



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 257 523
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87111939.2

(51) Int. Cl. 4: C25B 3/02

(22) Anmeldetag: 18.08.87

(30) Priorität: 21.08.86 DE 3628354

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/09

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

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) 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)

(54) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffen in Lebensmittelqualität.

(57) Das Verfahren betrifft die elektrochemische Oxidation von Leukoverbindungen von wasserlöslichen 2 bis 4 Sulfonsäuregruppen enthaltenden Diamino-triphenylmethanfarbstoffen in geteilten Elektrolysezellen in Gegenwart von C₂-bis C₄-Alkanolen, Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten bei Potentialen der Anode von $\epsilon_h \leq 1250$ mV.
Die Farbstoffe werden in hoher Ausbeute und in Lebensmittelqualität erhalten.

EP 0 257 523 A1

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffen in Lebensmittelqualität

- 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 ~ 0,05 KA/m² 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.
- 10 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.
- 15 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 ≤ 400 mV oxidiert werden. Man erhält von Chromionen freie Farbstoffe, deren Gehalt an 2-, 3-und 4-Sulfobenzaldehyd 20 jedoch oberhalb der für Lebensmittel zugelassenen Konzentration von ≤ 1,5 Gew.% im trockenen Farbstoff liegt.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein betriebssicheres elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, nach dem reine Sulfonsäuregruppen enthaltende Diamino-triphenylmethanfarbstoffe, insbesondere C.I. 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 $\epsilon_h \leq 1250$ mV und Temperaturen ≤ +40°C anodisch oxidiert.
- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Sulfonsäuregruppen enthaltende Diamino-triphenylmethanfarbstoffe, insbesondere C.I. No 42090 in Lebensmittelqualität mit einem Gehalt von < 1,5 Gew.% an 2-, 3-und 4-Sulfobenzaldehyd.
- 35 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 ≤ 100 mV, d.h. bei Potentialen, die ≤ dem theoretischen Sauerstoffabscheidepotential sind.
- 40 Als oxidierbare Leukoverbindungen kommen z.B. die der sauren Farbstoffe C.I. 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 C.I. 42090, 42045, 42051, 42052, 42053, 42080, 42105, 42135 und 42165, insbesondere die Leukoverbindung des C.I. Acid Blue 9; C.I. 42090.
- 45 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.
- 50 Der Gehalt an Sulfationen in der Leukolösung liegt bei ≤ 2 Gew.%, bezogen auf die Lösung. Das Potential der Anode liegt während der elektrolytischen Oxidation bei $\epsilon_h \leq 1250$ 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°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 aufgerautet sein.

Zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum haben sich organische Anionen- und Kationenaustauschermembranen 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 Alkyreste 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 $\geq 0,1 \text{ m/s}$) 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°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 $\epsilon_h = 1250 \text{ mV}$ 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 ~ 0,9 % freies Sulfat. Der Anolyt wird im Kreislauf mit einer mittleren Geschwindigkeit von ~ 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 ($\epsilon_h = 960$ mV).
- 15 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 ~ 3,5 V und bei einer Temperatur von +25°C. Das 20 Anodenpotential beträgt zu Beginn der Elektrolyse etwa $\epsilon_h = 900$ mV. Nach einem theoretischen Stromangebot von 103 %, bezogen auf die eingesetzte Leukoverbindung, steigt das Potential auf etwa $\epsilon_h = 980$ mV an. Die Sauerstoffüberspannung beträgt 0 mV. Zu diesem Zeitpunkt wird die Elektrolyse abgebrochen und der Elektrolyt aufgearbeitet.
- 25 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:
- $\lambda_{\text{max}}: 631 \text{ nm in } 0,02 \text{ M Ammoniumacetatlösung.}$
- 30 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.
- 35 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 aufgerauht wurden, erhält man unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen 40 einen Farbstoff, der 1,6 Gew.%, bezogen auf trockenen Farbstoff, an 2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd enthält.

Beispiel 2

- 45 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.

50

55

	Stromangebot bez. auf Leukoverbindung	Elektrolyse	
		mit Harnstoff	ohne Harnstoff
		Gehalt an Sulfobenzaldehyd	
	[%]	[%]	[%]
5	60	< 0,1	0,3
	90	< 0,1	0,5
10	100	< 0,1	0,7
	103	< 0,1	0,85
	105	0,1	1,0
	108	0,3	1,1
15	110	0,5	1,2

Beispiel 3

20 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 Strom dichten und damit bei unterschiedlichen Anodenpotentialen bis zu einem Stromangebot von 103 % elektrolysiert. Die bei diesen Versuchen gefundene Abhängigkeit von den Anodenpotentialen und Sauerstoffüberspannungen 25 und Gehalte an 2-, 3-und 4-Sulfobenzaldehyd im Verfahrensprodukt ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4

30 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 [%]
35	20	< 0,1
	30	< 0,1
40	40	0,2
	50	0,8
	60	1,9
	70	3,0
45	80	4,0

Beispiel 5

50 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:

λ_{max.}: 631 nm in 0,02 m Ammoniumacetatlösung

5

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

Beispiele 6 bis 9

10

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.

15

20

25

30

	Beispiel	Alkohol	2-, 3- und 4-Sulfobenzaldehyd
			%
35	6	n-Propanol	< 0,1
	7	iso-Propanol	< 0,1
	8	n-Butanol	0,2
40	9	iso-Butanol	0,2

45

50

55

Tabelle 1

Strom- dichte [kA m ⁻²]	Anoden- potential [mV]	EÜ [mV]	in Gegenwart von Harnstoff		Anoden- potential [mV]	EÜ [mV]	Gehalt an Sulfobenz- aldehyd [%]
			Gehalt an Sulfobenz- aldehyd	ohne Harnstoff			
0,2	780	0	<0,1	1100	0	0	0,6
0,3	850	0	0,2	1200	30	0,8	
0,6	1050	0	0,6	1300	130	1,9	
1,0	1090	0	0,8	1400	230	3,6	

EÜ = Sauerstoffüberspannung an der Anode

50 **Ansprüche**

55 1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen 2 bis 4 Sulfonsäuregruppen enthaltenden Diamino-triphenylmethanfarbstoffen 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 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.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 1939

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	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" ---	1	C 25 B 3/02
A	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 * Zusammenfassung * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)			
C 25 B 3 C 09 B 11			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußkatum der Recherche 30-11-1987	Prüfer GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst an oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			