(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013406 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: D06P 1/30, 3/60, 3/52, 3/24, 5/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008050

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 825.1 31. Juli 2002 (31.07.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG** [DE/DE]; Industriepark Höchst / Gebäude B598, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BECHTOLD, Thomas** [AT/AT]; Angelika Kaufmannstrasse 4, A-6850 Dornbirn (AT). **SCHROTT, Wolfgang** [DE/DE]; Otto Stabel Strasse 4, 67059 Ludwigshafen (DE). **HÜLS, Thorsten** [DE/DE]; Weinbacher Strasse 15a, 65719 Hofheim (DE). **MUCHE, Marc-Steffen** [DE/DE]; Scheidswaldstrasse 4, 60385 Frankfurt (DE). **WENDT, Bertram** [DE/DE]; Am Rodenberg 21, 61462 Königstein/Ts. (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/013406 A1

(54) Title: METHOD FOR DYEING WITH SULPHUR AND SULPHUR VAT DYES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBEN MIT SCHWEFEL UND SCHWEFELKÜPENFARBSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the dyeing of fibre materials with sulphur dyes with regeneration of the dyeing redox potential, characterised in that during the dyeing process the dye liquor is circulated between the dyeing plant and a connected electrolytic cell and the sulphur dye which is undesirably oxidised in the dyeing vat is cathodically reduced in the electrolytic cell.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit Regeneration des Färbebadredoxpotentials, dadurch gekennzeichnet, dass während des Färbevorganges die Färbeflotte zwischen Färbeanlage und einer angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbebad unerwünscht oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle kathodisch reduziert wird.

Beschreibung

Verfahren zum Färben mit Schwefel- und Schwefelküpenfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefel- und Schwefelküpenfarbstoffen

Unter der Gruppe der Schwefel- bzw. Schwefelküpenfarbstoffe (nachstehend nur Schwefelfarbstoffe genannt) fasst man Farbstoffe des gleichen Herstellungsprinzips und der gleichen Färbeweise zusammen. Die Schwefelfarbstoffe entstehen durch Umsetzung geeigneter organischer Substanzen mit Schwefel, Alkalisulfiden oder Alkalipolysulfiden. Die entstehenden Produkte enthalten sich wiederholende organische Strukturelemente, die über Disulfidgruppen miteinander verbunden sind. Die chemische Konstitution ist in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit bekannt. Zum Zweck des Färbens werden die Schwefelfarbstoffe unter Anwendung unterschiedlicher Reduktionsverfahren reduziert, wobei ein Teil der Disulfidbrücken reduktiv gespalten wird (siehe Gleichung 1). Die entstehenden Produkte besitzen niedrigere molare Massen, sind in wässriger alkalischer Lösung löslich und können zum Zwecke des Färbens eingesetzt werden, da sie auch eine Affinität zu Fasern, z.B. Cellulosefasern, aufweisen.
In Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgt eine mehr oder weniger vollständige Rückoxidation des Farbstoffs entsprechend Gleichung 2.

(1) $R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2e^- \leftrightarrow R\text{-}S^- + R\text{-}S^-$

(2) $R\text{-}S^- + R\text{-}S^- + 1/2O_2 + H_2O \leftrightarrow R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2OH^-$

Da beim Färbeprozess das den reduzierten Farbstoff enthaltende Färbebad gegen unerwünschte Oxidation des Farbstoffs durch Luft geschützt werden muss,

werden entweder Reduktionschemikalien ins Färbebad gegeben oder es erfolgt eine weitergehende kathodische Farbstoffreduktion während der Farbstoffherstellung bzw. Vorbereitung der Färbeflotte (siehe WO 99/11716). Bei der Arbeitsweise nach WO 99/11716 kann bei der Herstellung der reduzierten Farbstoffe und bei deren Einsatz in kontinuierlichen Färbeverfahren auf den weiteren Einsatz von Reduktionsmitteln verzichtet werden, wenn die angewandte Farbstoffkonzentration ausreichend hoch ist, z.B. 50 g/l fester Schwefelfarbstoff, so dass die mit dem reduzierten Farbstoff in die Farbstoffflotte eingebrachten Reduktionsäquivalente den störenden Einfluss der Luftoxidation kompensieren können. Eine solche Vorgangsweise ist insbesondere für die Herstellung relativ konzentrierter Produkte bzw. Farbstoffflotten geeignet, welche beim kontinuierlichen Färben auch nur eine kurze Zeit der oxidativen Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Bei einem Inhalt des Färbechassis von 25 l ist bei einer üblichen Warengeschwindigkeit von 60 m/min, einem Laufmetergewicht von 200 g/m und einer Flottenaufnahme von 80% das Chassisvolumen innerhalb von weniger als 3 min ausgetauscht.

Für die Anwendung von Schwefelfarbstoffen in der Ausziehfärberei, z.B. auf Färbeapparaten, Jet-Färbeanlagen etc., wozu sinngemäß auch die kontinuierlich arbeitenden Kettgarnfärbeanlagen zur Denimherstellung zu zählen sind, stellt der Stand der Technik keine entsprechende Arbeitsweise zur Verfügung.
Durch die lange Färbezeit ergeben sich lange Verweilzeiten des Farbstoffs im Färbebad, welches während dieser Zeit andauernder oxidativer Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt ist. Zusätzlich sind die bei der Ausziehfärberei eingesetzten Farbstoffkonzentrationen bereits bei Färbebeginn relativ niedrig und sinken aufgrund des Badauszugs während des Färbevorgangs weiter ab. Die Instabilität des Färbebads gegenüber unerwünschter Luftoxidation nimmt daher mit zunehmender Färbedauer immer mehr zu.
Zur Verdeutlichung dient bei einer dunklen Färbung im Ausziehverfahren folgende Berechnung eines typischen Beispiels:
Pro kg zu färbendes Fasermaterial befinden sich bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei einer Farbtiefe von 5% (berechnet als fester Schwefelfarbstoff)

insgesamt 50 g Farbstoff in 10 l Färbebad, so dass eine Anwendungskonzentration von 5 g/l als Anfangskonzentration errechnet wird. Legt man für den Färbeprozess einen Badauszug von 70 % zugrunde, so hat am Ende des Färbevorgangs die Konzentration an Farbstoff auf 1,5 g/l Farbstoff abgenommen.

Bei den Färbeverfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, kann in der Ausziehfärberei eine Badstabilisierung gegenüber oxidativen Einflüssen daher nur durch den Zusatz entsprechender Mengen an Reduktionschemikalien wie Glucose oder Hydroxyaceton erfolgen.

Wird auf den Einsatz dieser Zusätze verzichtet, so erfolgt während des Färbeprozesses unkontrollierte Rückoxidation des Schwefelfarbstoffs. Mangelnde Reproduzierbarkeit der Farbtiefe, Unegalitäten und schlechte Reibechtheiten werden als Folge beobachtet.

Bei Kettfärbeanlagen sind relative hohe Einsatzkonzentrationen an Farbstoff üblich (50 g/l fester Farbstoff) und relativ hohe Flottenvolumina in der Färbeanlage vorhanden, so dass eine höhere Badstabilität gegenüber Luftoxidation zu bestehen scheint. Bei diesen Färbetechniken wird aber eine sehr lange Verwendungszeit der Bäder gefordert, da üblicherweise mit nasser Ware ins Färbebad eingegangen wird und daher nur geringe Mengen an Färbeflotte aus den Färbebädern ausgetragen werden. Bei einem Badvolumen von 4000 l und einer Produktionsmenge von 15000 kg Kettgarn pro Tag ergeben sich bei einem Abquetscheffekt von 70 % beim Vornetzen und von 95 % beim Färben 15000x0.25 = 3750 l Flottenverbrauch pro Tag, so dass für die Färbeflotte eine durchschnittliche Verweilzeit in der Anlage von 1 Tag errechnet wird. Wird hier auf den Einsatz von Reduktionsmitteln verzichtet, so wären sogenannte Endenabläufe, das heisst Farbtonschankungen innerhalb einer Färbepartie von z.B. 20000 m Länge unvermeidbar.

In der Literatur wurden auch Möglichkeiten zum Einsatz indirekter kathodischer Reduktionsverfahren vorgeschlagen. Siehe beispielsweise Textilveredlung 32 (1997) 204-209, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 1243-1250, Recent Res. Devel. in Electrochem. 1 (1998) 245-264 und WO 90/15182. Bei diesen Verfahren übernimmt ein regenerierbares Redoxsystem die Aufgabe des löslichen Reduktionsmittels, so dass die geforderte Badstabilität gewährleistet

ist. Beispiele für solche Systeme sind anthrachinoide Körper, Eisenkomplexe mit Aminen oder Hydroxycarbonsäuren. Auch bei diesen Verfahren kann aber auf den Einsatz von Chemikalien nicht verzichtet werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass Schwefelfarbstoffe die Aufgabe eines Mediators auch bei Ausziehfärbungen übernehmen können und ausreichende Badstabilität erreicht werden kann, wenn eine laufende Regeneration des Reduktionszustandes erreicht werden kann. Dies wird gemäss vorliegender Erfindung dadurch erreicht, dass während des Färbevorgangs eine ausreichende Zirkulation des Färbebads durch eine in geeigneter Weise angekoppelte Elektrolysezelle ermöglicht wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit Regeneration des Färbebadredoxpotentials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während des Färbevorganges die Färbeflotte zwischen Färbeanlage und einer angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbebad unerwünscht oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle kathodisch reduziert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise als Ausziehverfahren, aber auch nach dem Kontinue-Verfahren ausgeführt werden. Als Färbeanlagen kommen dementsprechend im Ausziehverfahren Färbeapparate, wie zum Beispiel Garnfärbeapparat, Haspelkufe, Baumfärbeapparat, Jet- oder Overflowfärbeanlage zum Einsatz. Für das Kontinue-Verfahren werden dagegen die für dieses Verfahren üblichen Färbeanlagen verwendet.

Die Zirkulation des Färbebades zwischen Färbeanlage und Elektrolysezelle hat entsprechend der Farbstoffkonzentration und der oxidativen Last zu erfolgen. Bei hoher oxidativer Last und geringer Farbstoffkonzentration hat die Zirkulation größere Volumensströme zu erreichen, als bei hoher Farbstoffkonzentration und geringer Sauerstoffbelastung.

Der kathodisch reduzierte Farbstoff gelangt von der Elektrolysezelle zur Färbeanlage, das teiloxidierte Färbebad fließt von der Färbeanlage zur Elektrolysezelle. Der erforderliche Flottenaustausch in l/min zwischen Elektrolysezelle und Färbeanlage hängt dabei von mehreren Rahmenbedingungen ab. Dazu gehören beispielsweise Farbstoffkonzentration, gewünschter Reduktionsgrad in der Färbeanlage, maximaler Reduktionsgrad der bei einem Schwefelfarbstoff durch kathodische Reduktion erreicht werden kann, färbetechnisch erforderlicher Mindestreduktionsgrad des Schwefelfarbstoffs, zellentechnisch anwendbare Stromdichte und auch der Sauerstoffeintrag in die Färbeanlage (oxidative Last).

Bei den hohen Konzentrationen an Schwefelfarbstoff, wie sie in Kettgarnfärbeprozessen üblich sind, kann auch eine chargenweise Regeneration des Schwefelfarbstoffes und damit eine intermittierende Badzirkulation durchgeführt werden.

Bei Kenntnis der vorliegenden Erfindung und der genannten wesentlichen Rahmenbedingungen kann der erforderliche Stoffaustausch zwischen Zelle und Färbeapparat auch von einem Durchschnittsfachmann ohne weiteres berechnet werden.

Geht man beispielsweise von einer für die Kompensation des Sauerstoffeintrags einzubringenden Stromstärke von 10A pro kg Färbegut aus und setzt die in der Färbebadzirkulation verfügbare Menge an Farbstoff mit 0,01 mol/l an, so ist eine Färbebadzirkulation von 5l/min erforderlich, um den in der Zelle erreichten Umsatz nicht über 10% der vorhandenen Farbstoffkonzentration ansteigen zu lassen. Bei einer Zirkulationsleistung von 10l/min kg verändert sich die Farbstofflösung im Reduktionszustand nur um 5%.

Je nach Rahmenbedingungen bewegt sich der Flottenaustausch bezogen auf ein kg Färbegut zwischen 0,5l/min kg und 100l/min kg, bevorzugt zwischen 1 und 50 l/min kg und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 30l/min kg.

Die Farbstoffkonzentration im Färbebad beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt 0,5 bis 100g/l Reinfarbstoff, besonders bevorzugt 5 bis 50g/l Reinfarbstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise bei Temperaturen von 20 bis 135°C durchgeführt, wobei 60 bis 95°C besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf den Färbeprozess durch Steuerung des Redoxpotentials Einfluss genommen. Dieses geschieht durch Einstellen des Zellenstroms, wodurch das Redoxpotential im Färbebad innerhalb gewisser Potentialgrenzen verändert bzw. geregelt werden kann. Der einstellbare Potentialbereich wird durch den verwendeten Schwefelfarbstoff, dessen Konzentration, sowie auch durch pH und Färbetemperatur festgelegt.

Der Zellenstrom wird insbesondere durch den Sauerstoffeintrag definiert und bewegt sich bei üblichen Färbeanlagen zwischen 0,5 und 50 A/kg, bevorzugt zwischen 1 und 10 A/kg. Durch Anwendung geeigneter Maßnahmen, wie Schutzgasatmosphäre aus zum Beispiel Stickstoff können die Werte abgesenkt werden.
Der pH-Wert des Färbebades liegt zum Beispiel zwischen 9 und 14, bevorzugt zwischen 11 und 13.
Das Redoxpotential im Färbebad wird durch den Farbstoff und den gewünschten Färbeausfall definiert und liegt zwischen – 300mV und – 900mV, bevorzugt zwischen – 400mV und – 700mV.

An die Färbeanlage ist eine Elektrolysezelle mit einer Flottenzirkulation gekoppelt. Als Elektrolysezellen können übliche, bei Zellenherstellern bzw. im Handel erhältliche Elektrolysezellen verwendet werden. Es können Normal- oder auch Mehrkathodenzellen zum Einsatz kommen. Um anodische Rückoxidation des Schwefelfarbstoffes zu vermeiden, ist die Elektrolysezelle aber bevorzugt als geteilte Zelle ausgeführt, wobei wiederum besonders bevorzugt eine Membranelektrolysezelle verwendet wird. Ganz besonders bevorzugt dient eine Kationenaustauschermembran als Separator.

Als Leitelektrolyt werden bevorzugt alkalische Lösungen, bevorzugt alkalische Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Soda, Kochsalz oder Glaubersalz, verwendet. Besonders bevorzugt wird die zum Färbebad zugesetzte Lauge, vorteilhaft Natronlauge, Kalilauge oder Soda verwendet. Auch die beim Färben zugesetzten Salze, bevorzugt Kochsalz oder Glaubersalz können die Leitfähigkeit als Elektrolyten verbessern.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt. Dazu wird das Färbebad im Färbeapparat mit Stickstoff oder einem Edelgas, besonders bevorzugt Argon, überlagert.
Da die oxidative Grundlast durch die Verringerung des Partialdruckes des Luftsauerstoffs verringert wird, lassen sich somit die erforderlichen Elektrolysezellen mit kleineren Zellenströmen und damit wirtschaftlicher dimensionieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Einschränkung für alle Schwefelfarbstoffe verwendet werden. Einsetzbar sind sowohl oxidierte Farbstoffe, Filterkuchen aus der Synthese, wie auch kathodisch oder chemisch vorreduzierte Farbstoffe und Farbstoffzubereitungen. Besonders bevorzugt werden durch kathodische Reduktion erzeugte Schwefelfarbstoffe, wie sie zum Beispiel in DE-A 1 906 083 oder WO 99/11716 beschrieben sind, eingesetzt.

Gemäß erfindungsgemäßem Verfahren können alle Fasermaterialien gefärbt werden, die grundsätzlich mit Schwefelfarbstoffen färbbar sind. Dies sind insbesondere Fasermaterialien aus Cellulose und Polyamid, sowie aus Cellulose/Polyester- und Cellulose/Polyamid-Mischungen. Fasermaterialien bedeuten bevorzugt textile Fasermaterialien.

Beim Färben mit Schwefelfarbstoffen wird ins Färbebad eingetragener Luftsauerstoff durch den vorhandenen reduzierten Schwefelfarbstoff reduziert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Redoxverhalten der

Schwefelfarbstoffe, welches durch mehrere Reduktionsstufen charakterisiert ist (siehe zum Beispiel Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 1243-1250 und Recent Res. Devel. in Electrochem. 1 (1998) 245-264), durch Arbeiten mit ausreichender Zellenzirkulation und kathodischer Nachreduktion des oxidierten Schwefelfarbstoffes vorteilhaft ausgenützt, so dass stabile Badzustände realisiert werden.

Der Schwefelfarbstoff übernimmt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Aufgabe der bisher bei Ausziehverfahren unverzichtbaren Reduktionsmittel oder kathodisch regenerierbarer Mediatoren. Auf den Einsatz von Chemikalien, die Kosten bei Beschaffung und Abwasserentsorgung verursachen, kann daher verzichtet werden und man erhält eine vorteilhafte ökologische Gesamtbilanz. Unerwarteterweise genügen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits die geringen Konzentrationen an Schwefelfarbstoff, wie sie bei Ausziehverfahren eingesetzt werden. Ganz besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren bei Färben auf stehendem Bade, wo lediglich der mit der Ware ausgetragene Schwefelfarbstoff zum Färbebad nachgesetzt werden muss.

Die folgenden Anwendungsbeispiele 1 - 5 zeigen typische Möglichkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren. Um dessen Effekt deutlich zu demonstrieren, wurden die Musterausfärbungen mit oxidiertem Schwefelfarbstoff begonnen, welcher zum Färben nicht unmittelbar geeignet ist und erst nach kathodischer Reduktion auf das Material aufziehen kann.

Anwendungsbeispiel 1 - Färben im Ausziehverfahren mit Sulfur Black 1

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

Kathode: Edelstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 0,43 m² Fläche, Volumen insgesamt 2 l.

Anode: Edelstahlplatte mit 0,01 m² Fläche. Volumen 0,3 l.

Als Anolyt wird 0,1 M NaOH verwendet.

Zellenstrom: 0,9 A, Zellenspannung zwischen 2,7 V und 4,1 V

Das Färbebad (2 l Gesamtvolumen) wird mit 150 ml/min durch den Kathodenraum gepumpt, so dass eine laufende Regeneration des Färbebads durch Austausch mit dem Katholyten erfolgt.

Färbebad-/Katholytzusammensetzung:

10 g/l Paste Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG

0,6 g/l Netzmittel

3 g/l NaOH

Im Färbebad befindet sich ein gebleichtes Baumwollgestrick (Muster 1) mit einer Masse von 6,9 g. Die Flottenumwälzung und Beheizung erfolgt durch einen Magnetrührer.

Die Katholyttemperatur wird auf 70°C gebracht. Während einer Elektrolysezeit von 197 min sinkt das Redoxpotential von – 259 mV (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl Referenz) auf – 499 mV. Das gefärbte Muster 1 wird entnommen, mit Wasser gespült und entsprechend den üblichen Verfahren mit Peroxid/Essigsäure oxidiert.

Ins Färbebad wird ein weiteres Muster (Muster 2, Masse 6,9 g) eingebracht und 30 min unter Fortsetzen des Elektrolyseprozesses gefärbt. Das Redoxpotential sinkt bis auf – 545 mV. Das Muster 2 wird nach 30 min entnommen und wie bereits beschrieben fertiggestellt.

Der pH-Wert des Färbebads liegt bei ca. 12,2

Die Farbtiefe kann durch Farbortmessung beschrieben werden.

Ergebnisse:

Wie die L-Werte zeigen ist Muster 2 dunkler, obwohl die Färbezeit kürzer war. Dies ist auf den weiteren Aufbau des Redoxpotentials im Färbebad zurückzuführen. Trotz der niedrigen Farbstoffkonzentration kann damit die erfolgreiche Farbstoffreduktion unter den Bedingungen des Ausziehfärbens bestätigt werden.

	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 1	26,06	-1,02	-3,42
Muster 2	22,07	-1,34	-2,66

Anwendungsbeispiel 2 - Färben im Ausziehverfahren mit Sulfur Black 1

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

Kathode: Edelstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 0,43 m² Fläche, Volumen insgesamt 2 l.

Anode: Edelstahlplatte mit 0,01 m² Fläche. Volumen 0,3 l.

Als Anolyt wird 0,1 M NaOH verwendet.

Zellenstrom: 0,9 A, Zellenspannung zwischen 3,0 V und 4,7 V

Das Färbebad (2 l Gesamtvolumen) wird mit 150 ml/min durch den Kathodenraum gepumpt sodaß eine laufende Regeneration des Färbebads durch Austausch mit dem Katholyten erfolgt.

Färbebad-/Katholytzusammensetzung:

10,5 g/l Paste Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG

0,6 g/l Netzmittel

3 g/l NaOH

Im Färbebad befindet sich ein gebleichtes Baumwollgestrick (Muster 3) mit einer Masse von 6,8 g. Die Flottenumwälzung und Beheizung erfolgt durch einen Magnetrührer.

Die Katholyttemperatur wird auf 62 - 64 °C gebracht. Während einer Elektrolysezeit von 175 min sinkt das Redoxpotential von – 309 mV (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl Referenz) auf – 440 mV. Das gefärbte Muster 3 wird

entnommen, mit Wasser gespült und entsprechend den üblichen Verfahren mit Peroxid/Essigsäure oxidiert.

Ins Färbebad wird ein weiteres Muster (Muster 4, Masse 7,0 g) eingebracht und 80 min unter Fortsetzen des Elektrolyseprozesse gefärbt. Das Redoxpotential ist während dieser Zeit bei – 437 - -431 mV. Das Muster 4 wird nach 80 min entnommen und wie bereits beschrieben fertiggestellt.

Der pH-Wert des Färbebads liegt bei ca. 12,1 – 12,2.

Die Farbtiefe kann durch Farbortmessung beschrieben werden.

Ergebnisse:

Wie die L-Werte zeigen ist Muster 4 dunkler, obwohl die Färbezeit kürzer war. Dies ist auf den weiteren Aufbau des Redoxpotentials im Färbebad zurückzuführen. Trotz der niederen Farbstoffkonzentration kann damit die erfolgreiche Farbstoffreduktion unter den Bedingungen des Ausziehfärbens bestätigt werden.

	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 3	38,00	-1,05	-3,71
Muster 4	31,58	0,97	-3,64

Anwendungsbeispiel 3 - Färben auf einer Labor-Denimfärbeanlage

Elektrolysezelle:

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

Kathode: Edelstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 1 m², Volumen Katholyt insgesamt 10 l.

Anode: Ti-Elektrode mit Mischoxidbeschichtung, Streckmetall mit 0,04 m² geometrischer Fläche. Volumen 1,5 l.

Als Anolyt wird 1 M NaOH verwendet.

Zellenstrom: 10 A, Zellenspannung zwischen 3,0 V und 4,7 V

Eine Looptex-Laborfärbeanlage für Denimfärbungen wird als Färbeanlage an die Zelle gekoppelt. Nach einer Elektrolysezeit von 17,5 Std. bei 10 A (75 Ah) zum Erreichen des Färbepotentials wird ein Teil des Katholyts (4 l) aus der Zelle in die Färbeanlage gepumpt und bei einer Temperatur von 50°C (-491 mV) wird Muster 5 bzw. bei 80°C (-567 mV) Muster 6 gefärbt (Garnstränge mit einer Länge von 150 m, Baumwollgarn roh).

Färbeprogramm: Vornetzen (3 g/l Netzmittel), Abquetschen, Tauchen in der Schwefelküpe, Abquetschen, Luftoxidieren, anschließend wird in kaltem Wasser gespült.

Nach den Färbungen 5 und 6 wird das Färbebad in die Zelle zurückgefördert und durch kathodische Reduktion wiederum reduziert.

Nach einer Reduktionszeit 3,7 Std. bei 10 A (3,7 Ah) wird wieder ein Teil des Zelleninhalts in die Färbeanlage gefördert und es werden die Muster 7 (57 °C, -538 mV) und 8 (83 °C, -536 mV) nach dem bereits beschriebenen Programm gefärbt.

Gesamtvolumen des Färbebads: 12 l

Färbebad-/Katholytzusammensetzung:

80,25 g/l Filterkuchen Sulfur Black 1 (50 % Wassergehalt)

2,0 g/l Netzmittel

4 ml/l 50%ige Natronlauge

Durch das Regenerieren des Badinhalts kann somit eine Aufrechterhaltung des Reduktionszustands gewährleistet werden.

Der pH-Wert des Färbebads liegt bei ca. 12,5 – 12,7.

Die Farbtiefe kann durch Farbortmessung beschrieben werden.

Ergebnisse:

	Färbebadpotential mV	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 5	-491	25,54	-1,40	-4,24
Muster 6	-567	22,18	-0,69	-3,07
Muster 7	-538	22,35	-0,85	-3,39
Muster 8	-536	18,54	-0,18	-2,29

Anwendungsbeispiel 4 – EC-Färben von EC-reduziertem Schwefelschwarz

Eine Lösung von 20ml/l Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG (ca. 30-40%ige Lösung von Leuco Sulfur Black 1) wird in Gegenwart von 20 g/l Na_2SO_4 wasserfrei bei pH 12 und Raumtemperatur in einer Anlage entsprechend Anwendungsbeispiel 1 elektrolysiert. Als Anolyt wird wiederum Natronlauge (40g/l NaOH) verwendet. Die Lösung des reduzierten Schwefelfarbstoffes weist am Beginn der Elektrolyse bei der iodometrischen Titration einen Gehalt an Reduktionsmitteläquivalenten von 0,075 mol/l auf. Die kathodische Reduktion wird entsprechend dem niedrigen Gehalt an Schwefelfarbstoff im Katholyt bei einer Stromdichte von 0,26 mA/cm^2 durchgeführt. Die Elektrolyse wird bei einem analytisch festgestellten Gehalt von 0,125 mol/l beendet. Die Lösung weist nun einen Gehalt an Reduktionsmittel-äquivalenten von 335 Ah bezogen auf 1kg festen Schwefelfarbstoff auf. Die so hergestellte Lösung des Schwefelfarbstoffes kann direkt zum Färben, beispielsweise wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, verwendet werden.

Anwendungsbeispiel 5 - Färben im Ausziehverfahren mit Sulfur Black 1 auf einer Jet-Färbeanlage unter Schutzgas (Stickstoffatmosphäre)

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.
Kathode: Dreidimensionale Edelstahlkathoden, Ansichtsfläche Kathode 60x55 cm, 0,33 m² Fläche, Volumen Kathodenraum insgesamt 100 l.
Anode: Titanelektrode mit Pt-Mischoxidbeschichtung mit 0,3 m² Fläche.
Als Anolyt wird 0,1 M NaOH verwendet.
Zellenstrom: 85 A, Zellenspannung zwischen 5,3 V und 5,7 V

Das Färbebad (230 l Gesamtvolumen) wird durch den Kathodenraum gepumpt sodass eine laufende Regeneration des Färbebads bzw. des reduzierten Farbstoffes durch Austausch mit dem Katholyten erfolgt.
Färbebad-/Katholytzusammensetzung:
4,5 g/l Paste Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG (=elektrochemisch vorreduzierter Farbstoff)
1,0 g/l Netzmittel
7 g/l NaOH 38° Bé
Im Färbebad befindet sich ein vorgewaschenes, gebleichtes Baumwollgestrick mit einer Masse von 8 kg. Flottenumwälzung und Warenbewegung erfolgen durch die beim Jet vorhandene Pumpe. Eine indirekte Dampfheizung dient zur Beheizung. Die Färbung erfolgt unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff), um den Luftzutritt zu minimieren. Dazu wird ein Volumenstrom von 10 i/min Stickstoff kontinuierlich in den Apparat geleitet.
Die Warengeschwindigkeit beträgt 50 m/min. Die Flottenzirkulation durch die Zelle beträgt 30 l/min.
Die Katholyttemperatur wird auf ca. 55 °C gebracht, dann erfolgt das Ankoppeln der Zellenzirkulation und weiteres Aufheizen auf 76 °C. Während einer Elektrolysezeit von ca. 80 min beträgt das Redoxpotential gemessen in der Zelle

zwischen – 630 mV und – 720 mV und gemessen in der Jet-Färbeanlage zwischen – 460 mV und – 432 mV (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl Referenz).

Der pH-Wert des Färbebades liegt bei ca. 12,1 – 12,2.

Nach dem Spülen im Überlauf erfolgt die Fertigstellung der schwarz gefärbten Ware in üblicher Weise, beispielsweise durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid/ Essigsäure, Spülen und Abpuffern.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit Regeneration des Färbebadredoxpotentials, dadurch gekennzeichnet, dass während des Färbevorganges die Färbeflotte zwischen Färbeanlage und einer angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbebad unerwünscht oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle kathodisch reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbebadredoxpotential durch den Zellenstrom geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolysezelle eine geteilte Elektrolysezelle, besonders vorteilhaft eine Membranelektrolysezelle, verwendet wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Leitelektrolyt alkalische Lösungen, besonders bevorzugt alkalische Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Soda, Kochsalz oder Glaubersalz, verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffkonzentration im Färbebad 0,5 bis 100g/l Reinfarbstoff, besonders bevorzugt 5 bis 50g/l Reinfarbstoff, beträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen von 20 bis 135°C, besonders bevorzugt 60 bis 95°C, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasermaterialien solche aus Cellulose oder Polyamid oder aus Cellulose/Polyester- oder Cellulose/Polyamid-Mischungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D06P1/30 D06P3/60 D06P3/52 D06P3/24 D06P5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 63 138 A (BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASS) 27 June 1974 (1974-06-27) page 2, paragraph 5 -page 3, paragraph 2 page 5, paragraph 4 examples	1-8
A	WO 00 31334 A (MARTE WALTER ;MEYER ULRICH (CH); DOSSENBACH OTMAR (CH)) 2 June 2000 (2000-06-02) the whole document	1-8
A	WO 01 65000 A (MOHR STEFAN ;BECHTOLD THOMAS (AT); DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO () 7 September 2001 (2001-09-07) the whole document	1-8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 December 2003	19/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Koegler-Hoffmann, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. BECHTHOLD ET AL.: "Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen" MELLIAND TEXTILBERICHTE, no. 1, 1991, pages 50-54, XP002264566	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/08050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2263138 A	27-06-1974	DE 2263138 A1	27-06-1974
WO 0031334 A	02-06-2000	AU 1146500 A	13-06-2000
		CA 2318796 A1	02-06-2000
		WO 0031334 A2	02-06-2000
		EP 1056900 A2	06-12-2000
		US 6627063 B1	30-09-2003
WO 0165000 A	07-09-2001	DE 10010059 A1	06-09-2001
		BR 0108831 A	10-12-2002
		CN 1406299 T	26-03-2003
		WO 0165000 A1	07-09-2001
		EP 1266070 A1	18-12-2002
		JP 2003525363 T	26-08-2003
		US 2003121112 A1	03-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08050

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D06P1/30 D06P3/60 D06P3/52 D06P3/24 D06P5/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 63 138 A (BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASS) 27. Juni 1974 (1974-06-27) Seite 2, Absatz 5 -Seite 3, Absatz 2 Seite 5, Absatz 4 Beispiele	1-8
A	WO 00 31334 A (MARTE WALTER ;MEYER ULRICH (CH); DOSSENBACH OTMAR (CH)) 2. Juni 2000 (2000-06-02) das ganze Dokument	1-8
A	WO 01 65000 A (MOHR STEFAN ;BECHTOLD THOMAS (AT); DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO () 7. September 2001 (2001-09-07) das ganze Dokument	1-8

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 2003	19/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08050

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	T. BECHTHOLD ET AL.: "Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen" MELLIAND TEXTILBERICHTE, Nr. 1, 1991, Seiten 50-54, XP002264566	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08050

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2263138	A	27-06-1974	DE	2263138 A1	27-06-1974
WO 0031334	A	02-06-2000	AU	1146500 A	13-06-2000
			CA	2318796 A1	02-06-2000
			WO	0031334 A2	02-06-2000
			EP	1056900 A2	06-12-2000
			US	6627063 B1	30-09-2003
WO 0165000	A	07-09-2001	DE	10010059 A1	06-09-2001
			BR	0108831 A	10-12-2002
			CN	1406299 T	26-03-2003
			WO	0165000 A1	07-09-2001
			EP	1266070 A1	18-12-2002
			JP	2003525363 T	26-08-2003
			US	2003121112 A1	03-07-2003