

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 257 523**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
31.01.90

⑤

Int. Cl.⁴: **C25B 3/02**

⑥

Anmeldenummer: **87111939.2**

⑦

Anmeldetag: **18.08.87**

⑧

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffen in Lebensmittelqualität.

⑨

Priorität: **21.08.86 DE 3628354**

⑩

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑪

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/9

⑫

Erfinder: **Habermann, Wolfgang, Gonsenheimer
Spiess 8, D-6500 Mainz 1(DE)**
Erfinder: **Mayer, Udo, Dr., Max-Slevogt-Strasse 27,
D-6710 Frankenthal(DE)**
Erfinder: **Hammes, Peter, Dr., Haagweg 14,
D-6701 Ruppertsberg(DE)**
Erfinder: **Landmann, Bernd, Dr., Sternstrasse 217,
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑬

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.01.90 Patentblatt 90/5

⑭

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑮

Entgegenhaltungen:
**JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 44,
Nr. 5, 1979, Seiten 761-766, American Chemical Society,
US; J.E. KUDER et al.: "Anodic and photochemical
oxidation of triphenylmethanes"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, 1980, Seite 578,
Zusammenfassung Nr. 163717c, Columbus, Ohio, US; &
JP-A-79 130 481 (KEMI KASEI K.K.) 09-10-1979**

EP 0 257 523 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

In der IP-OS 130481/1979 wird ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen durch anodische Oxidation der entsprechenden Leukotriphenylmethanverbindungen beschrieben. Bei diesem Verfahren erfolgt die Oxidation in einer durch eine halbdurchlässige Membran aus unglasiertem Porzellan zweigeteilten Elektrolysezelle. Als Oxidationsanode wird ein Netz aus Bleidioxid verwendet, dessen Sauerstoffüberspannung bei einer Stromdichte von $\sim 0,05 \text{ KA/m}^2$ mehr als 700 mV beträgt. Die Elektrolyse erfolgt im pH-Bereich zwischen 6 und 7, wobei Strom- und Materialausbeuten von 50 bis 65 %, bezogen auf die eingesetzten Leukoverbindungen erhalten werden. Bei der Oxidation der Leukoverbindungen des Farbstoffs C.I. Acid Blue 9; C.I. Nr. 42090 erhält man nach dieser Verfahrenstechnik einen trüben und grünstichigen Blaufarbstoff, der nur bedingt verwendet werden kann.

Produkte, die reine und brillante Färbungen liefern erhält man in hoher Ausbeute nach dem Stand der Technik durch chemische Oxidation der Leukoverbindung von C.I. Acid Blue 9; C.I. No. 42090 mit Alkalidichromaten in oxalsäurehaltigen Medien. Schwierigkeiten bereitet hier die Abtrennung der Chromverbindungen aus dem Farbstoff, so daß auf diesem Wege hergestellter Farbstoff für den Lebensmittelsektor nicht geeignet ist.

Weiterhin wurde vorgeschlagen, wasserlösliche Diamino-triphenylmethanfarbstoffe mit 2 bis 4 Sulfonsäuregruppen durch anodische Oxidation der Leukoverbindungen in einer zweigeteilten Elektrolysezelle herzustellen, wobei die Leukoverbindungen bei einem pH-Wert ≤ 4 , gegebenenfalls in Gegenwart von Sauerstoffatome tragenden Mineralsäureanionen anodisch bei einer Sauerstoffüberspannung von $\leq 400 \text{ mV}$ oxidiert werden. Man erhält von Chromionen freie Farbstoffe, deren Gehalt an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd jedoch oberhalb der für Lebensmittel zugelassenen Konzentration von $\leq 1,5 \text{ Gew.}\%$ im trockenen Farbstoff liegt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein betriebssicheres elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, nach dem reine Sulfonsäuregruppen enthaltende Diamino-triphenylmethanfarbstoffe, insbesondere CI No 42090 in hoher Ausbeute hergestellt werden können, welche die Spezifikationen für Lebensmittelfarbstoffe erfüllen (C.I. Food Blue 24; C.I. No. 42090).

Diese Aufgabe wird mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung gelöst. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen 2 bis 4 Sulfonsäuregruppen enthaltenden Diamino-triphenylmethanfarbstoffen in Lebensmittelqualität durch anodische Oxidation der Leukoverbindungen in einer zweigeteilten Elektrolysezelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Leukoverbindungen in Gegenwart geringer Mengen von C₂- bis C₄-Alkanolen, Harnstoff, Harnstoffderivaten oder Gemischen davon bei Potentialen von $\epsilon_h \leq 1250 \text{ mV}$ und Temperaturen $\leq +40^\circ\text{C}$ anodisch oxidiert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Sulfonsäuregruppen enthaltende Diamino-triphenylmethanfarbstoffe, insbesondere CI No 42090 in Lebensmittelqualität mit einem Gehalt von $< 1,5 \text{ Gew.}\%$ an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man in den Anodenraum einer zweigeteilten Elektrolysezelle, der mit einer Anode von geringer Sauerstoffüberspannung ausgestattet ist, die Lösung des Leukofarbstoffs und die Alkanol- und/oder Harnstoffzusätze einfüllt. Der Kathodenraum enthält eine den Strom leitende Lösung, vorzugsweise eine Mineralsäure. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Sauerstoffüberspannung von $\leq 100 \text{ mV}$.

Als oxidierbare Leukoverbindungen kommen z.B. die der sauren Farbstoffe CI 42045, 42051, 42052, 42053, 42075, 42080, 42085, 42090, 42095, 42100, 42105, 42120, 42135, 42150, 42155 und 42165 in Betracht. Bevorzugt sind die Leukoverbindungen der Farbstoffe CI 42090, 42045, 42051, 42052, 42053, 42080, 42105, 42135 und 42165, insbesondere die Leukoverbindung des C.I. Acid Blue 9; CI 42090.

Als C₂- bis C₄-Alkanole kommen n-Butanol, iso-Butanol, n-Propanol, iso-Propanol und Ethanol in Betracht. Anstelle von Harnstoff können auch Harnstoffderivate wie Guanidin, Sarkosin, Arginin, Kreatin und Kreatinin verwendet werden. Als Zusatz zur Leukolösung ist Ethanol oder Harnstoff bevorzugt. Die zu elektrolysierende Lösung der Leukofarbstoffe enthält, bezogen auf die Lösung, 0,01 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 Gew.% an diesen Zusätzen.

Der Gehalt an Sulfationen in der Leukolösung liegt bei $\leq 2 \text{ Gew.}\%$, bezogen auf die Lösung. Das Potential der Anode liegt während der elektrochemischen Oxidation bei $\epsilon_h \leq 1250 \text{ mV}$, vorzugsweise bei 750 bis 1000 mV. Dies entspricht in dem verwendeten Anolyten einer Sauerstoffüberspannung von 100 mV bis 0 mV.

Die Temperatur bei der Elektrolyse darf $+40^\circ\text{C}$ nicht übersteigen, um eine thermisch induzierte Bildung von Sulfobenzaldehyd zu verhindern.

Geeignete Anodenmaterialien mit geringen Sauerstoffüberspannungen für die leukofarbstoffhaltigen Elektrolyte sind Ventilmetalle wie Titan, Tantal und Niob mit einer geringen Mikrorauigkeit, wobei die Metalle oberflächlich mit elektrisch leitenden nicht stöchiometrischen Mischoxiden aus Ventilmetallen und Metallen der Platingruppe oder Platinmetallverbindungen dotiert sind. Bevorzugt kommen hierfür Elektroden aus Titan- oder Niob in Betracht, die auf der Oberfläche Mischoxide des Titans und Ruthens, des Tantals und Iridiums oder des Ruthens und Iridiums aufweisen. Die Oberfläche der Ventilmetalle sollte nicht durch Sand-, Korund- oder Eisenkiesstrahlung aufgeraut sein.

Zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum haben sich organische Anionen- und Kationenaustau-

schermembranen bewährt. Geeignete Ionenaustauscher sind z.B. Polymerisate und Copolymerisate aus Styrol, Styrol und Divinylbenzol, Styrol und Maleinsäureanhydrid, Acrylester und Divinylbenzol, Olefinen, perfluorierten Olefinen, Vinylchlorid und Acrylnitril, die als ladungstragende Gruppen Sulfonsäuregruppen und/oder primäre, sekundäre, tertiäre Aminoogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen tragen. Bevorzugt geeignet sind Kationenaustauschermembranen.

Bei Verwendung von Kationenaustauscher-Membranen zur Trennung von Kathoden- und Anodenraum können als Katolyte wäßrige Mineralsäuren, Salzlösungen oder Laugen benutzt werden, vor allem wäßrige Schwefelsäure oder Lösungen von Alkalimetallhydroxiden. Im Falle der Anwendung von Alkalilaugen wird die dem Alkalikation des Leukofarbstoffs entsprechende Lauge verwendet, so daß als Nebenprodukt 25 bis 35 Gew.% wäßrige Alkalilauge gewonnen werden kann. Bei Verwendung von Anionenaustauscher-Membranen sind wäßrige Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalimetall- oder Ammoniumkarbonat- bzw. bikarbonatlösungen als Katolyte geeignet. Um Schäden an den Membranen zu vermeiden, setzt man den Alkalilaugen vorteilhafterweise primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, z.B. solche mit C₁- bis C₄-Alkylresten am Stickstoffatom, wobei die Alkylreste gegebenenfalls eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe als Substituenten tragen, in einer Konzentration von 0,02 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Alkalimetallhydroxidlösung, zu.

Bevorzugt verwendet man Kationenaustauscher-Membranen und verdünnte Schwefelsäure als Katolyt. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt vorzugsweise 2 bis 10 Gew.%. Diese Kombination hat den Vorteil, daß die Farbstofflösungen während der Oxidation zusätzlich von Fremdmetallkationen gereinigt werden und Schäden an der Membran verhindert werden.

Als Anolyte werden die wäßrigen Lösungen der Leukoverbindungen eingesetzt. Die Konzentrationen an Leukoverbindungen im Anolyten liegt in der Regel zwischen 2 und 40, vorzugsweise bei 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Lösung.

Um Diffusionsbehinderungen zu vermeiden muß im Anodenbereich für eine gute Anströmung der Anode (turbulente Strömung und mittlere Strömungsgeschwindigkeiten $\geq 0,1$ m/s) gesorgt werden. Die Stromdichten bei der Elektrolyse liegen bei 0,05 bis 1 KA/m², vorzugsweise bei 0,1 bis 0,6 KA/m².

Vorzugsweise elektrolysiert man, bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung, bis zu einem theoretischen Stromangebot von 90 %, mit einer Stromdichte von 0,5 bis 0,6 KA/m² und vermindert dann die Stromdichte auf ungefähr 0,3 KA/m².

Da als Nebenreaktion Sauerstoff gebildet werden kann, sollte das effektive Stromangebot für die Leukoverbindung mehr als 100 % betragen. Bevorzugt wählt man Stromangebote von 101 bis 110 %, bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung.

Die anodische Oxidation der Leukoverbindungen erfolgt bei Temperaturen $\leq +40^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von $+5$ bis $+30^{\circ}\text{C}$.

Um Ablagerungen auf den Anodenoberflächen und eine Überoxidation des Farbstoffes zu vermeiden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Anoden bei einem Anstieg des Potentials auf die Werte von $E_H = 1250$ mV kurzzeitig, d.h. 15 bis 30 Sekunden kathodisch zu schalten. Bei dieser Verfahrensweise ist es zweckmäßig, bei Verwendung von dotierten Titananoden umpolbare Elektroden einzusetzen, die Zwischenschichten aus Titan-, Tantal- oder Niobsuboxiden oder Carbiden, Siliciden oder Boriden dieser Metalle enthalten. Als besonders günstig haben sich hier Elektroden mit Titansuboxidzwischenschichten erwiesen.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, um Belegungen der Anoden zu vermeiden, an der Anode vor der Elektrolyse der Leukolösungen kurzzeitig (5 bis 10 Minuten) in wäßriger, 5 bis 10 gew.-%iger Schwefelsäure Sauerstoff zu entwickeln.

Das Verfahren soll durch die folgenden Ausführungsbeispiele zusätzlich erläutert werden. Die Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

a) In einer durch eine Kationenaustauscher-Membran zweigeteilten Elektrolysezelle wird als Anode eine Titanflachprofilelektrode verwendet, die oberflächlich mit einem nicht stöchiometrischen Tantal-Iridium-Mischoxid dotiert ist und eine Titansuboxidzwischenschicht aufweist. Auf der Oberfläche dieser Anode ist eine Haber-Luggin-Kapillare befestigt, die über einen Stromschlüssel mit einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode Verbindung hat. Als Kathode wird eine Kupferelektrode verwendet. In den Kathodenraum wird wäßrige, 5 gew.-%ige Schwefelsäure als Katolyt gegeben. Als Anolyt wird eine 20 gew.-%ige wäßrige Lösung der Leukoverbindung des C.I. Acid Blue 9; C.I.Nr. 42090, verwendet, die 0,5 Gew.% Harnstoff enthält (der Leukofarbstoff wurde durch Kondensation aus o-Sulfobenzaldehyd und N-Ethylsulfobenzylanilin gewonnen). Diese Lösung enthält $\sim 0,9$ % freies Sulfat. Der Anolyt wird im Kreislauf mit einer mittleren Geschwindigkeit von $\sim 0,5$ m/s durch den Anodenraum gepumpt und bei einer Stromdichte von 0,6 KA/m² bis zu einem Stromangebot von 90 % bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung, elektrolysiert ($E_H = 960$ mV).

Anschließend vermindert man die Stromdichte auf 0,3 KA/m² und beendet die Elektrolyse nach einem Stromangebot von 103 %.

Die Elektrolyse erfolgt bei einer Zellspannung von $\sim 3,5$ V und bei einer Temperatur von $+25^{\circ}\text{C}$. Das Anodenpotential beträgt zu Beginn der Elektrolyse etwa $\varepsilon_h = 900$ mV. Nach einem theoretischen Stromangebot von 103 %, bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung, steigt das Potential auf etwa $\varepsilon_h = 980$ mV an. Die Sauerstoffüberspannung beträgt 0 mV. Zu diesem Zeitpunkt wird die Elektrolyse abgebrochen und der Elektrolyt aufgearbeitet.

Bezogen auf den eingesetzten Leukofarbstoff wird in praktisch quantitativer Ausbeute 99,9 %iges reines C.I. Acid Blue 9; C.I. Nr. 42090 mit den folgenden Daten erhalten:

$\lambda_{\text{max.}}$: 631 nm in 0,02 m Ammoniumacetatlösung.

Der Gehalt an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd beträgt $< 0,1$ %, bezogen auf den trockenen Farbstoff. Bei Verwendung von Titananoden, die mit Titan-Ruthenmischoxid oder Ruthen-Iridiumverbindungen dotiert waren, wurden ähnliche Ergebnisse (Gehalt an Sulfobenzaldehyd $< 0,1$ %) erzielt.

b) Führt man die Elektrolyse unter sonst gleichen Bedingungen in Abwesenheit von Harnstoff durch, erhält man nach einem theoretischen Stromangebot von 103 %, bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung, einen Farbstoff, der, bezogen auf den trockenen Farbstoff, 0,85 Gew.% an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd enthält.

Verwendet man Elektroden, deren Träger vor der Dotierung mit Mischoxiden oder Iridium-Ruthenverbindungen durch eine Sandelung aufgeraut wurden, erhält man unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen einen Farbstoff, der 1,6 Gew.%, bezogen auf trockenen Farbstoff, an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd enthält.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1a) gearbeitet, jedoch wurde das Stromangebot - bezogen auf die Leukoverbindung zwischen 60 und 110 % variiert und der Gehalt an den Formylbenzolsulfonsäuren bestimmt.

Zum Vergleich wurde das Verfahren wie in Beispiel 1b) angegeben in Abwesenheit von Harnstoff durchgeführt.

Stromangebot bez. auf Leukoverbindung (%)	Elektrolyse	
	mit Harnstoff Gehalt an Sulfobenzaldehyd (%)	ohne Harnstoff (%)
60	$< 0,1$	0,3
90	$< 0,1$	0,5
100	$< 0,1$	0,7
103	$< 0,1$	0,85
105	0,1	1,0
108	0,3	1,1
110	0,5	1,2

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde eine mit Titan-Rutheniummischoxid dotierte Titanflachprofilanode verwendet. Es wurde einmal die in Beispiel 1a) angegebene Lösung des Leukofarbstoffs und zum Vergleich die in Beispiel 1b) angegebene Lösung bei verschiedenen Stromdichten und damit bei unterschiedlichen Anodenpotentialen bis zu einem Stromangebot von 103 % elektrolysiert. Die bei diesen Versuchen gefundene Abhängigkeit von den Anodenpotentialen und Sauerstoffüberspannungen und Gehalte an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd im Verfahrensprodukt ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4

Die Elektrolyse erfolgt wie in Beispiel 1a angegeben, jedoch wurde bei verschiedenen Temperaturen

bis zu einem Stromangebot von 103 % elektrolysiert. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden die angegebenen Gehalte an Sulfobenzaldehyd gefunden:

Temperatur (°C)	2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd (%)
20	<0,1
30	<0,1
40	0,2
50	0,8
60	1,9
70	3,0
80	4,0

Beispiel 5

Die Elektrolyse erfolgte wie in Beispiel 1a), jedoch wurden dem Anolyten anstelle von Harnstoff 0,8 Gew.% Ethanol zugegeben. Es wurde mit einer Stromdichte von 0,5 KA/m² bis zu einem Stromangebot von 90 % elektrolysiert. Anschließend wurde die Stromdichte auf 0,3 KA/m² vermindert und die Elektrolyse nach einem Stromangebot von 105 % beendet.

Bezogen auf den eingesetzten Leukofarbstoff wurde in praktisch quantitativer Ausbeute 99,8 %iges reines Acid Blue 9; C.I.Nr. 42090, mit den folgenden Daten erhalten:

$\lambda_{\max}$: 631 nm in 0,02 m Ammoniumacetatlösung

Gehalt an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd: 0,2 %.

Beispiele 6 bis 9

Die Oxidation erfolgte wie in Beispiel 5 angegeben, jedoch wurden die in der Tabelle angegebenen Alkohole verwendet. Die entsprechenden Farbstoffe wurden in hohen Ausbeuten, guter Reinheit und guten coloristischen Eigenschaften erhalten. Die Gehalte an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd sind in der letzten Spalte angegeben.

Beispiel	Alkohol	2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd %
6	n-Propanol	<0,1
7	iso-Propanol	<0,1
8	n-Butanol	0,2
9	iso-Butanol	0,2

Tabelle 1

in Gegenwart von Harnstoff				ohne Harnstoff		
Stromdichte	Anodenpotential	E ₀	Gehalt an Sulfobenzaldehyd	Anodenpotential	E ₀	Gehalt an Sulfobenzaldehyd
(kAm ⁻²)	(mV)	(mV)	(%)	(mV)	(mV)	(%)
0,2	780	0	<0,1	1100	0	0,6
0,3	850	0	0,2	1200	30	0,8
0,8	1050	0	0,6	1300	130	1,9
1,0	1090	0	0,8	1400	230	3,6

E₀ = Sauerstoffüberspannung an der Anode

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen 2 bis 4 Sulfonsäuregruppen enthaltenden Diaminotriphenylmethanfarbstoffen in Lebensmittelqualität durch anodische Oxidation der entsprechenden Leukoverbindungen in einer zweigeteilten Elektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, daß man die Leukoverbindungen in Gegenwart geringer Mengen von C₂- bis C₄-Alkanolen, Harnstoff, Harnstoffderivaten oder Gemischen davon bei Potentialen von $\epsilon_h \leq 1250$ mV und Temperaturen $\leq +40^\circ\text{C}$ anodisch oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation bei Potentialen von ϵ_h von 750 mV bis 1000 mV durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Leukoverbindung des Farbstoffs C.I. Acid Blue 9, C.I. No. 42090 oxidiert.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Leukofarbstoffs 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Lösung, an Alkanol, Harnstoff, Harnstoffderivaten oder Gemischen davon enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukolösung < 2 Gew.%, bezogen auf die Lösung, an Sulfat enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Titan oder Niob mit einer geringen Mikrorauigkeit als Anoden verwendet, die auf der Oberfläche elektrisch leitfähige oxidische Verbindungen des Titans und Ruthens, des Tantal und Iridiums oder des Ruthens und Iridiums enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anoden- und Kathodenraum durch eine Kationenaustauschermembran getrennt ist.

Claims

1. A process for the preparation of a water-soluble food-grade diaminotriphenylmethane color containing from 2 to 4 sulfo groups by anodic oxidation of the corresponding leuco compound in an electrolysis cell divided into two, wherein the leuco compound is anodically oxidized in the presence of a small amount of a C₂-C₄-alkanol, urea, a urea derivative or a mixture of these, at potentials $\epsilon_h \leq 1250$ mV and at $\leq +40^\circ\text{C}$.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the anodic oxidation is carried out at potentials ϵ_h of from 750 to 1000 mV.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the leuco compound of the dye C.I. Acid blue 9 (C.I. No. 42 090) is oxidized.
4. A process as claimed in claim 1 or 2 or 3, wherein the solution of the leuco dye contains from 0.01 to 2% by weight, based on the solution, of an alkanol, urea, a urea derivative or a mixture of these.
5. A process as claimed in claim 1 or 2 or 3 or 4, wherein the leuco solution contains $\leq 2\%$ by weight, based on the solution, of sulfate.
6. A process as claimed in claim 1 or 2 or 3 or 4 or 5, wherein titanium or niobium having low microroughness is used as the anode, which contains, on the surface, electrically conductive oxide compounds of titanium and ruthenium, of tantalum and iridium or of ruthenium and iridium.
7. A process as claimed in claim 1 or 2 or 3 or 4 or 5 or 6, wherein the anode space and cathode space are separated by a cation exchanger membrane.

Revendications

1. Procédé de préparation de colorants de la série des diaminotriphénylméthanés contenant 2 à 4 groupements acide sulfonique, solubles dans l'eau et de qualité alimentaire, par oxydation anodique des composés leuco correspondants dans une cellule d'électrolyse divisée en deux, caractérisé en ce qu'on soumet les composés leuco à l'oxydation anodique à des potentiels $\epsilon_h \leq 1250$ mV et à des températures $\leq +40^\circ\text{C}$ en présence de petites quantités d'alcanols en C₂ à C₄, d'urée, de dérivés de l'urée ou de mélanges de ces substances.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on conduit l'oxydation anodique à des potentiels ϵ_h de 750 mV à 1000 mV.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on oxyde le composé leuco du colorant C.I. Acid Blue 9, n° de C.I. 42 090.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution du colorant leuco contient, par rapport à la solution, de 0,01 à 2% en poids d'alcanol, d'urée, de dérivé de l'urée ou de mélange de ces substances.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution de colorant leuco contient, par rapport à la solution, $\leq 2\%$ en poids de sulfate.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise, comme anodes, du titane ou du niobium ayant une faible microrugosité qui contient, sur la surface, des composés oxydés, électriquement conducteurs, du titane et du ruthénium, du tantale et de l'iridium ou du ruthé-

nium et de l'iridium.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la zone anodique et la zone cathodique sont séparées par une membrane échangeuse de cations.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65