazinyl-N-methylamino)anilin $\xrightarrow{\text{1-hydroxy-3,6-disulfo-naftalen}}$

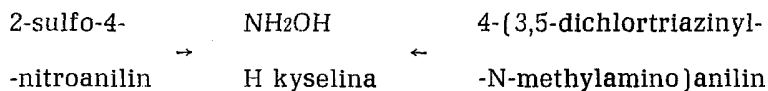
K vodnému roztoku 10,46 dílu 68% 1-hydroxy-2-(3'-methylaminofenylazo)naftalen-3,6-disulfonové kyseliny se při teplotě 0 až 5 °C přidá roztok 3,4 dílu kyanurchloridu ve 40 dílech acetonu, přičemž se pH pomocí 2N roztoku uhličitanu sodného udržuje na hodnotě 6 až 7. Po 15 minutách je kondenzace v podstatě ukončena. K reakční směsi se přidají nejprve 3 díly směsného fosfátového pufru a pak sůl [30 dílů, 10 %

(hmotnost/objem)], výsledná směs se ještě 0,5 hodiny míchá, načež se pevný materiál shromáždí a vysuší.

Výtěžek: 14,7 dílu, čistota 60 %.
 λ_{max} 483 nm.

Produkt se dobře natahuje na bavlněné vlákno, které vybarvuje v jasně oranžovém odstínu.

Příklad 6



K míchanému roztoku 26,16 dílu 70% 1-amino-2-(2'-sulfo-4'-nitrofenylazo)-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny se při pH 7 přidá roztok 9,75 dílu 61,7% diazoniové soli připravené z N-acetyl-N-methyl-p-fenylendiaminu. Směs se 1 hodinu míchá při pH 6,5, pak se k ní přidá sůl [20 % (hmotnost/objem)] a acetylovaná barvěná báze se shromáždí na filtru.

Vlhký filtrační koláč se suspenduje v 1 000 dílech 2N kyseliny chlorovodíkové a teplota suspenze se během 15 minut zvýší na 75 °C. Po dalších 2 hodinách při teplotě 75 až 80 °C je hydrolýza ukončena. Směs se nechá zchladnout a pevný materiál se odfiltruje.

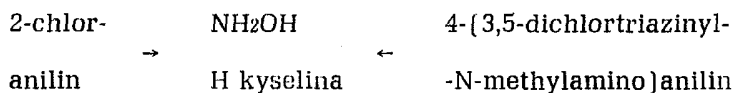
Výtěžek: 12,5 dílu, čistota 73 %.

Tento materiál se rozpustí ve zředěném hydroxidu sodném na roztok o pH 7, k němuž se při teplotě 0 až 5 °C a při pH 6,5 přidá 2,5 dílu kyanurchloridu ve 30 dílech acetonu. Po přidání 5 dílů směsného fosfatového pufru se výsledná směs zfiltruje a k filtrátu se přidá sůl [25 % (hmotnost/objem)]. Vysrážené barvivo se shromáždí a vysuší.

Výtěžek: 13,4 dílu, čistota 73 %.

$\lambda_{\max}$ 637 nm.

Příklad 7



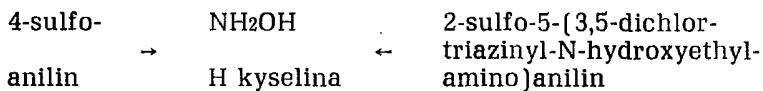
5 dílů kyanurchloridu v 50 dílech acetonu se přikape při pH 6 až 7 k chladnému roztoku 21,85 dílu 85% dvojsodné soli 1-amino-2-(2'-chlorfenylazo)-7-(4'-methylaminofenylazo)-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny. Po 30 minutách se reakční směs nechá ohřát na 20 °C, při-

dá se k ní nejprve 5* dílů směsného fosfatového pufru a pak sůl [5 % (hmotnost/objem)], vysrážené barvivo se shromáždí a vysuší.

Výtěžek: 9,5 dílu, čistota 63 %.

$\lambda_{\max}$ 597 nm.

Příklad 8



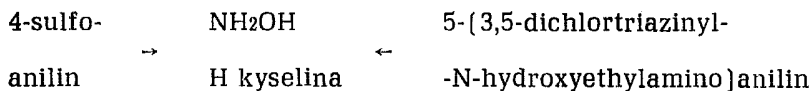
K roztoku 18,7 dílu 1-amino-2-(4'-sulfofenylazo)-7-[4''-(β -hydroxyethylamino)fenylazo]-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny se při teplotě 0 až 5 °C a při 6,5 přidá roztok 2,5 dílu kyanurchloridu ve 25 dílech acetonu. Po 30 minutách

se přidá 2 000 dílů acetonu, vysrážený pevný produkt se shromáždí a vysuší.

Výtěžek: 20,9 dílu, čistota 46 %.

$\lambda_{\max}$ 593 nm.

Příklad 9



K roztoku 1-amino-2-(4'-sulfofenylazo)-7-[4''-(β -hydroxyethylamino)fenylazo]-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonové kyseliny se při teplotě 0 až 5 °C přidá roztok 4 dílů kyanurchloridu ve 40 dílech acetonu, přičemž se pomocí 2N roztoku uhličitanu sodného

udržuje pH v rozmezí 6 až 7. Po 30 minutách je kondenzace ukončena a produkt se vysráží přidáním acetonu.

Výtěžek: 24,2 dílu, čistota 70 %.

$\lambda_{\max}$ 598 nm.

Příklad 10

4-(3,5-dichlortriazinyl)-
-N-methylamino)anilin → 1-(4-sulfofenyl)-3-
-karboxypyrazolin-5-on

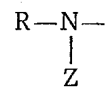
K roztoku 120,16 dílu 70% 1-(4'-sulfofenyl)-3-karboxy-4-(4"-methylamino)-fenylpyrazol-5-onu se při teplotě 0 až 5 °C a při pH 6 až 7 přidá roztok 32 dílů kyanurchloridu ve 300 dílech acetonu. Po 30 minutách je kondenzace ukončena. K reakční směsi se přidá 12 dílů směsného fosfátového pufru, výsledná směs se nechá za míchání ohřát na 20 °C, načež se pevný materiál shromáždí, promyje a vysuší.

Výtěžek: 115 dílů, čistota 81 %.

$\lambda_{\max}$ 435 nm.

Analogickými postupy se připraví následující barviva obecného vzorce I. V níže u-

vedených přehledech je ve sloupci označeném „poloha“ uvedena vždy poloha seskupení



vzhledem k azoskupině. Ve sloupci označeném „jiné substituenty“ jsou uvedeny případné další substituenty fenylového kruhu nesoucího azoskupinu, tj. substituenty ve významu symbolu R¹. Je-li v tomto sloupci uvedena pomlčka „—“ znamená to, že v daném případě představuje R¹ atom vodíku.

příklad číslo	poloha	jiné substituenty	R	Z	E	odstín
11	4	—	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	2-hydroxy-6-sulfonafyl-1-yl	červenavě oranžový
12	4	—	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-3,6,8-modravě trisulfonaf-2-yl	červený
13	4	—	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-3,6-disulfonaf-2-yl	žlutavě červený
14	3	6-sulfo	β -hydroxyethyl	4,6-dichlor-5-kyanpyrimidin-2-yl	2-hydroxy-6-sulfonaf-1-yl	oranžový
15	3	—	methyl	4,6-dichlor-5-kyanpyrimidin-2-yl	1-hydroxy-3,6,8-modravě trisulfonaf-2-yl	červený
16	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-4-sulfonaf-2-yl	červenavě oranžový
17	4	6-sulfo	benzyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-3,8-disulfonaf-2-yl	červený
18	3	6-methyl	methyl	2,4-difluor-5-chlorpyrimidin-6-yl	1-hydroxy-3,6-disulfonaf-2-yl	žlutavě červený
19	4	—	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-4,6-disulfonaf-2-yl	červenavě oranžový
20	3	methoxy	benzyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-4,7-disulfonaf-2-yl	červenavě oranžový
21	4	—	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-4,8-disulfonaf-2-yl	červený
22	4	2-nitro	methyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	2-hydroxy-4,8-disulfonaf-2-yl	modravě červený
23	4	—	methyl	2-fluor-4-amino-s-triazin-6-yl	1-hydroxy-3,6-disulfonaf-2-yl	červený
24	4	—	β -hydroxyethyl	2,4-dichlor-s-triazin-6-yl	2-hydroxy-3,6-disulfonaf-2-yl	červený

příklad číslo	poloha	jiné sub- stituenty	R	Z	E	odstín
25	4	—	ethyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	2-hydroxy-3,6- -disulfonaf- -2-yl	červený
26	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	1-ethyl-2- -karboxamido- -4-methylpyrid- -6-on-5-yl	zelenavě žlutý
27	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	2-ethylthio-4,6- -dihydroxypyri- midin-5-yl	středně žlutý
28	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	1-(p-sulfofe- nyl)-3-karboxy- pyrazol-5-on- -4-yl	zelenavě žlutý
29	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	acetoacet-3- -sulfoanilid	zelenavě žlutý
30	3	6-sulfo	methyl	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	2,4,6-trihydro- xypyrimidin- -5-yl	zelenavě žlutý

V následujícím přehledu jsou uvedeny příklady barviv obecného vzorce III

příklad číslo	A	U	V	poloha	jiné substituenty	Z	R	odstín
31	4-sulfofenyl	H	sulfo	4	—	4,6-dichlor-5- -kvanpyrimidin-6-yl	methyl	námořnická modř
32	2,5-disulfofenyl	H	sulfo	3	6-sulfo	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	β -hydroxyethyl	námořnická modř
33	2,5-disulfofenyl	H	sulfo	4	6-sulfo	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	β -hydroxyethyl	námořnická modř
34	4-sulfofenyl	H	sulfo	4	6-sulfo	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	β -hydroxyethyl	námořnická modř
35	4-sulfofenyl	H	sulfo	3	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	β -hydroxyethyl	námořnická modř
36	2-sulfo-4-	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
37	4-nitrofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	zelenavě modrý
38	2-sulfofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
39	2,6-dichlor-4- -sulfofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
40	2,5-dichlor-4- -sulfofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	červenavě modrý
41	2-karboxy-4- -sulfofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
42	2-sulfo-5-N- -(4',6'-dichlor-s- -triazin-2'-yl)-N- -(β -hydroxyethyl)- aminofenyl	H	sulfo	3	6-sulfo	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	β -hydroxyethyl	námořnická modř
43	4-sulfofenyl	H	sulfo	3	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
44	2,5-disulfofenyl	H	sulfo	3	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
45	3,6,8-trisulfonaf- -2-yl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř
46	2-chlor-5-sulfofenyl	H	sulfo	4	—	2,4-dichlor-s- -triazin-6-yl	methyl	námořnická modř