

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 426 832 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.05.94**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 1/22, C25B 3/04**

(21) Anmeldenummer: **90908918.7**

(22) Anmeldetag: **31.05.90**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT90/00052

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 90/15182 (13.12.90 90/28)

(54) **VERFAHREN ZUR REDUKTION VON FARBSTOFFEN.**

(30) Priorität: **01.06.89 AT 1329/89**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.91 Patentblatt 91/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-86/03194
CH-A- 540 386
DE-C- 139 567
FR-A- 319 390

(73) Patentinhaber: **Verein zur Förderung der For-
schung und Entwicklung in der Textilwirt-
schaft**
Wichnergasse 9
A-6800 Feldkirch(AT)

(72) Erfinder: **BECHTOLD, Thomas**
Mozartstrasse 34
A-6850 Dornbirn(AT)

(74) Vertreter: **Hofinger, Engelbert, DDr. et al**
Patentanwälte Torggler & Hofinger
Wilhelm-Greil-Strasse 16
A-6020 Innsbruck (AT)

EP 0 426 832 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen in wäßriger Lösung mit pH >9, unter Verwendung eines Reduktionsmittels mit einem Redoxpotential von über 400 mV, das in reduzierter und oxidiert Form gelöst vorliegt, wobei ein Elektrodenpaar in die Lösung eingebracht wird, dessen Kathodenpotential unterhalb des Wertes gehalten wird, bei dem Wasserstoffentwicklung auftritt.

In der Textilveredlung besitzen Küpenfarbstoffe zur Färbung von Cellulosefasern einen beachtlichen Marktanteil (ca. 12,5 %, Weltverbrauch ca. 25 000 t/Jahr). Insbesondere aufgrund der hohen Echtheiten zählt diese Farbstoffklasse zu den hochwertigen Farbstoffen. Bei der Anwendung in der Färberei werden die primär nicht faseraffinen, unlöslichen Farbstoffpartikel durch Reduktion in ihre laugenlösliche Leukoform übergeführt. Der reduzierte Farbstoff besitzt hohe Affinität zum Substrat und zieht nun rasch auf das Färbegut auf. Ist die Aufziehphase beendet, erfolgt die Oxidation der Leukoform zur Fixierung des Farbstoffs, wobei sich das wasserunlösliche Pigment bildet. Die Farbstoffe sind in ihrer chemischen Grundstruktur häufig anthrachinoide oder indigoide Typen. Schwefelfarbstoffe sind den Küpenfarbstoffen in qualitativer Sicht unterlegen, preislich aber sehr günstig, sodaß sie einen relativ großen Marktanteil in der Cellulosefärberei besitzen (25 %, 50 000 t/Jahr). Die Anwendung der Schwefelfarbstoffe erfolgt analog den Küpenfarbstoffen, wobei die Reduktion der Schwefelfarbstoffe bereits bei niedrigeren Redoxpotentialen möglich ist.

Viele Textilfarbstoffe anderer Farbstoffklassen besitzen in ihren farbgebenden Molekülteilen Azo-Gruppen. Diese Azogruppen lassen sich reaktiv irreversibel spalten, was zur Zerstörung von Farbstoffen (Abziehen und Korrektur von Fehlfärbungen) ausgenutzt werden kann.

Reduktionsmittel werden auch zur Zerstörung überschüssiger Bleichmittel, zur reduktiven Bleiche (Wolle) und reduktiven Abwasserbehandlung (Entfärbung) eingesetzt.

Das Hauptreduktionsmittel für Küpenfärbungen und zur reduktiven Spaltung von Azofarbstoffen ist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Natriumdithionit ("Hydro"), das im alkalischen Milieu ein Reduktionspotential von ca. -1000 mV aufweist. Sulfinsäurederivate (Rongalit-Typen BASF) werden für Reduktionen bei höheren Temperaturen (Dämpfprozesse, HT-Verfahren) eingesetzt (Reduktionspotential bei 50°C ca. -1000 mV). Sulfinsäurederivate können durch den Einsatz von Schwermetallverbindungen, wie Ni-Cyanokomplexen, Co-Komplexen etc. aktiviert werden. Der Einsatz von Anthrachinon-Verbindungen als Beschleuniger für die eingesetzten Reduktionsmittel wurde

vorgeschlagen, wird aber praktisch wenig durchgeführt.

Andere Reduktionsmittel sind Thioharnstoffdioxid (-1100 mV), Hydroxyaceton (-810 mV) und Natriumborhydrid (-1100 mV). Indigo liegt bezüglich des erforderlichen Reduktionspotentials (ca. -600 mV) zwischen den Küpenfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen. Hier können neben "Hydro" auch Hydroxyaceton/Natronlauge als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Historisch wurden Eisenvitriol (FeSO_4)-Kalk-Küpen, Zink-Kalk-Küpen und Gärungsküpen eingesetzt.

Für Schwefelfärbungen können aufgrund des niedrigeren erforderlichen Reduktionspotentials auch andere Reduktionsmittel verwendet werden. Hauptreduktionsmittel sind Na_2S und NaHS (Reduktionspotential ca. -500 mV). Auch Glucose/Natronlauge Mischungen wurden eingesetzt.

In verschiedenen indischen Arbeiten (vgl. "Dyeing with less chemicals" E. H. Daruwalla in TEXTILE ASIA, September 1975, Seiten 165-169) wurde bereits ein Verfahren der eingangs charakterisierten Art vorgeschlagen, bei welchem durch das Anlegen einer Gleichspannung der Verbrauch von Natriumdithionit verringert wird. Diese Verringerung ist darauf zurückzuführen, daß das Reduktionsmittel an der Kathode in eine Form übergeführt wird, welche ein erhöhtes Reduktionsvermögen aufweist. Durch die Reaktion mit dem Farbstoff zerfällt dieser Stoff in dieselben Produkte wie das Natriumdithionit selbst. Diese Produkte können bei der angelegten Spannung an der Kathode nicht regeneriert werden. Dabei liegt diese Spannung ohnedies in einer Höhe, die nur bei der verwendeten Quecksilberelektrode brauchbar ist, bei praktisch anwendbaren Elektrodenmaterialien aber bereits zu schädlicher Wasserstoffentwicklung führen würde.

Aus der DE-A-13 95 67 und im wesentlichen auch aus der inhaltsähnlichen FR-A-319 390 ist ein Verfahren bekannt, bei dem durch die Einwirkung des elektrischen Stromes aus Natriumhydrogensulfid das Reduktionsmittel Natriumdithionit erzeugt wird, welches nun in der Lage ist, Indigo zu reduzieren. Beim bekannten Verfahren wird die Reduktion im sauren pH-Bereich begonnen und der pH-Wert wandert erst im Laufe des Verfahrens in den schwach alkalischen Bereich ab, wodurch eine Küpe entsteht. Entsprechend den Erkenntnissen über die Elektrolyse von Sulfidlösungen kommt dabei die kathodische Reduktion des Sulfits zum Erliegen, sodaß kein reversibles Redoxsystem mehr vorliegt. Die elektrochemische Bildung von Natriumdithionit aus Natriumhydrogensulfid/-sulfid gelingt also nur in sauren Lösungen, in alkalischen Lösungen liegt kein reversibles Redoxsystem im Sinne eines Mediators vor.

Die derzeit eingesetzten Reduktionsmittel führen zu verschiedenen Nachteilen bei ihrer Anwen-

dung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist eine relativ teure Chemikalie, die von vielen Ländern eingeführt werden muß. Bei den Färbvorgängen muß ein großer Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, bezogen auf die theoretisch zur Reduktion benötigte Menge, eingesetzt werden. Im Färbbad muß zuerst der in der Flotte vorhandene Sauerstoff entfernt werden, erst danach kann die Farbstoffreduktion beginnen. Während des Färbvorganges wird durch Luftsauerstoff aus der Umgebung laufend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ verbraucht. Die Einsatzmengen betragen pro kg Farbstoff ca. 1,25 bis 2,5 kg Reduktionsmittel.

Durch die hohen Einsatzmengen kommt es zu einer Anreicherung von Oxidationsprodukten des Reduktionsmittels in der Färbeflotte. Eine Wiederverwertung der Färbeflotte wird dadurch nur in den wenigsten Fällen möglich. Die Reduktionsmittelmenge muß im Färbbad bis zur Beendigung des Färbvorganges zur vollständigen Reduktion ausreichen. Das Färbbad wird daher mit einer relativ großen Reduktionsmittelmenge abgelassen. Die Oxidation erfolgt daher in einem neuen Behandlungsbad, da sonst der gesamte noch vorhandene Reduktionsmittelüberschuß im Färbbad mit oxidiert werden muß.

Das Reduktionsmittelbad führt im Abwasser zu einer beachtlichen Sauerstoffzehrung, was zu Abwasserproblemen führt. Bei der Verwendung von Sulfiden als Reduktionsmittel sind die Beschaffungskosten relativ gering, die Abwasserproblematik gewinnt hier aber laufend an Bedeutung, da hier neben der Sauerstoffzehrung auch beachtliche Toxizität und Geruchsprobleme auftreten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die dargestellten Nachteile der bisherigen Reduktionsmittel zu vermeiden. Dies wird dadurch erreicht, daß ein Reduktionsmittel verwendet wird, dessen Redoxpotential (Halbstufenpotential), vermehrt um die Ladungstransferüberspannung zur an der Kathode stattfindenden Rückführung der oxidierten Form des Reduktionsmittels in die reduzierte Form, unterhalb des Kathodenpotentials liegt.

Gemäß der Erfindung wird somit der Farbstoff nicht direkt an der Elektrode reduziert, was zwar bereits vorgeschlagen worden ist, sich jedoch nicht bewährt hat. Vielmehr wird ein Reduktionsmittel eingesetzt, das in üblicher Weise den Farbstoff reduziert, dabei oxidiert wird und in dieser oxidierten Form an die Kathode gelangt, wo es wieder in seinen ursprünglichen Zustand rückgeführt wird. Redoxsysteme dieser Art bezeichnet man in der Elektrochemie als Mediatoren. Solche Mediatoren zur Reduktion von Farbstoffen anzuwenden, lag aus mehreren Gründen nicht nahe. Es wurden Mediatoren bisher an sich kaum in wäßriger

Lösung eingesetzt, im alkalischen Bereich nur ganz ausnahmsweise, und über einem pH-Wert 9 überhaupt nicht. Die bisher zur Reduktion von

Farbstoffen eingesetzten Substanzen sind andererseits für das erfindungsgemäße Verfahren nicht verwendbar, da ihre Oxidationsprodukte nur bei Kathodenspannungen in den Grundzustand überführbar wären, bei denen längst eine unzumutbare Wasserstoffentwicklung an der Kathode stattfinden würde.

Die Kathode reduziert also das reversible Redoxsystem, welches nach Erreichen des Reduktionspotentials des Farbstoffs seinerseits in der Lage ist, den Farbstoff zu reduzieren. Durch die Einstellung des optimalen Redoxpotentials in Lösung können Farbtonverschiebungen, wie sie durch Überreduktion hervorgerufen werden, vermieden werden. Das vorgelagerte reversible Redoxsystem hat die Aufgabe, in der Färbeflotte ein laufend regenerierbares Reduktionspotential zu erzeugen, wodurch kein weiteres Reduktionsmittel der Färbeflotte zugegeben werden muß. Der durch Luftoxidation verbrauchte Anteil an Reduktionsmittel wird laufend an der Kathode wiedererneuert. In der Färbeflotte entstehen keine Folgeprodukte aus der Reduktionsmittelzugabe. Eine Anreicherung durch den üblicherweise notwendigen Nachsatz an Reduktionsmittel tritt ebenfalls nicht auf. Nach einer Entfernung des nicht fixierten Farbstoffs (Zentrifugation, Filtration,...) kann das Färbbad wiederverwendet werden, wobei nur das mit der Ware verlorene Flottenvolumen ersetzt werden muß. Ein Chemikalienverbrauch im üblichen Sinn tritt nicht auf. Sogar die Farbstoffwiederoxidation kann im Färbbad vorgenommen werden, was laut Literaturangabe zu einer Verbesserung der Reibechtheit des Farbstoffs führen soll (zweifelhaft). Diese Arbeitsweise ist bei den derzeit verwendeten Reduktionsmitteln nicht wirtschaftlich vertretbar, da am Ende des Färbeprozesses zu große Reduktionsmittelmengen in der Färbeflotte verbleiben und ein Ablassen der Färbeflotte kostengünstiger ist. Eine geschlossene Wiederverwertung der gesamten Färbeflotte ohne aufwendige Aufarbeitung kommt hier auch aufgrund der laufenden Anreicherung mit Reduktionsmittelfolgeprodukten nicht in Frage.

Der Einsatz der indirekten elektrochemischen Reduktion senkt daher nicht nur die Kosten an Reduktionschemikalien, sondern ermöglicht erstmalig auch die geschlossene Kreislaufführung der Färbeflotten nach einer Entfernung des Restfarbstoffs. Ein mit Ausnahme der Spülwässer abwasserfreies Färben ist dadurch möglich. Gerade die mit Chemikalien derzeit hoch belasteten Färbeflotten können vollständig im Kreislauf geführt werden.

Verschiedene vorgelagerte Redoxsysteme können zur indirekten elektrochemischen Farbstoffreduktion eingesetzt werden:

Als organische Verbindungen, mit denen das Redoxsystem realisiert werden kann, wurden insbesondere solche mit anthrachinoider Grundstruktur

untersucht. Versuche mit Anthrachinonmono- und disulfonsäuren, Hydroxyanthrachinonen und gemischt substituierten Produkten ermöglichten die Reduktion von Schwefelfarbstoffen und Küpenfarbstoffen mit entsprechenden Potentialen. Die Einsatzmengen an der anthrachinoiden Verbindung liegen zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l und $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, wobei Konzentrationen von etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l günstig sind. Zur Beurteilung der erforderlichen Einsatzmengen an Redoxkatalysator ist aber auch der Sauerstoffeintrag aus der Luft zu berücksichtigen. Durch eine geschlossene Apparatur kann die erforderliche Katalysatormenge reduziert werden.

Anorganische Verbindungen, die für den erfindungsgemäßen Einsatz verwendbar sind, hat man vor allem unter den Metallkomplexsalzen zu suchen. Beispielsweise ist das System Fe(II/III)-Triethanolamin-Natronlauge als Reduktionsmediator geeignet. Die erreichbaren Potentiale von bis zu -980 mV ermöglichen die Reduktion aller gängigen Küpenfarbstoffe, indigoider Farbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Azofarbstoffe ohne Einsatz von sonstigen reduzierenden Substanzen.

Dem Fachmann, dem die Lehre der Erfindung bekannt ist, ist es durchaus zuzumuten, weitere Reduktionsmittel zu finden, welche unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen als Mediatoren einsetzbar sind. Wichtig ist dabei, daß die Aktivität dieser Stoffe während der Nutzungsdauer höchstens geringfügig abnimmt, sodaß eine große Zahl von Reduktionszyklen gewährleistet ist. An der Elektrodenoberfläche soll ein rascher Umsatz erfolgen. Die Katalyse von Nebenreaktionen durch das Reduktionsmittel soll ausgeschlossen sein. Für die technische Anwendung ist natürlich auch noch geringe Toxizität zu fordern.

Die Reduktionswirkung der verschiedenen Redoxsysteme wird im Rahmen dieser Beschreibung immer durch ihr Halbstufenpotential charakterisiert. An sich stellt sich ja bei jedem Potential ein bestimmtes Verhältnis zwischen der reduzierten und der oxidierten Form des verwendeten Stoffes ein. Für technisch einsetzbare Systeme muß aber eine gewisse Belastbarkeit gegeben sein, das erreichte Reduktionspotential darf nicht sofort zusammenbrechen. Praktisch bedeutet dies, daß man etwa in dem Bereich arbeiten wird, in welchem reduzierte und oxidierte Spezies in etwa gleicher Menge vorliegen. Um dieses Potential festzustellen, muß nicht die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes abgewartet werden, es ist vielmehr auch möglich, dynamisch die

Peakpotentiale der Cv-Kurven festzustellen, zwischen denen das Halbstufenpotential liegt.

Anschließend wird die Erfindung anhand einer Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens und mittels einiger Anwendungsbeispiele näher erläutert. Die Einrichtung zur Durchführung des Verfah-

rens ist in der einzigen Zeichnung schematisch dargestellt. Die in den Anwendungsbeispielen beschriebenen Färbe- und Entfärbeverfahren für Textilien fallen jedoch als solche nicht unter den Gegenstand der Patentansprüche.

Die dargestellte Einrichtung umfaßt einen Behälter 11, an dessen Boden sich eine Arbeitskathode 1 aus Kupfer befindet. Zur Beschleunigung des Abtransports der Reduktionsprodukte befindet sich über der Arbeitskathode 1 ein Magnetrührer 8. Zur Messung des Kathodenpotentials mittels des Spannungsmessers 5 ist eine Referenzelektrode 4 (Ag/AgCl) vorgesehen. Die Messung des Potentials in Lösung erfolgt über eine eigene Meßelektrode 3 aus Kupfer oder Platin, die mit der Referenzelektrode verbunden wird. Dadurch ist der Potentialanstieg in der Lösung als Folge des sich aufbauenden Reduktionssystems verfolgbar.

Wesentlich ist, daß die Arbeitsanode 2 durch ein Diaphragma 7 abgeschirmt wird, um in bekannter Weise eine Reoxidation an der Anode zu vermeiden. In den hinsichtlich des Diaphragmas 7 kathodenseitigen Elektrolysenraum wird ein mit zu färbenden Textilien gefüllter Behälter 10 eingebracht, durch den die Lösung mittels der Flottenumwälzpumpe 9 gesaugt wird, woraufhin sie wieder in den Behälter 11 gelangt.

Durch Verwendung von Kathodenmaterial mit hoher Wasserstoffüberspannung kann je nach Laugegehalt mittels des Netzgerätes 6 ein Arbeitspotential von bis zu -1200 mV an der Kathode realisiert werden, ohne daß es zu Wasserstoffentwicklung kommt.

Bei den anschließend beschriebenen Versuchen lagen die Temperaturen zwischen 40 und 50°C, an sich wäre jedoch der gesamte Temperaturbereich von 20 bis 90°C verwendbar.

Anwendungsbeispiel 1

Reduktion eines Küpenfarbstoffs - Indanthrenblau GC

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

Warengewicht: 6,6 g Bw (100%) Flottenvolumen 130 ml

Farbtiefe: 3% (197 mg Farbstoff)

Färbebad: 4 g/l NaOH, 2 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm²), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm²). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei 40°C mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 35 mA) steigt das Potential in der Lösung innerhalb von 20 min auf -940 mV an und wird dort 1 Stunde

gehalten. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller.

Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

Anwendungsbeispiel 2

Reduktion eines Schwefelfarbstoffs - Hydrosollichtgrün 3B

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

Warengewicht: 6,68 g Bw (100%) Flottenvolumen 135 ml

Farbtiefe: 5% (334 mg Farbstoff)

Färbebad: 8 g/l Na_2CO_3 , 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm^2), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm^2). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 30 mA) steigt das Potential in der Lösung innerhalb von 20 min auf über -800 mV an und wird dort 40 min gehalten. Während dieser Zeit wurde die Färbetemperatur auf ca. 60 °C erhöht, der Arbeitsstrom steigt dabei bis auf 60 mA an, das Potential in der Lösung erreicht -870 mV. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller. Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

Anwendungsbeispiel 3

Reduktion eines Azofarbstoffs - Remazolbrillantrot BB

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Abziehversuch Flottenverhältnis 1:20

Warengewicht: 5,76 g Bw (100%) Flottenvolumen 115 ml

Farbtiefe: Ausgangsfärbung 10 g Farbstoff/kg Ware (KKV-gefärbt)

Färbebad: 8,8 g/l NaOH, 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm^2), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm^2). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 20 mA) steigt das Potential

in der Lösung innerhalb von 20 min auf -450 mV an. Mit der Erhöhung der Temperatur auf 55 °C steigt das Potential auf -800 bis -900 mV an und wird dort 1 Stunde gehalten. Der auf der Ware befindliche Azofarbstoff wird praktisch vollständig zerstört, was normalerweise durch eine Behandlung mit NaOH / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erreicht wird.

Anwendungsbeispiel 4

Reduktion eines indigoiden Farbstoffs BASF Brillantindigo 4B-D

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

Warengewicht: 7,0 g Bw (100%) Flottenvolumen 140 ml

Farbtiefe: 4% (280 mg Farbstoff)

Färbebad: 1,4 g/l NaOH, 30 g/l Na_2SO_4 , 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm^2), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm^2). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 10-20 mA) steigt das Potential in der Lösung insbesondere nach der Zugabe des Na_2SO_4 innerhalb von 60 min auf über -870 mV an. Während dieser Zeit wird die Färbetemperatur auf ca. 45 °C erhöht. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller.

Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

Anwendungsbeispiel 5

Reduktion eines Schwefelfarbstoffs - Hydronblau 3R

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Die Reduktion des Farbstoffs wurde kolorimetrisch erfaßt und ausgewertet.

Färbebad: 4 g/l NaOH, 0,5 g/l Anthrachinon-1,5-disulfonsäure, 10 mg/l Hydronblau 3R

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 88 cm^2), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 6 cm^2). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -850 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 10-20 mA) wird die Reduktion des Farbstoffs kolorimetrisch verfolgt. Bereits bei Raumtemperatur wird das vorgelagerte Anthrachinon-System innerhalb von 20 min bis zu ca. 34% reduziert (Erreichung des Halbstufenpo-

tentials), der nun zugegebene Schwefelfarbstoff wird sofort quantitativ reduziert. Nach Abschalten des Arbeitsstromes kann die Rückoxidation des Schwefelfarbstoffs beobachtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen in wäßriger Lösung mit pH >9, unter Verwendung eines Reduktionsmittels mit einem Redoxpotential von über 400 mV, das in reduzierter und oxidiert Form gelöst vorliegt, wobei ein Elektrodenpaar in die Lösung eingebracht wird, dessen Kathodenpotential unterhalb des Wertes gehalten wird, bei dem Wasserstoffentwicklung auftritt, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reduktionsmittel verwendet wird, dessen Redoxpotential (Halbstufenpotential), vermehrt um die Ladungstransferüberspannung zur an der Kathode stattfindenden Rückführung der oxidierten Form des Reduktionsmittels in die reduzierte, unterhalb des Kathodenpotentials liegt. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kathode aus Cu, Zn, Pb oder Edelstahl verwendet wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reduktionsmittel mit anthrachinoider Grundstruktur verwendet wird. 20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bis $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, vorzugsweise etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, der anthrachinoiden Verbindung verwendet wird. 25
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein Metallkomplexsalz verwendet wird. 30
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l Eisen (II)- oder Eisen(III)-Salz mit Triethanolamin verwendet wird. 35

Claims

1. Process for reducing dyes in aqueous solution with pH >9 using a reducing agent having a redox potential of above 400 mV and which is present dissolved in reduced and oxidized form, an electrode pair being introduced into the solution, whose cathode potential is kept below the value at which hydrogen evolution occurs, characterized in that use is made of a reducing agent, whose redox potential (half-wave potential), increased by the charge trans- 50

fer overvoltage, is below the cathode potential for the return of the oxidized form of the reducing agent to the reduced form taking place on the cathode.

2. Process according to claim 1, characterized in that use is made of a cathode of Cu, Zn, Pb or high-grade steel.
3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that use is made of a reducing agent with an anthraquinonoid basic structure.
4. Process according to claim 3, characterized in that use is made of $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l to $3 \cdot 10^{-3}$ mole/l, preferably approximately $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, of the anthraquinonoid compound.
5. Process according to claim 1 or 2, characterized in that a metal complex salt is used as the reducing agent.
6. Process according to claim 5, characterized in that a mixture of $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l to $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l of iron (II) or iron (III) salt with triethanol amine is used.

Revendications

1. Procédé de réduction de substances colorantes en solution aqueuse à un pH supérieur à 9, en utilisant un agent réducteur ayant un potentiel redox supérieur à 400 mV, Présent en solution sous forme réduite ou oxydée, dans lequel procédé une paire d'électrodes est plongée dans la solution, le potentiel cathodique de ladite paire d'électrodes étant maintenu à une valeur inférieure à celle où se produit un dégagement d'hydrogène, **caractérisé** en ce qu'on utilise un agent réducteur dont le potentiel redox (potentiel au milieu de l'échelle) augmenté de la surtension de transfert de charge pour le retour, ayant lieu à la cathode, de la forme oxydée de l'agent réducteur à la forme réduite, est inférieur au potentiel de la cathode.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une cathode en Cu, Zn, Pb ou en acier fin.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise un agent réducteur à structure de base anthraquinoïde.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l à $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, de préférence environ $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, du 55

composé anthraquinoïde.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caracté-
risé en ce qu'on utilise comme agent réducteur
un sel métallique complexe. 5
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
en ce qu'on utilise un mélange de $0,5 \cdot 10^{-3}$
mol/l à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'un sel de fer (II) ou de
fer (III) et de triéthanolamine. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

