

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538389
(P2004-538389A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.C1. ⁷	F 1	特許出願番号
DO6P 1/22	DO6P 1/22	4HO57
DO6P 1/651	DO6P 1/651	
DO6P 3/24	DO6P 3/24	B
DO6P 3/52	DO6P 3/52	B
DO6P 3/82	DO6P 3/82	D
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-520893 (P2003-520893)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成14年8月21日 (2002.8.21)	
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月18日 (2004.2.18)	
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/026526	
(87) 國際公開番号	W02003/016614	
(87) 國際公開日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	
(31) 優先権主張番号	60/313,794	
(32) 優先日	平成13年8月21日 (2001.8.21)	
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人 100060782 弁理士 小田島 平吉
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CN, JP	(72) 発明者 バーキンシヨー, スティーブン・エム イギリス・エセツクス エルエス22 5 ビーワイ・コリンガム・ヘアウッドロード ・ヒルサイド

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紡織纖維のバット酸染色

(57) 【要約】

バット酸染色と - ヒドロキシアルキルスルフィン酸、それらの塩および1, 2, 4 - トリチオランのような特定の追加 (第2) 還元剤とを利用する、優れた色の深みと洗濯堅牢度とをもたらす、ある種の紡織纖維の染色方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セグメント化ポリウレタン、セグメント化ポリウレタンウレア、セグメント化ポリエーテルエステル、ポリエステル、ポリアミド、およびポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)よりなる群から選択される合成ポリマーを含んでなる纖維の染色方法であって、(a)(i)水中でアルカリ性pHにおいて界面活性剤の存在下に第1の還元剤でバット染料を還元し、そして

(ii)カルボン酸の添加によってpHを下げる

ことによってバット酸染料を調製する工程と、

(b)(i)該バット酸染料、

(ii)約5.2~6.5のpHを有するカルボン酸の水溶液、および

(iii)該染料を還元状態に維持するのに十分な量の第2の還元剤であって、該第2の還元剤の総量を基準にして少なくとも約20モル%の、1~6個の炭素原子を有する-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、その水溶性塩、1,2,4-トリチオランおよびそれらの混合物よりなる群から選択される化合物を含んでなる第2の還元剤を混合することによって染浴を形成する工程と、

(c)該纖維を該染浴と接触させ、そして纖維を染色するのに十分な時間少なくとも約95に加熱する工程と、

(d)纖維中の染料を酸化する工程と

を含んでなる方法。

10

20

20

【請求項 2】

第1の還元剤が亜ジチオン酸ナトリウム、ヒドロキシメチルスルフィン酸の水溶性塩、およびそれらの混合物よりなる群から選択され、そして工程(b)における前記pHが約5.5~6.0である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第1の還元剤が亜ジチオン酸ナトリウムを含んでなり、そして第2の還元剤が該第2の還元剤の総量を基準にして約85モル%未満の-ヒドロキシアルキルスルフィン酸の少なくとも1種の水溶性塩を含んでなる請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

工程(b)(ii)で利用されるカルボン酸がクエン酸、ギ酸およびそれらの混合物よりなる群から選択され、そして第2の還元剤がヒドロキシメチルスルフィン酸のナトリウム塩を含んでなる請求項1に記載の方法。

30

【請求項 5】

工程(a)(ii)で利用されるカルボン酸が、バット酸染料が固体混合物の状態であるように12~22個の炭素原子を有するカルボン酸およびそれらの混合物よりなる群から選択され、そして工程(b)(ii)で利用されるカルボン酸が酢酸、ギ酸、クエン酸、乳酸、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

工程(d)を、纖維中の染料および染浴中の未利用還元剤の両方を酸化するのに十分な酸化剤を染浴に添加することによって実施する請求項1に記載の方法。

40

【請求項 7】

染浴を約9.5以下に冷却し、そしてpHを少なくとも約1.0に上げるのに十分な塩基を添加することによって合成纖維を還元清浄化するさらなる工程[工程(c)(i)]を工程(c)と工程(d)との間で実施する請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

合成纖維をセルロース系纖維とブレンドし、そしてセルロース系纖維が染色されるようにアルカリ性バット染料を添加しそして染浴温度を少なくとも約60に調節するさらなる工程を工程(c)(i)と工程(d)との間で実施する請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

セルロース系纖維が木綿であり、第1の還元剤が亜ジチオン酸ナトリウムを含んでなり、

50

第2の還元剤が第2の還元剤の総量を基準にして約85モル%未満の-ヒドロキシアルキルスルフィン酸の少なくとも1種の水溶性塩を含んでなり、そして工程(b)(i)で利用されるカルボン酸が酢酸、クエン酸、乳酸、ギ酸、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項8に記載の方法。

【請求項10】

セグメント化ポリウレタン、セグメント化ポリウレタンウレア、およびセグメント化ポリエーテルエステルよりなる群から選択される合成ポリマーを含んでなる纖維の染色方法であって、

(a)(i)水中でアルカリ性pHにおいて界面活性剤の存在下に第1の還元剤でバット染料を還元し、そして

(ii)カルボン酸の添加によってpHを下げる

ことによってバット酸染料を調製する工程と、

(b)(i)該バット酸染料、

(ii)約4.0~6.9のpHを有するカルボン酸の水溶液、および

(iii)該染料を還元状態に維持するのに十分な量の第2の還元剤であって、該第2の還元剤の総量を基準にして少なくとも約20モル%の、1~6個の炭素原子を有する-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、その水溶性塩、1,2,4-トリチオランおよびそれらの混合物よりなる群から選択される化合物を含んでなる第2の還元剤を混合することによって染浴を形成する工程と、

(c)該纖維を該染浴と接触させ、そして纖維を染色するのに十分な時間少なくとも約95に加熱する工程と、

(d)纖維中の染料を酸化する工程と

を含んでなる方法。

【請求項11】

ポリマーがセグメント化ポリウレタンウレアであり、第2の還元剤が、該第2の還元剤の総量を基準にして約85モル%未満の-ヒドロキシアルキルスルフィン酸の少なくとも1種の水溶性塩を含んでなり、そして染浴が約5.2~6.5のpHを有する請求項10に記載の方法。

【請求項12】

少なくとも1種のバット酸染料、12~22個の炭素原子を含んでなる少なくとも1種のカルボン酸、亜ジチオン酸ナトリウム、1~6個の炭素原子を含んでなる-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、かかる酸の水溶性塩、1,2,4-トリチオラン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種の還元剤、ならびに少なくとも1種の界面活性剤を含んでなる固体混合物。

【請求項13】

カルボン酸が16~20個の炭素原子を含んでなり、そして界面活性剤が陰イオン性である請求項12に記載の混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バット酸染色方法を用いる紡織纖維の染色方法、より具体的には様々な纖維を染色して深い色合いと優れた洗濯堅牢度とを得るために追加の還元剤を利用するバット酸染色方法に関する。

【背景技術】

【0002】

紡織纖維での使用のためのバットアルカリ性染色方法は公知であり、例えば、特許文献1、特許文献2、および特許文献3を参照されたい。バット中性染色方法がポリプロピレン纖維での使用のために開示されてきた(非特許文献1)。

【0003】

バット酸染色方法は、特許文献4(しかしながら、この特許では還元された染料は染色工

10

20

30

40

50

程の前に再酸化される)、特許文献5および特許文献6、特許文献7および特許文献8、非特許文献2、ならびに非特許文献3に開示されてきた。

【0004】

アルカリ性バット染色でのスルフィン酸還元剤の使用は、特許文献9および英国特許公報特許文献10に開示され、ポスト染色還元清浄化でのスルフィン酸還元剤の使用は、特許文献11に開示されてきた。印刷でのバット染料と共にホルムアルデヒドスルホキシレートナトリウムの使用および希酸中のその不安定性は非特許文献4および非特許文献5に開示されてきた。

【0005】

【特許文献1】

英国特許第534,085号明細書

10

【特許文献2】

国際公開第96/04420号パンフレット

【特許文献3】

米国特許第3,353,900号明細書

【特許文献4】

英国特許第709,150号明細書

【特許文献5】

英国特許第712,418号明細書

【特許文献6】

英国特許第1,383,451号明細書

20

【特許文献7】

米国特許第2,627,449号明細書

【特許文献8】

米国特許第3,527,556号明細書

【特許文献9】

米国特許第6,007,587号明細書

【特許文献10】

英国特許第1,430,179号明細書

【特許文献11】

国際公開第98/03725号パンフレット

30

【非特許文献1】

American Dyestuff Reporter、1997年3月、15-18、66ページ

【非特許文献2】

S.N.Chevli 「Applications of Leuco Vat Acid Dispersions on Polyester (ポリエステル上のロイコバット酸分散系の適用)」、修士論文、英国、リーズ大学 (University of Leeds)、1997年

【非特許文献3】

American Dyestuff Reporter、1951年9月17日、58-596ページ

40

【非特許文献4】

The Merck Index (メルクインデックス)、第8版、メルク社 (Merck & Co., Inc.)、1968年、959ページ

【非特許文献5】

BASFからのロンゴリット (Rongolit) (登録商標) C 営業用文献 (T I / T 5952e、1997年2月)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

しかしながら、これらの方法のどれもが十分な色の深み、洗濯堅牢度、または耐汚染性を提供せず、改善された染色方法がなお必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

セグメント化ポリウレタン、セグメント化ポリウレタンウレア、セグメント化ポリエーテルエステル、ポリエステル、ポリアミド、およびポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)から選択される合成ポリマーを含んでなる纖維を染色するための本発明の方法は、(a)(i)水中でアルカリ性pHにおいて界面活性剤の存在下に第1の還元剤でバット染料を還元し、そして

10

(i i)カルボン酸の添加によってpHを下げる

ことによってバット酸染料を調製する工程と、

(b)(i)該バット酸染料、

(i i)約5.2~6.5のpHを有するカルボン酸の水溶液、および

(i i i)該染料を還元状態に維持するのに十分な量の第2の還元剤であって、該第2の還元剤の総量を基準にして少なくとも約20モル%の、1~6個の炭素原子を有する-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、その水溶性塩、1,2,4-トリチオランおよびそれらの混合物よりなる群から選択される化合物を含んでなる第2の還元剤を混合することによって染浴を形成する工程と、

(c)該纖維を該染浴と接触させ、そして纖維を染色するのに十分な時間少なくとも約95に加熱する工程と、

20

(d)纖維中の染料を酸化する工程と

を含んでなる。

【0008】

少なくとも1種のバット酸染料と、12~22個の炭素原子を有する少なくとも1種のカルボン酸と、亜ジチオン酸ナトリウム、1~6個の炭素原子を有する-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、かかる酸の水溶性塩、1,2,4-トリチオラン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種の還元剤と、少なくとも1種の界面活性剤とを含んでなる固体混合物もまた提供される。

30

【0009】

発明の詳細な記述

染色中pHが特定の範囲にあり、染色工程中に追加の選択された還元剤が加えられ、染色が指定の最低温度以上で起こるバット酸染色方法によって、深く染色された紡織纖維を得ることができることが今意外にも分かった。これらの染色された纖維は、優れた洗濯堅牢度と他の纖維を汚す低い傾向とを有する。

【0010】

本明細書で用いるところでは、「スパンデックス」は、纖維形成物質が少なくとも85重量%のセグメント化ポリウレタンよりなる長鎖合成ポリマーである製造された纖維を意味し、同様にセグメント化ポリウレタンウレア(セグメント化ポリウレタンのサブクラス)を含んでなる纖維もまたスパンデックスの定義内にある。「セグメント化ポリマー」とは、2つのクラスの複数のセグメントを有するポリマーを意味する。第1のクラスの各セグメントは、ポリマーグリコールから末端水素原子を除去した後に残る残基である。グリコールは典型的には50よりも低い融点と600を超える数平均分子量とを有する。第2のクラスの各セグメントは、纖維形成ポリマーの少なくとも1種の繰り返し単位を含有し、典型的には200よりも高い融点を有する。「バット染料」は、二重結合を通して互いに共役した2個以上のカルボニル基を含有する着色した芳香族化合物を意味する。バット染料は、一般に、強塩基の存在下に還元剤でそれらを還元して溶解し、染色されるべき纖維を還元された染料と接触させ、次に纖維中でその着色形へ染料を酸化することによって使用される。バット染料は、可溶性バット染料が相当する還元されたバット染料の硫酸エステルであって、異なる化学的特性を有するという点で「可溶性バット染料」と区別さ

40

50

れるべきである。「バット酸染色方法」は、染料の還元および溶解の後で纖維との接触が行われる前に、染料溶液が酸性にされる方法を意味する。纖維の「ブレンド」は、例えば1纖維をもう1つの纖維で覆うことによって、それらを機械的にまたはジェットで合体させることによって、または纖維を布へ同時に編むまたは織ることによって、互いに合体された纖維を意味する。

【0011】

一般にモノナトリウム塩二水和物、 $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として入手可能なヒドロキシメチルスルフィン酸のナトリウム塩は、ホルムアルデヒドスルホキシレートナトリウムおよびヒドロキシメタンスルフィン酸(ナトリウム塩)としても知られており、亜ジチオニ酸ナトリウムはまたヒドロ亜硫酸ナトリウムとしても知られている。

10

【0012】

本発明の方法では、バット酸染料は、水中でアルカリ性pHにおいてバット染料を第1の還元剤で還元し、生じた溶液のpHをカルボン酸で、好ましくは約5.2~6.5へ(より好ましくは約5.5~6.0へ)下げてロイコ形のバット酸染料を形成することによって形成される。第1の還元剤は、亜ジチオニ酸ナトリウム、1,2,4-トリチオラン、

-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、その水溶性塩、およびそれらの混合物から選択することができる。還元剤対バット染料の重量比は、バット染料をそのロイコ形へ完全に変換するために、好ましくは少なくとも2対1、より好ましくは少なくとも3対1である。還元されたアルカリ性バット染料の溶液のpHを下げる前に界面活性剤が添加される。バット酸染料の水からの沈殿に抗する改善された安定性にとって陰イオン界面活性剤が好ましい。より大きい貯蔵安定性のために、例えば溶液の総量を基準にして約15重量%の追加還元剤をバット酸染料の溶液に加えることができる。

20

【0013】

本発明の方法で使用することができる染料の例には、色指数(Colour Index)(C.I.)バットブルー(Vat Blue)1(インジゴ)、C.I.バットバイオレット1(インダンスレンブリリアントバイオレット)、C.I.バットグリーン1(インダンスレンブリリアントグリーン)、C.I.バットオレンジ15(デュランスレン(durantrene)オレンジ)、C.I.バットレッド41(チオインジゴ)、C.I.バットレッド13(インダンスレンレッド)、およびそれらの混合物が挙げられるが、染色工程の条件に安定であり、後でその相当する顔料形へ酸化することができる任意のバット染料またはバット染料混合物を使用することができる。例えば、深黒色は、3重量%バットブルー1、6重量%バットブルー18および1.5重量%バットオレンジ15の混合物を用いて、ポリエステルニ成分纖維(例えば、ポリ(エチレンテレフタレート)とポリ(トリメチレンテレフタレート)とを含んでなる)上で得ることができる。1個または2個のカルボニル基を有する染料(例えばジベンゼンスロン(dibenzanthrone))は、窒素含有環を有するものよりも深い色合いを与えることが観察され、前者が好ましい。さらに、染色されるべき纖維は、染料の選択に影響を及ぼし得る。例えば、C.I.バットレッド13は、ポリエステル上でよりもポリアミド、ポリウレタン、および木綿上でより深い色合いを与えることが観察された。

30

【0014】

バット酸染料と、1,2,4-トリチオラン、1~6個の炭素原子を有する-ヒドロキシアルキルスルフィン酸、かかる酸の水溶性塩(例えばナトリウム、亜鉛、またはカリウム塩)、およびそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも約20モル%(第2の還元剤の総量を基準にして)の化合物を含有する第2の還元剤とが酸溶液と混合される。有用なスルフィン酸塩の例には、 $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{M}$ (ヒドロキシメチルスルフィン酸の金属塩、「M」は金属陽イオンを表す)、 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HOCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}$ から $\text{HO}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SO}_2\text{M}$ の同族列、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{M}$ 、 $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{SO}_2\text{M}$ などが挙げられる。その商業的入手可能性

40

50

と水への高い溶解度のために、ヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウムが好ましい。

【0015】

本発明の方法によって染色することができる繊維には、セグメント化ポリウレタン、セグメント化ポリウレタンウレア、およびセグメント化ポリエーテルエステルをはじめとするセグメント化ポリマーから選択される合成ポリマー；ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、およびポリ(エチレンテレフタレート)をはじめとするポリエステル；ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)およびポリカプロラクタムならびにポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)をはじめとするポリアミドが含まれる。コモノマーの包含によるかかるポリマーに関連したコポリマーもまた本方法によって染色することができる。本発明の方法によって染色できる二成分繊維には、どちらのポリマーも例えばイソフタレートとのコポリエステルであることができるポリ(トリメチレンテレフタレート)／ポリ(エチレンテレフタレート)と、コポリアミド構成成分が約20～40モル%2-メチルペンタメチレンアジパミド単位であるポリ(ヘキサメチレンアジパミド)／ポリ(ヘキサメチレン-コ-2-メチルペンタメチレンアジパミド)とが含まれる。

【0016】

繊維が、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)、およびポリカプロラクタムから選択される合成ポリマーを含んでなる時、染浴は約5.2～6.5、好ましくは約5.5～6.0のpHを有することができる。繊維が、セグメント化ポリウレタン、セグメント化ポリウレタンウレア、およびセグメント化ポリエーテルエステル、およびポリ(トリメチレンテレフタレート)から選択される合成ポリマーを含んでなる時、バット染料がその酸形のままであるように、染浴は約4.0～6.9、好ましくは約5.2～6.5のpHを有することができる。かかる繊維のブレンドはまた、本発明の方法によって染色することができる。

【0017】

ヒドロキシアルキルスルフィン酸の水溶性塩は希酸によって容易に分解すると言われているので、かかる化合物がバット酸染色方法において有益な効果を有することは特に驚くべきことであった。約20モル%未満のかかる第2の還元剤は、洗濯堅牢度ではほとんど利点を与えず、わずかに改善された色の深みを与えるにすぎない。その量は、染色工程における第2の還元剤の総量の好ましくは約8.5モル%未満である。かかる酸塩還元剤の増加するレベルと共に、色の深みは、それでもなお許容できて有用ではあるが、いくらか低下し、約8.5モル%よりも上で、染色布の引張強度の増加のほとんどが達成されてしまう。専門家は、染色工程で使用される還元剤の相対量を本発明の範囲内に調整して、色の深みと布引張強度との所望のバランスを達成することができる。

【0018】

バット酸染料を形成するのに、および染色工程の間ずっと酸性pHを維持するのに有用であることが分かったカルボン酸は、酢酸、ギ酸、クエン酸、乳酸、およびそれらの混合物を含むことができる。クエン酸およびギ酸がより良い色の深みと洗濯堅牢度とにとって好ましい。

【0019】

染色工程の間ずっと、還元剤および酸は、バット酸染料を還元状態に維持するのに十分な量で使用される。使用される還元剤および酸の総量は、使用される染色装置に依存し得る。空気への染浴のより大きい暴露と染浴を取り囲む空間とを許す装置は、空気酸化と酸蒸発とを制限する装置よりも多くの還元剤および酸を必要とするであろう。

【0020】

任意におよび取扱いのより容易さのために、染料のアルカリ性ロイコ形(例えばニナトリウム塩)を、ステアリン酸のような12～22個の炭素原子を有するカルボン酸と接触させることによってペレットまたはケーキを製造することができる。生じた固体混合物は、混合物のpHが7ほどに高い時でさえ酸形のバット染料を含んでなることができる。バット

10

20

30

40

50

酸染料は、このようにカルボン酸と混合された時に空気酸化に対して驚くほど安定である。さらにより大きな安定性のために、還元剤は固体混合物中に包含することができる。固体混合物は、本発明の染色方法で、本発明の範囲外のバット酸染色方法で、および通常の（アルカリ性または中性）バット染色方法で使用することができる。最後の場合には、染浴の塩基性条件は、染料をそのアルカリ性ロイコ形に再変換するのに十分である。亜ジチオニ酸ナトリウムのような還元剤の固体配合物は、米国特許第6,007,587号および英国特許第1,415,837号に開示されてきた。

【0021】

かせのような例えは布中の、またはパッケージ上の纖維は次に染浴と接触し、染浴は、深い染色色合いのために、好ましくは毎分約0.5~2.0の範囲の速度で少なくとも約95に加熱される。さらにより深い色合いのためには加熱速度が毎分約0.5~1.0の範囲にあることがより好ましい。布引張特性は、より遅い加熱速度でいくらか低下し得るが、加熱速度を調節して、色の深みと布引張強度との所望のバランスを達成することができる。

【0022】

合成纖維が、ポリウレタン、ポリウレタンウレア、ポリ（ヘキサメチレンアジパミド）、ポリ（トリメチレンテレフタレート）、およびポリ（テトラメチレンテレフタレート）から選択されるポリマーを含んでなる時には、染浴は少なくとも約100に加熱することができ、纖維がポリ（エチレンテレフタレート）を含んでなる時には、染浴は少なくとも約115に加熱することができる。ポリ（トリメチレンテレフタレート）とポリ（エチレンテレフタレート）とを含んでなる二成分纖維で、染色温度を115から130へ高めた時に、色の深みと洗濯堅牢度とが増加することが観察された。

【0023】

染料が纖維に浸透するのに十分な時間の後、纖維中の染料は、酸化剤でその顔料形へ酸化される。染料酸化工程では、過酸化水素、オキシダントディレスル（Oxydant Directesul）（登録商標）BRIおよびオキシダントディレスル（Oxydant Directesul）（登録商標）SZ（両方ともクラリアント（Clariant）からの、臭素酸ナトリウムをベースとする）のような酸化剤を使用することができる。試験された酸化剤の中で過酸化水素が最良の色の深みと染色洗濯堅牢度とをもたらしたので、過酸化水素が好ましい。

【0024】

最後に、緩く固定され染料が纖維表面上に残っている場合には、還元清浄化および／またはソーピングのような工程を実施することができる。

【0025】

任意に、染色工程の後に、染浴を排水する、再び満たす、および再加熱することなく、纖維中の染料および染浴中の残存還元剤の両方を酸化するのに十分な酸化剤を染浴に加えることによって酸化工程を実施することができる。そうすると、エネルギーおよび水を節約することができる。

【0026】

追加の代替案として、還元清浄化工程を、染浴（還元剤および酸を含有する）を約95以下に冷却し、pHを少なくとも約10にするのに十分な塩基を加え、酸化工程を実施することによって、酸化工程の前に実施することができる。これは、エネルギーおよび水だけでなく還元剤も節約することができる。

【0027】

合成纖維と天然纖維、例えば木綿、リオセルなどとのブレンドもまた、バット酸染色工程の後で酸化工程の前に通常のバットアルカリ性染色工程を実施してブレンド中のセルロース系纖維を染色するという部分変更付きで、本発明の方法によって染色することができる。例えば、合成纖維のための上述されたバット酸染色工程の後に、染浴を95以下（好ましくは50以下）に冷却し、水酸化ナトリウム（pHを少なくとも約10に上げるのに十分な）、アルカリ性の還元された（ロイコ）バット染料（例えば纖維を基準にして2

10

20

30

40

50

~ 3 重量 %) 、任意にもっと多くの亜ジチオン酸ナトリウム (例えば染浴を基準にして 1 . 5 重量 %) 、任意に硫酸ナトリウム (例えば染浴を基準にして 2 重量 %) および任意に非イオン洗剤 (例えば染浴 1 リットル当たり 4 g) を加えることができる。次に染浴温度を少なくとも約 60 に調節し、45 分間維持し、冷却することができる。かかる追加工程もまた、上述したように、合成纖維上で還元清浄化を成し遂げる。最後に、纖維中の染料を酸化することができ、本明細書で他のところで記載されるように、任意に纖維をソーピングすることができる。

【 0028 】

本発明の方法の工程の間もずっと一定の pH に維持するために緩衝溶液を使用することができる。かかる溶液は、適切な割合での 0 . 2 M のカルボン酸と 0 . 1 M リン酸二水素ナトリウムとの混合物から調製することができる。

【 0029 】

実施例で使用されたポリエステル二成分糸は、次の方法によって製造された、ポリ (トリメチレンテレフタレート) とポリ (エチレンテレフタレート) とを含んでなる 70 デニール (78 デシテックス) 、 34 フィラメント糸であった。ポリ (トリメチレンテレフタレート) (60 重量 % 、 1 . 24 固有粘度、 「 IV 」) とポリ (エチレンテレフタレート) (40 重量 % 、クリスター (C r y s t a r) (登録商標) 4415 、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y) の商品名、 0 . 51 IV) とが独立溶融システムで溶融され、紡糸口金に移され、クロスフロー急冷中へ並んで紡糸された。各成分は 0 . 3 重量 % TiO₂ を含有した。有機エステル系エマルジョン仕上剤が糸に塗布された (5 重量 %) 。糸は、供給ロールを回って、 170 スチーム延伸ジェットを通って、次に 2 . 9 の延伸比で延伸ロールを回って通過した。次に糸は、 1 . 3 の第 2 延伸比で 2 つのロールを含有する 180 熱室を通過した。熱室ロールを回って約 7 . 5 回転が取られた。糸は、プーラーロールとレットダウンロールとを回って通過し、次に紙巻心上へ巻き取られた。生じた纖維は、 3 . 5 g / d (3 . 1 d N / t e x) のテナシティ、 13 % の破壊伸び、および約 55 % の捲縮収縮値を有した。実施例で使用されたポリエステル二成分纖維での捲縮収縮レベルは、ループの底部に結びつけた 1 . 5 mg / デニール (1 . 35 mg / デシテックス) 重り付きでホルダーから纖維のループを掛けて、ループの長さを測定することによって測定された。次に、 100 mg / デニール (90 mg / デシテックス) 重りがループの底部に結びつけられ、ループの長さが再び測定された。捲縮収縮は、 90 mg / デシテックス重りで測定された長さで割った 2 つの長さ間の差として計算された。

【 0030 】

選ばれた波長での色の深みを示す K / S は、クベルカ - ムンク (K u b e l k a - M u n k) 方程式

【 0031 】

【 数 1 】

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

【 0032 】

(式中、 K は吸収係数であり、 S は散乱係数であり、 R は反射率 (反射光対入射光の比) である) から得ることができる。 K / S が 300 ~ 700 nm の範囲にわたって波長に対してプロットされる時、 f (k) は曲線の下方の面積である。実施例で報告される比色データを得るために、 f (k) 値は、 X - ライトパーソナルコンピュータソフトウェアを用いて X - ライト (R i t e) 社 (マッチ - ライト (M a t c h - R i t e) モデル) 反射率分光光度計 (ミシガン州グランドビル (G r a n d v i l l e)) で測定された。 D 65 光源が用いられた。光の鏡面成分は排除され、紫外成分は包含された。 10 ° 観側者角

10

20

30

40

50

が用いられた。各試験について、二重厚さが光に与えられるように、布試料は1回折り重ねられた。各試料について4つの読み取り値が取られ、配向効果を避けるために、試料は各前の読み取りから90°回転された。より高いf(k)値は、染色布でのより良好な色の深みを示唆する。

【0033】

実施例で用いられた洗濯堅牢度試験方法はISO CO6/C2であり、染色布試料がそのように試験される前後に、それらについて分光光度測定値が取られた。試験方法に規定された5回洗濯から生じた布色の変化は、「工業向け色物理学 (Colour Physics for Industry)」、第2版、ロデリック・マクドナルド (Rodrick McDonald) 編、ダイヤーおよびカラリスト協会 (Society of Dyers and Colourists)、1997年、151-155ページに記載されているように、f(k)のパーセント変化として、およびE(CMC(l,c))方程式に従って計算された)として実施例で報告される。

【0034】

【数2】

$$\Delta E_{CMC(l:c)} = \left[\left(\frac{\Delta L^*}{lS_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*_{ab}}{cS_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{S_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

10

20

【0035】

(式中、 L^* 、 C^*_{ab} および H^*_{ab} は、それぞれ、CIELAB明度、クロマ、および未洗濯試料と洗濯試料との間の色相差であり、lおよびcは、それぞれ、色相差に関して明度およびクロマにおける差に適用される許容度であり(所与の状況で用いられる数値は、不明確さが存在する可能性がある時はいつも、記号lおよびcの代わりをする、例えばCMC(2:1))、および

【0036】

30

【数3】

$$S_L = \frac{0.040975L^*_S}{1+0.01765L^*_S} \quad \text{if } L^*_S \geq 16$$

および $S_L = 0.511$ if $L^*_S < 16$ の場合;

$$S_C = \frac{0.638 + 0.0638C^*_{ab,S}}{1+0.0131C^*_{ab,S}}$$

40

$$\text{および } S_H = S_C(TF + 1-F)$$

$$(式中、F = \left[\frac{(C^*_{ab,S})^4}{L(C^*_{ab,S})^4 + 1900} \right]^{1/2}$$

$$\text{および } T = k_1 + [k_2 \cos(h_{ab,S} + k_3)]$$

50

【0037】

(式中、 L^*_{S} 、 $C^*_{\text{a b, S}}$ 、および $h_{\text{a b, S}}$ は、それぞれ、未洗濯試料のCIELAB明度、クロマ、および色相角度(度単位での)である)、および
 $k_1 = 0.36$ 、 $k_2 = 0.4$ 、 $k_3 = 35$ $H_S = 164$ または $H_S = 345$ の場合、
 および

$k_1 = 0.56$ 、 $k_2 = 0.2$ 、 $k_3 = 168$ $164 < H_S < 345$ の場合

【0038】

$f(k)$ の小さな変化およびEの低い値は、良好な洗濯堅牢度を示唆する。定性的試験では、各布は、5回洗濯後に1~5の尺度(1不良、5優秀)で格付けされた。本発明の方法に従って染色された纖維について、すべての定性的洗濯堅牢度試験結果格付けは、少なくとも「4~5」であり、ほとんど「5」であった。本発明の方法によって染色された布に関して同じ試験方法を用いて定性的洗濯堅牢度評価もまた汚染性について行われた。この場合、羊毛、アクリル、ポリ(エチレンテレフタレート)、ナイロン6-6、ならびに木綿および酢酸セルロースのような纖維の他の布に隣接した試験布のストリップが洗濯された。同じ1~5尺度が用いられ、本発明の方法によって染色された布すべてについての汚染性格付けは、少なくとも「4」(非常に良好)であり、ほとんど「5」であった。

【0039】

用いられた摩擦堅牢度試験方法はISO X 12/1であった。染色布について行われた引張試験を、英国標準(British Standard)2576:1986に従って実施した。

【0040】

特に記載のない限り、すべての化学薬品は、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Company)から入手した試薬グレードであり、すべての精錬(scouring)、染色、還元清浄化、およびソーピング工程を、そのカルーセルが55 rpmで運転されるローチス(Roaches)「ピロテック(Pyrotec)S」実験室染色機中に収容された300 cm³の密閉ステンレススチール染色ポット中で実施した。各工程で、溶液が染色ポットに加えられ、その各試料が10 gの重量である布を加える前に40℃に暖められた。布は、染色工程の前に蒸留水で前湿潤された。各工程の間に染色ポットは空にされ、それらを温水道水で、次に蒸留水でリノスすることによって清浄化され、その後それらは乾燥された。特に記載のない限り、染色および還元清浄化では20 mlの水溶液が布の各グラムに対して使用され、精錬では布のグラム当たり25 mlの水溶液が使用された。各染色および仕上げ工程の後に、布は、それを一晩掛けることによって風乾された。

【実施例】

【0041】

実施例1

20ゲージニードルおよび24インチ(61 cm)の機械直径を用いて、ポリ(エチレンテレフタレート)とポリ(トリメチレンテレフタレート)との二成分纖維だけでインターロックダブルジャージー編布を製造した。生機ウェール(greige wale)およびコース番手(course counts)は、それぞれ、15/cmおよび19/cmであった。

【0042】

清浄な染色ポット中に布と3 g/lサンドクリーン(Sandoclean)(登録商標)PC(非イオン界面活性剤、クラリアント・インターナショナル社(Clariant International, Ltd))および1 g/l炭酸ナトリウムの水溶液とを入れることによって布を前精錬した。染色ポット中の温度を60℃に上げて染色機を30分間運転し、その後布を取り出して冷水道水で5分間リノスした。

【0043】

C.I.バットブルー1のバット酸染料素材溶液を、該染料(BASF)(布重量を基準にして2重量%)、1.6 g亜ジチオニ酸ナトリウム(染料素材溶液を基準として4重量

10

20

30

40

50

%)、および1.6 g 水酸化ナトリウム(染料素材溶液を基準として4重量%)を40m1の蒸留水中へ50で入れて混合物を短時間攪拌することによって調製した。水酸化ナトリウムの発熱溶解が混合物の温度を上昇させたならば、染料酸化を最小にするためにそれを水浴または氷浴中で冷却した。マテキシル(Matexil)(登録商標)DA-N(リグノスルホン酸ナトリウム界面活性剤、ユニケマ(Uniqema))(1.6 g、染料素材溶液を基準にして4重量%)を即座に加え、混合物がもはや不溶粒子を示さず、その色がバットブルー1のロイコ形に特有の(すなわち、透明で黄色っぽい)色になつたら直ちに、クエン酸でpHを5.7に調整した。酸ロイコバットブルー1の色はクリーム色であり、オリーブ-グリーン色は不十分な還元または染料の過度の再酸化を示唆することに注意されたい。この染料素材溶液は、空気による不都合な酸化を避けるために30分以内に使用した。
10

【0044】

清浄な染色ポット中で、190m1の緩衝溶液(5.7のpHを与える割合で混合した0.2Mリン酸水素二ナトリウムと0.1Mクエン酸とから調製した「マッキルバイン(McIlvaine)」緩衝液)、2gマテキシル(Matexil)(登録商標)DA-N(最終染浴溶液を基準にして1重量%)、10m1の染料素材溶液、および4gの亜ジチオン酸ナトリウムもしくはヒドロキシメチルスルフィン酸モノナトリウム塩二水和物(NaHMSA)(ロンゴリット(Rongolit)(登録商標)C、BASF)のどちらか、またはそれらの様々な混合物(最終染浴溶液を基準にして20g/l)から一連の染浴を調製した。布を加え、温度を毎分0.5の速度で130に上げた。染色を130で45分間続行し、その後染浴を2/分で70に冷却し、布を温水道水で、次に冷水道水でリーンスした。
20

【0045】

布中の染料を酸化するために、染色布と0.3m1(総溶液体積を基準にして1.5g/l)の35重量%過酸化水素の200m1の水溶液とを清浄な染色ポットに入れ、それを80に加熱して15分間処理した。布を冷水でリーンスした。

【0046】

還元清浄化工程では、清浄な染色ポット中の6.5g/l亜ジチオン酸ナトリウム、6.5g/l水酸化ナトリウム、および5g/l非イオン界面活性剤(サンドクリーン(Sandoclean)(登録商標)PC)を含有する200m1の水溶液中に、染色し酸化した布を入れ、それを60に加熱してその温度で15分間処理し、その後布を取り出して温水道水で、次に冷水道水でリーンスした。
30

【0047】

試料を比色的および物理的に分析した。その結果を表Iにまとめる。

【0048】

【表1】

表 I

試料	亜ジチオン 酸ナトリウム (モル%)	NaHMSA (モル%)	初期 f(k)	5回 洗濯後の f(k)	f(k)の 変化 (%)	ΔE	ウェール 引張強度 (Kg)	過程引張 強度 (Kg)
化合物 A	100	0	634	529	-16.6	1.95	8.9	12.0
化合物 B	89	11	625	541	-13.4	1.45	9.1	12.2
C	78	22	579	554	-4.3	0.59	9.4	12.6
D	67	33	572	558	-2.4	0.30	9.8	12.9
E	57	43	559	549	-1.8	0.19	10.0	13.0
F	47	53	501	498	-0.6	0.10	10.1	13.2
G	37	63	484	482	-0.4	0.08	11.0	13.8
H	28	72	480	480	0.0	0.06	12.0	14.5
I	18	82	456	455	-0.2	0.05	12.7	15.0
J	9	91	438	437	-0.2	0.03	13.1	15.8
K	0	100	419	418	-0.2	0.02	13.5	16.3

【0049】

表 I のデータから理解できるように、洗濯堅牢度は、約 20 モル% ヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウム塩よりも上で劇的に改善された。改善はまた、あまり大きくないが、約 85 モル% よりも上で、ウェールおよび過程引張強度でも示された。ヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウム塩のモルパーセントが増えるにつれて $f(k)$ は減少したが、染色布の色の深みは、それを使用する時はいつも、それでも見た目には満足のゆくものであった。C. I. オレンジ 15 を使用した時にも同様な結果を得た。

【0050】

実施例 2

15 ゲージニードルおよび 4 インチ (10.2 cm) 機械直径で、156 デシテックスリクラ (Ly c r a) (登録商標) タイプ 138 S スパンデックス (イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) の商品名) だけからシングルジャージー布を編んだ。2 g / 1 ラナペックス (Lanapex) (登録商標) RK (陰イオン界面活性剤、ユニケマ (Uniqema)) および 1 g / 1 炭酸ナトリウムの水溶液を含有する清浄な染色ポット中に布を入れることによって、それを前精錬した。染色ポット中の温度を 60 に上げて染色機を 20 分間運転し、その後布を取り出し、温水道水で 5 分間、次に冷水道水で 5 分間リノスした。

【0051】

次のとおり、C. I. バットブルー 1 (実施例 2 A)、C. I. バットレッド 13 (BASF) (実施例 2 B)、および C. I. バットオレンジ 15 (タウン・エンド (リーズ) (Town End (LEEDS)) 公開会社、ウェストヨークシャー (West Yorkshire) 英国) (実施例 2 C) をそれらのバット酸形に変換した。15 ml 蒸留水中の 0.4 g の染料に、50 で 0.8 g 水酸化ナトリウムおよび 0.8 g 亜ジチオン酸ナトリウムを加え、混合物を 3 分間攪拌した。水酸化ナトリウムの発熱溶解が混合物の温度を上昇させたならば、染料酸化を最小にするためにそれを水浴または氷浴中で冷却した。次に、0.8 ml のマテキシル (Matexil) (登録商標) DA-N を即座に混合物中へ入れて攪拌し、混合物がもはや不溶粒子を示さず、その色がロイコ形に特有の色になったら直ちに、クエン酸で pH を 5.7 ~ 5.8 に調整してバット酸染料を形成した。次に、生じた染料素材混合物が染料に関して 2 重量% であるように、蒸留水の添加によって混合物の体積を 20 ml に調整した。染料の空気酸化を最小にするために、混合物は約 30 分以内に使用した。染色の準備では、10 ml のバット酸染料素材混合物 (重量を基準にして 2 重量% 染料) を、染色ポット中で 170 ml pH 5.8 「マッキルバイン (McIlvaine)」緩衝溶液、15 g / 1 (最終総浴体積を基準にして) マテ

キシリル (M a t e x i l) (登録商標) DA-N、および 20 g / l (最終染浴体積を基準にして) の亜ジチオニ酸ナトリウム / ロンゴリット (R o n g o l i t) (登録商標) C 混合物 (50 / 50 重量比、47 / 53 モル比) と混合した。「マッキルバイン (M c I l v a i n e)」緩衝液を添加して、総染浴体積を 200 ml にした。洗上げ布を染浴中に入れ (液比 20 : 1)、温度を 1.5 / 分で 98 に上げて染色機を 98 で 45 分間運転した。次に染色ポットを 70 に冷却し、布を取り出して温水道水中で 5 分間、次に冷水道水中で 5 分間リーンスした。

【0052】

染料酸化の準備では、2 g の 35 重量 % 過酸化水素を 170 ml の蒸留水に加え、引き続き酢酸を加えて pH を 4.5 に調整し、蒸留水を加えて最終浴体積を 200 ml にした。染色布を浴に加え (液比 20 : 1)、温度を 60 に上げて染色機を 15 分間運転した。染色し酸化した布を、温水道水中で 5 分間、冷水道水中で 5 分間リーンスした。

【0053】

還元清浄化工程では、1.3 g 水酸化ナトリウム、0.5 g ラナベックス (L a n a p e x) (登録商標) R (陰イオン界面活性剤、ユニケマ (U n i q e m a))、染色し酸化した布、および 1.3 g 亜ジチオニ酸ナトリウムを染色ポットに加え、温度を 50 に上げて染色機を 15 分間運転した。布を温水道水中で 5 分間、冷水道水中で 5 分間リーンスした。

【0054】

比色結果を表 II に示す。

【0055】

【表 2】

表 II

5回洗濯後

実施例	初期 <u>f(k)</u>	f(k)の変化、		
		<u>f(k)</u>	%	<u>ΔE</u>
2A	360	351	-3	0.3
2B	515	495	-4	0.8
2C	199	186	-7	1.4

【0056】

表 II のデータは、布が優れた色の深みと洗濯堅牢度とを有したことを示す。洗濯中の 6 隣接布の汚染性は、各布について 5 (優秀) であった。それに反して、スパンデックスを染色する伝統的な方法は汚染と不満足な洗濯堅牢度とをもたらし、従って、本発明の方法によって得られた結果は意外であった。

【0057】

実施例 3

30 インチ (76 cm) 機械直径を用いて、78 デシテックスおよび 34 フィラメントのセミダル仮撚り型押ボリ (ヘキサメチレンアジパミド) 糸 (6-6 ナイロン) (イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E . I . du P o n t de N e m o u r s a n d C o m p a n y)) だけで平インターロック布を編んだ。生機布ウェールおよびコース番手は、それぞれ、18 / cm および 20 / cm であった。

【0058】

C . I . バットブルー 1 (実施例 3 A)、C . I . バットレッド 13 (実施例 3 B)、C . I . バットグリーン 1 (B A S F) (実施例 3 C)、および C . I . バットオレンジ 15 (実施例 3 D) を用いて、実施例 2 に記載するように前精錬、染色および酸化を実施し

10

20

30

40

50

た。還元清浄化工程は必要であった。布比色データを表Ⅲにまとめる。

【0059】

【表3】

表Ⅲ

実施例	初期	ΔE	10
	<u>f(k)</u>	(5回洗濯後)	
3A	149	14.6	
3B	59	0.1	
3C	81	0.5	
3D	53	0.5	

【0060】

表Ⅲのデータは、本発明の方法が6-6ナイロンとC.I.バットレッド13、C.I.バットグリーン1、およびC.I.バットオレンジ15とで満足のゆく色の深みと優れた洗濯堅牢度とを与えたことを示す。C.I.バットブルー1で観察された、優れた色の深みとあまり大きくない洗濯堅牢度とにもかかわらず、洗濯中のC.I.バットブルー1による6隣接布の汚染性は、各布について「4~5」(良好~優秀)に格付けされた。20

【0061】

実施例4

28ゲージニードルおよび26インチ(66cm)機械直径で、78デシックス、68フィラメントタクテル(Tactel)(登録商標)タイプ3209延伸型押ボリ(ヘキサメチレンアジパミド)と44デシックスリクラ(Lycra)(登録商標)タイプ269Bスパンデックス(重量で約85/15ナイロン/スパンデックス)との丸編添え糸編シングルジャージーを製造した。生機ウェールおよびコース番手は、それぞれ、19/cmおよび25/cmであった。染料がC.I.バットグリーン1であったことを除いて、実施例2に記載するように前精錬、染色および酸化を実施した。還元清浄化工程は必要であった。布は、良好な色の深みと優れた洗濯堅牢度とを有した。洗濯前に、そのf(k)値は78であった。5回洗濯後に、その値は76にほんの少し低下した。総合色変化もまた低かった(E=0.5)。30

【0062】

実施例5

26インチ(66cm)機械直径を用いて、56デシックス、34フィラメントダクロン(Dacron)(登録商標)タイプ5001(イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I.du Pont de Nemours and Company)の商品名)ダルボリ(エチレンテレフタレート)だけの平シングルジャージー布を編んだ。生機布ウェールおよびコース番手は、それぞれ、18/cmおよび24/cmであった。染色温度が130であり、染料がC.I.バットレッド41(チオイソジゴ、ホリディ・ダイズ・アンド・ケミカルズ(Holiday Dyes & Chemicals)、実施例5A)、C.I.バットブルー1(実施例5B)、およびC.I.バットオレンジ15(実施例5C)であったことを除いて、実施例2に記載したように布を前精錬し、染色した。酸化を、4gの35重量%過酸化水素を用いて80で実施したことを除いて、実施例2のそれと同様に実施した。60で行ったことを除いて、実施例2のそれと同様な還元清浄化工程もまた用いた。布比色データを表IVに与える。40

【0063】

【表4】

表 IV

実施例	初期	ΔE	10
	<u>f(k)</u>	(5回洗濯後))	
5A	132	0.1	
5B	142	0.4	
5C	54	0.9	

【 0 0 6 4 】

表 I V のデータによって示されるように、本発明の方法は、ポリ(エチレンテレフタレート)繊維で用いられた時に、良好な色の深みと優れた洗濯堅牢度とを与えた。洗濯中の C . I . バットブルー 1 による 6 隣接布の汚染性は、各布について「 4 ~ 5 」と格付けされた。

【 0 0 6 5 】

実施例 6 20
 28 ゲージニードルおよび 30 インチ (76 cm) 機械直径を用いて、76 デシックス、32 フィラメント仮撚り型押タイプ 528 ポリ(テトラメチレンテレフタレート)の平インターロック布を編んだ。生機布ウェールおよびコース番手は、それぞれ、18 / cm および 20 / cm であった。前精錬、染色、酸化、および還元清浄化を、次のこと(染色温度は 115 であり、染料は C . I . バットレッド 41 (実施例 6 A)、C . I . バットブルー 1 (実施例 6 B)、および C . I . バットオレンジ 15 (実施例 6 C)であり、酸化温度は 80 であり、4 g の 35 重量% 過酸化水素を使用し、還元清浄化温度は 60 であり、そして還元清浄化工程で使用した非イオン界面活性剤はダイアムル (D y a m u l) (登録商標) P C (ヨークシャー・ケミカル社 (Y o r k s h i r e C h e m i c a l C o .) であったこと)を除いて実施例 2 におけるように実施した。布比色データを表 V に与える。

【 0 0 6 6 】

【表 5】

表 V

実施例	初期	ΔE	40
	<u>f(k)</u>	(5回洗濯後)	
6A	158	0.1	
6B	16	0.9	
6C	80	0.3	

【 0 0 6 7 】

表 V のデータによって示されるように、本発明の方法は、非常に良好な色の深みと優れた洗濯堅牢度とを与えた。

【 0 0 6 8 】

実施例 7 50

28 ゲージニードルを用いて、44 デシテックス、30 フィラメントダクロン (Dacron) (登録商標) タイプ 5001 ダルポリ (エチレンテレフタレート) と 44 デシテックスリクラ (Lycrea) (登録商標) タイプ 269B スパンデックス (重量で約 80 / 20 ポリエステル / スパンデックス)とのブレンドのロックニット縦編布を編んだ。生機布ウェールおよびコース番手は、それぞれ、28 / cm および 25 / cm であった。前精錬、染色、酸化、および還元清浄化を、次のこと (染色温度は 115 であり、染料は C. I. バットレッド 41 (実施例 7A)、C. I. バットブルー 1 (実施例 7B)、および C. I. バットオレンジ 15 (実施例 7C) であり、酸化温度は 80 であり、4 g の 35 重量 % 過酸化水素を使用し、そして還元清浄化温度は 60 であったこと) を除いて実施例 2 に記載したように実施した。布比色データを表 VI に与える。

10

【0069】

【表 6】

表 VI

実施例	初期 f(k)	ΔE (5回洗濯後)
7A	108	0.4
7B	215	0.1
7C	114	0.3

20

【0070】

表 V I のデータによって示されるように、本方法は、スパンデックスとポリ (エチレンテレフタレート) 繊維とを含んでなる布で用いられた時に、非常に良好な色の深みと優れた洗濯堅牢度とを与えた。洗濯中の C. I. バットブルー 1 による 6 隣接布の汚染性は、各隣接布について「5」(優秀) に格付けされ、洗濯中に他の繊維を汚染する染色スパンデックスの傾向を考えると驚くべき結果であった。

30

【0071】

実施例 8

28 ゲージニードルおよび 30 インチ (76 cm) 機械直径を用いて、70 デシテックス、34 フィラメント仮燃り型押ソロナ (Sorona)TM ポリ (トリメチレンテレフタレート) 糸 (イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) の商品名) から平インターロック布を編んだ。生機布ウェールおよびコース番手は、それぞれ、18 / cm および 20 / cm であった。布を、次のこと (染色温度は 115 であり、染料は C. I. バットレッド 41 (実施例 8A)、C. I. バットブルー 1 (実施例 8B)、および C. I. バットオレンジ 15 (実施例 8C) であり、酸化温度は 80 であり、4 g の 35 重量 % 過酸化水素を使用し、そして還元清浄化温度は 60 であったこと) を除いて実施例 2 におけるように前精錬し、染色し、酸化し、および還元清浄化した。布比色データを表 V I I に与える。

40

【0072】

【表 7】

表 VII

<u>実施例</u>	<u>初期 f(k)</u>	<u>ΔE (5回洗濯後)</u>
8A	240	1.0
8B	250	0.5
8C	85	0.3

10

【0073】

表VIIのデータによって示されるように、本方法を、スパンデックスとポリ(トリメチレンテレフタレート)繊維とを含んでなる布で実施した時に、優れた色の深みと洗濯堅牢度とを与えた。

【0074】

実施例9

ノメックス(N o m e x) (登録商標)タイプ530アラミド(イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E . I . du Pont de Nemours and Company)の商品名)の織布を、1g/1ホスタパル(Hostapal) (登録商標)FA(界面活性剤、クラリアント(Clariant))とpHを9にするのに十分な炭酸ナトリウムとの水溶液を含有する清浄な染色ポット中に入れることによって前精錬した。染色ポット中の温度を25から85に上げて、染色機を20分間運転し、その後布を取り出して温水道水で5分間、次に冷水道水で5分間 rinsした。

【0075】

染色の準備では、次のとおり、C.I.バットレッド41を先ずそのバット酸形に変換した。15ml蒸留水中の0.5gの染料に、60で1.0g水酸化ナトリウムと1.0g亜ジチオニ酸ナトリウムとを加え、混合物を3分間攪拌した。水酸化ナトリウムの発熱溶解が混合物の温度を上昇させたならば、染料酸化を最小にするためにそれを水浴または氷浴中で冷却した。次に1.0mlのマテキシル(M a t e x i l) (登録商標)DA-Nを即座に混合物中へ入れて攪拌し、混合物がもはや不溶粒子を示さず、その色がロイコ形に特有の色になったら直ちに、クエン酸でpHを5.8に調整してバット酸染料を形成した。次に、生じた酸染料素材混合物が染料に関して2重量%であるように、蒸留水の添加によって混合物の体積を25mlに調整した。

【0076】

酸染料素材調製の約30分以内に、染色ポット中で染料素材混合物のすべて(繊維の重量を基準にして5重量%)を170ml「マッキルバイン(M c I l v a i n e)」緩衝液、15g/1(最終総浴体積を基準にして)マテキシル(M a t e x i l) (登録商標)DA-N、および20g/1(最終総浴体積を基準にして)の亜ジチオニ酸ナトリウム/ロンゴリット(R o n g o l i t) (登録商標)C混合物(50/50重量比、47/53モル比)と混合した。もっと多くの「マッキルバイン(M c I l v a i n e)」緩衝液を添加して、染浴体積を200mlにした。精錬した布を加えて、温度を1.5/分の速度で130に上げ、染色機を130で45分間運転した。次に染色ポットを70に冷却し、布を取り出して温水道水および冷水道水中でそれぞれ5分間 rinsした。

【0077】

染料酸化の準備では、4gの35重量%過酸化水素を170mlの蒸留水に加え、引き続き酢酸を加えてpHを4.5に調整し、最終浴体積を200mlにするのに十分な蒸留水を加えた。染色布を浴に加え(液比20:1)、温度を85に上げて染色機を20分間運転した。染色し酸化した布を、温水道水および冷水道水中でそれぞれ5分間 rinsした

50

。

【0078】

還元清浄化工程では、7.5 g 水酸化ナトリウム、3 g / 1 ラナペックス (Lanape x) (登録商標) R (最終浴体積を基準にして)、染色し酸化した布、および7.5 g 亜ジチオニ酸ナトリウムを染色ポットに加え、温度を60に上げて染色機を15分間運転した。布を、温水道水中で5分間、冷水道水中で5分間リーンスした。

【0079】

染色布の色の深みは $f(k) = 119$ であり、洗濯堅牢度は優れており、5回洗濯後に $f(k) = 117$ および $E = 0.65$ であった。

【0080】

12ゲージニードルおよび4インチ (10.2 cm) の機械直径を用いて、シングル70デニール (77デシテックス) テンセル (Tencel) (登録商標) リオセル (1yoce11) セルロース系材料 (アコードィス (ACORDIS) 公開会社) とポリ (トリメチレンテレフタレート) およびポリ (エチレンテレフタレート) の78デシテックス、34フィラメントポリエスチル二成分糸とのブレンド (20/80セルロース系材料 / ポリエスチル重量比) の平添え糸編シングルジャージーを編んだ。布を、冷水道水中で10分間、次に温水道水中で10分間リーンスすることによって前精錬した。布を1つだけの染料で (実施例10A) および2つの染料で (実施例10B) 2段階で染色した。

【0081】

実施例10A

段階1：布中のポリエスチル繊維の染色準備では、次のとおり、C.I.バットバイオレット1 (タウンズエンド (Town's End)) を先ずそのバット酸形に変換した。15ml蒸留水中の0.4gの染料に、50で0.8g水酸化ナトリウムと0.8g亜ジチオニ酸ナトリウムとを加え、混合物を3分間攪拌した。水酸化ナトリウムの発熱溶解が混合物の温度を上昇させたならば、染料酸化を最小にするためにそれを水浴または氷浴中で冷却した。次に0.8mlのマテキシル (Matexil) (登録商標) DA-Nを即座に混合物中へ入れて攪拌し、混合物がもはや不溶粒子を示さず、その色がロイコ形に特有の色になったら直ちに、クエン酸でpHを5.8に調整してバット酸染料を形成した。次に、生じた酸染料素材混合物が染料に関して2重量%であるように、蒸留水の添加によって混合物の体積を20mlに調整した。

【0082】

酸染料素材調製の約30分以内に、染色ポット中で染料素材混合物の5mlアリコット (ポリエスチル繊維の重量を基準にして1.2重量%) を170ml「マッキルバイン (McIlvaine)」緩衝液、15g / 1 (最終総浴体積を基準にして) マテキシル (Matexil) (登録商標) DA-N、および20g / 1 (最終総浴体積を基準にして) の亜ジチオニ酸ナトリウム / ロンゴリット (Rongolit) (登録商標) C混合物 (50/50重量比、47/53モル比) と混合した。もっと多くの「マッキルバイン (McIlvaine)」緩衝液を添加して、染浴体積を200mlにした。精錬した布を加えて、温度を2/分で115に上げ、染色機を115で45分間運転した。次に染色ポットを先ず80に放冷し、次に冷水浴に入れることによって40に冷却した。

【0083】

段階2：布中のリオセル繊維の染色準備では、0.8g水酸化ナトリウムと0.8g亜ジチオニ酸ナトリウムとを15ml蒸留水中の0.4gの染料に加え、蒸留水を追加して総体積を20mlにし、生じたアルカリ性染料素材混合物を50で3分間攪拌することによって、C.I.バットバイオレット1を先ずそのアルカリ性ロイコ形に変換した。水酸化ナトリウムの発熱溶解が混合物の温度を上昇させたならば、染料酸化を最小にするためにそれを水浴または氷浴中で冷却した。

【0084】

第1 (ポリエスチル) 染色段階の染浴から50mlアリコットを取り除き、20g / 1 硫

10

20

30

40

50

酸ナトリウム、20 g / 1水酸化ナトリウム、20 g / 1ラナペックス (Lanapex) (登録商標) R、および15 / 1亜ジチオン酸ナトリウムの50 m lのアルカリ性還元溶液と置き換えた。アルカリ性染料素材混合物の5 m lアリコット (セルロース系繊維の重量を基準にして5重量%染料) を染浴に加え、次にそれを2 / 分で60に再加熱し、60で45分間運転した。この第2段階は同時にポリエステル二成分糸を還元清浄化し、リオセルを染色した。最後に、染色布を取り出し、温水道水中で5分間、次に冷水道水中で5分間リーンスした。

【0085】

両繊維中の染料を酸化するために、15 g / 1の35重量%過酸化水素水を有する200 m lのpH 4.5酢酸溶液を染色ポットに入れ、染色布を加えて温度を80に上げ、染色機を15分間運転し、布を冷水でリーンスした。染色し酸化した布を温水道水中で5分間、冷水道水中で5分間リーンスした。次に布を、0.25 g / 1亜ジチオン酸ナトリウム、3 g / 1炭酸ナトリウム、および3 g / 1ラナペックス (Lanapex) (登録商標) Rの200 m lの溶液を含有する染色ポット中へ入れ、染色ポットを98に加熱して染色機を15分間運転し、染色ポットを冷却することによって布をソーピングした。最後に布を、温水道水および冷水道水中でそれぞれ5分間リーンスし、室温で一晩風乾した。

【0086】

比色分析は、72の初期f (k)を与える、それは5回洗濯後に58に低下し、満足のゆく色の深みと洗濯堅牢度とを示唆した。5回洗濯による総合色変化は低かった (E = 1.8)。

【0087】

実施例10B

第1段階でC.I.バットレッド41 (ポリエステル繊維を基準にして1.2重量%) を使用し、バット酸染色工程を60で実施し、第2段階でC.I.バットレッド13 (セルロース系繊維を基準にして7重量%) を使用したことを除いて、実施例10Aを繰り返した。比色分析は、177の初期f (k)を与える、それは5回洗濯後に136に低下し、非常に良好な色の深みと洗濯堅牢度とを示唆した。5回洗濯後の総合色変化は低かった (E = 1.6)。

【0088】

実施例11

5部のC.I.バットブルー1を、55部の蒸留水中10部の水酸化ナトリウムおよび10部の亜ジチオン酸ナトリウムと75~80で3分間接触させた。次に5部のマテキシリ (Matexil) DA-N (陰イオン界面活性剤)、8部のステアリン酸、および最終pHを7.0にするのに十分なオレイン酸を加えた。すべての部は重量によった。生じた混合物を約5に3時間冷却することによって凝固させた。固体混合物の色は、酸口イコ形に典型的な (クリーム色に着色した) ものであった。それは、放置しても親バット (ブルー) 形に戻らなかった。

【0089】

約5で1週間保管後に、実施例1で使用したポリエステル二成分布を、実施例6に記載した方法を用いてC.I.バットブルー1を含有する固体混合物で染色した。

【0090】

染色布について得られた比色データは、非常に良好な色の深み、260のf (k)、および優れた洗濯堅牢度を示した。すなわち、5回洗濯後に、f (k)は255であり、Eは0.2であった。汚染および摩擦堅牢度はすべて「5」であった。

【0091】

これらの結果は、ロイコバット染料および亜ジチオン酸ナトリウムの即座の酸化可能性を考えると意外であった。

【0092】

実施例12

本実施例では、様々なカルボン酸 (ギ酸、クエン酸、酢酸、および乳酸；それぞれ、実施

10

20

30

40

50

例 A、B、C および D) と pH 範囲とを利用してバット酸染料を製造して使用した。各場合において、実施例 1 の編布を使用した。

【 0 0 9 3 】

清浄な染色ポット中の 3 g / l サンドジン (S a n d o z i n) (登録商標) N I E (非イオン界面活性剤、クラリアント・インターナショナル社 (C l a r i a n t I n t e r n a t i o n a l 、 L t d)) および 1 g / l 炭酸ナトリウム入り染色ポット中に布を入れることによって、それを精錬した。染色ポット中の温度を 60 に上げて染色機を 30 分間運転し、その後布を取り出して冷水で 5 分間 rins した。

【 0 0 9 4 】

C . I . バットブルー 1 のバット酸染料素材溶液を、上の酸のそれぞれで所望の pH に調整したことを除いて、実施例 1 におけるように調製した。各染料素材溶液は、不都合な空気酸化を避けるために 30 分以内に使用した。 10

【 0 0 9 5 】

清浄な染色ポット中で、所望の pH を有する 190 ml の「マッキルバイン (M c K i l v a i n e) 」緩衝溶液 (リン酸水素二ナトリウムおよび各酸) 、 2 g マテキシル (M a t e x i l) (登録商標) D A - N (最終染浴溶液を基準にして 1 重量 %) 、 10 ml の染料素材溶液、および 4 g のヒドロキシメチルスルフィン酸モノナトリウム塩二水和物 (ロンガリット (R o n g a l i t) (登録商標) C) (最終染浴溶液を基準にして 20 g / l) から一連の染浴を調製した。ポリエステル二成分布を加え、温度を毎分 1.5 の速度で 115 に上げた。染色を 115 で 45 分間続行し、その後染浴を 2 / 分で 70 20 に冷却し、布を温水道水で、次に冷水道水で rins した。染料を布中で酸化し、実施例 1 に記載するように布を還元清浄化した。

【 0 0 9 6 】

布試料を分光光度的に分析した。その結果を表 V I I I にまとめる。

【 0 0 9 7 】

【 表 8 】

表 VIII

5回洗濯後

実施例	pH	初期 f(k)	f(k)の変化、	
			%	ΔE
A	5.0	210	90	0.8
	5.5	227	96	0.4
	5.6	237	95	0.3
	5.7	292	97	0.2
	5.8	276	99	0.3
	5.9	262	96	0.6
	6.0	242	96	0.7
	6.5	230	86	1.8
	7.0	197	89	2.1
				10
B	5.0	201	92	0.8
	5.5	223	91	0.4
	5.6	232	97	0.3
	5.7	277	99	0.2
	5.8	274	100	0.3
	5.9	255	94	0.9
	6.0	229	93	0.9
	6.5	218	95	2.5
	7.0	177	63	2.9
				20
C	5.0	294	59	1.2
	5.5	215	92	0.8
	5.6	222	98	0.5
	5.7	238	97	0.3
	5.8	231	96	0.4
	5.9	225	96	1.2
	6.0	220	93	1.5
	6.5	212	88	3.0
	7.0	163	63	3.0
				30
D	5.0	182	88	1.8
	5.5	209	89	1.4
	5.6	221	91	1.0
	5.7	233	95	0.4
	5.8	228	98	0.4
	5.9	222	94	1.8
	6.0	216	92	2.0
	6.5	212	84	3.1
	7.0	156	58	3.6
				40

【 0 0 9 8 】

表 V I I I のデータから理解できるように、使用したすべての pH 値および酸が本発明の方法の操作において満足のゆくものであった。最良の結果は、pH が約 5.2 ~ 6.5、特に約 5.5 ~ 6.0 である時に得られた。本実施例で得られた f(k) 値は、染色温度がここではより低かったので、実施例 1 での値よりも低かった。

【 0 0 9 9 】

同様な結果が C. I. バットオレンジ 15 で得られた。染料のそれぞれについて、酢酸、ギ酸、乳酸、およびクエン酸は同様な結果を与えた。ギ酸およびクエン酸は他のものより

も良好な色の深みと洗濯堅牢度とを与えるので、それらが好ましい。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 February 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/016614 A2(51) International Patent Classification⁵: D06P 1/22

Lee, D.; 5 Cricketers Close, Ackworth, Pontefract West, Yorkshire WF7 7PW (GB).

(21) International Application Number: PCT/US02/26526

LEWIS, David, M.; 13 St. Richards Road, Otley West, Yorkshire LS21 2A2 (GB).

(22) International Filing Date: 21 August 2002 (21.08.2002)

MARFELL, David, J.; Hillsides Cottage, Broadwell, Aberdeenshire (GB).

(25) Filing Language:

English

(74) Agent: FURR, Robert, B., Jr.; E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(26) Publication Language:

English

(81) Designated States (national): CN, JP.

(30) Priority Data: 60/313,794 21 August 2001 (21.08.2001) US

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Applicant: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A2

(54) Title: VAT ACID DYEING OF TEXTILE FIBERS

WO 03/016614 A2
(57) Abstract: A process for dyeing certain textile fibers, utilizing vat acid dyeing and specific additional (second) reducing agents such as (-hydroxyalkylsulfonic acids, their salts and 1,2,4-trithiolane, resulting in excellent depth of shade and washfastness, is provided.

WO 03/016614

PCT/US02/26526

TITLE**VAT ACID DYEING OF TEXTILE FIBERS****5 FIELD OF THE INVENTION**

This invention relates to a method of dyeing textile fibers using a vat acid dyeing method and, more particularly, to a vat acid dyeing method which utilizes additional reducing agent(s) to dye a variety of fibers to obtain deep shades and excellent washfastness.

10 DESCRIPTION OF BACKGROUND ART

Vat alkaline dyeing processes for use with textile fibers are known; see, for example, British Patent 534,085, International Patent Application WO96/04420, and United States Patent 3,353,900. A vat neutral dyeing process has been disclosed for use with polypropylene fibers, American Dyestuff Reporter, March 1997, pp. 15-18, 66.

Vat acid dyeing processes have been disclosed in British Patents 709,150 (in which, however, the reduced dye is reoxidized before the dyeing step), 712,418 and 1,383,451, United States Patents 2,627,449 and 3,527,556, Applications of Leuco Vat Acid Dispersion on Polyester (S. N. Chevli, Master's Thesis, University of Leeds, UK, 1997), and American Dyestuff Reporter, September 17, 1961, pp. 585-596.

The use of sulfenic acid reducing agents in alkaline vat dyeing has been disclosed in United States Patent 6,007,587 and British Patent 1,430,179 and, in post-dyeing reduction clearing, in International Patent Application WO98/03725. The use of sodium formaldehyde sulfoxylate with vat dyes in printing and its instability in dilute acids have been disclosed in The Merck Index, Eighth Edition, Merck & Co., Inc., 1968, p. 959 and in Rongolit® C trade literature from BASF (TI/T 5952e, February 1997).

However, none of these processes provides adequate depth of shade, washfastness, or stain-resistance, and an improved dyeing method is still needed.

35 SUMMARY OF THE INVENTION

The process of the present invention for dyeing a fiber comprising a synthetic polymer selected from segmented polyurethanes, segmented

WO 03/016614

PCT/US02/26526

polyurethaneureas, segmented polyetheresters, polyesters, polyamides, and poly(meta-phenylene isophthalamide), comprises the steps of:

- (a) preparing a vat acid dye by:
 - (i) reducing a vat dye with a first reducing agent in water in presence of a surfactant at an alkaline pH; and
 - (ii) lowering the pH by the addition of a carboxylic acid;
- (b) forming a dyebath by combining:
 - (i) said vat acid dye;
 - (ii) an aqueous solution of a carboxylic acid having a pH of about 5.2-6.5; and
 - (iii) a second reducing agent in an amount sufficient to maintain said dye in a reduced state, wherein said second reducing agent comprises at least about 20 mole%, based on the total of said second reducing agent, of a compound selected from the group consisting of α -hydroxyalkyl-sulfinic acids having 1-6 carbon atoms, water soluble salts thereof, 1,2,4-trithiolane and mixtures thereof;
- (c) contacting said fiber with said dyebath and heating to at least about 95°C for a time sufficient to dye the fiber; and
- (d) oxidizing the dye in the fiber.

Also provided is a solid mixture comprising at least one vat acid dye, at least one carboxylic acid having 12-22 carbon atoms, at least one reducing agent selected from the group consisting of sodium dithionite, α -hydroxyalkylsulfinic acids having 1-6 carbon atoms, water-soluble salts of such acids, sodium dithionite, 1,2,4-trithiolane, and mixtures thereof, and at least one surfactant.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

It has now been unexpectedly found that deeply dyed textile fibers can be obtained by a vat acid dyeing process in which the pH is in a particular range during dyeing, additional selected reducing agent is added during the dyeing step, and the dyeing takes place at or above a specified minimum temperature. These dyed fibers have excellent washfastness and a low propensity to stain other fibers.

As used herein, "spandex" means a manufactured fiber in which the fiber-forming substance is a long chain synthetic polymer comprised of at least 85% by weight of a segmented polyurethane; fibers similarly

WO 03/016614

PCT/US02/26526

comprising a segmented polyurethaneurea (a sub-class of segmented polyurethanes) are also within the definition of spandex. By "segmented" is meant a polymer which has a plurality of segments of two classes. Each segment of the first class is the residue remaining after removal of 5 the terminal hydrogen atoms from a polymeric glycol. The glycols typically have a melting point below 50°C and a number-average molecular weight above 600. Each segment of the second class contains at least one repeating unit of a fiber-forming polymer, typically having a melting point above 200°C. "Vat dye" means a colored aromatic compound containing 10 two or more carbonyl groups conjugated with each other through double bonds. Vat dyes are generally used by reducing and dissolving them with a reducing agent in the presence of strong base, contacting the fibers to be dyed with the reduced dye, and then oxidizing the dye to its colored form in the fiber. Vat dyes are to be distinguished from "solubilized vat 15 dyes" in that the latter are sulfuric acid esters of corresponding reduced vat dyes and have different chemical characteristics. "Vat acid dyeing process" means a process in which, after reduction and dissolution of the dye, the dye solution is made acidic before contact is made with the fiber. "Blends" of fibers means fibers which have been mingled with each other, 20 for example by covering one fiber with another, by mechanically- or jet-mingling them, or by simultaneously knitting or weaving the fibers into a fabric.

The sodium salt of hydroxymethylsulfenic acid, generally available as the monosodium salt dihydrate, HOCH₂SO₂Na·2H₂O, is also known as 25 sodium formaldehyde sulfoxylate and hydroxymethanesulfenic acid (sodium salt); sodium dithionite is also known as sodium hydrosulfite.

In the process of the invention, a vat acid dye is formed by reducing a vat dye with a first reducing agent in water at an alkaline pH and lowering the pH of the resulting solution with a carboxylic acid, preferably 30 to about pH 5.2-6.5 (more preferably to about 5.5-6.0), to form the vat acid dye in leuco form. The first reducing agent can be selected from sodium dithionite, 1,2,4-trithiolane, α -hydroxyalkylsulfenic acids, water-soluble salts thereof, and mixtures thereof. The weight ratio of reducing agent to vat dye is preferably at least 2 to 1, more preferably at least 3 to 1, to fully 35 convert the vat dye to its leuco form. A surfactant is added before lowering the pH of the solution of reduced alkaline vat dye. Anionic surfactants are preferred for improved stability against settling of the vat acid dye from the water. For greater storage stability, additional reducing

WO 03/016614

PCT/US02/26526

agent can be added to the solution of vat acid dye, for example about 15 wt% based on total solution.

Examples of dyes that can be used in the method of the invention include Colour Index (C.I.) Vat Blue 1(indigo), C.I. Vat Violet 1

5 (indanthrene brilliant violet), C.I. Vat Green 1 (indanthrene brilliant green), C.I. Vat Orange 15 (duranthrene orange), C.I. Vat Red 41 (thiocindigo), C.I. Vat Red 13 (indanthrene red), and mixtures thereof, but any vat dye or vat dye mixture that is stable to the conditions of the dyeing process and can subsequently be oxidized to its corresponding pigment form can be used.

10 For instance, a deep black color can be obtained on polyester bicomponent fibers (for example, comprising poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate)) using a mixture of 3 wt% Vat Blue 1, 6 wt% Vat Blue 18 and 1.5 wt% Vat Orange 15. Dyes having one or two carbonyl groups (for example dibenzanthrones) were observed to give 15 deeper shades than those having nitrogen-containing rings, and the former are preferred. Further, the fiber(s) to be dyed can affect the selection of the dye. For example, C.I. Vat Red 13 was observed to give deeper shades on polyamides, polyurethanes, and cotton than on polyester.

20 The vat acid dye and a second reducing agent which contains at least about 20 mole% (based on total second reducing agent) of a compound selected from the group consisting of 1,2,4-trithiolane, α -hydroxyalkylsulfinic acids having 1-6 carbon atoms, water-soluble salts of such acids (for example sodium, zinc, or potassium salts), and mixtures 25 thereof are combined with an acid solution. Examples of useful sulfinic acid salts include $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{M}$ (metal salt of hydroxymethylsulfinic acid; "M" represents a metal cation), $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2\text{M}$, the homologous series of $\text{HOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}$ to 30 $\text{HOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HOC}_6\text{H}_{10}\text{SO}_2\text{M}$, and the like. Sodium hydroxymethylsulfinate is preferred due to its commercial availability and high solubility in water.

Fibers which can be dyed by the process of the invention include those comprising synthetic polymers selected from segmented polymers 35 including segmented polyurethanes, segmented polyurethaneureas, and segmented polyetheresters; polyesters including poly(trimethylene terephthalate), poly(tetramethylene terephthalate), and poly(ethylene terephthalate); polyamides including poly(hexamethylene adipamide) and

WO 03/016614

PCT/US02/26526

polycaprolactam and poly(meta-phenylene isophthalamide). Copolymers related to such polymers by the inclusion of comonomers can also be dyed by the present process. Bicomponent fibers dyeable by the process of the present invention include poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene terephthalate), in which either polymer can be a copolyester for example with isophthalate, and poly(hexamethylene adipamide)/poly(hexamethylene-co-2-methylpentamethylene adipamide), in which the copolyamide component is about 20-40 mole% 2-methylpentamethylene adipamide units.

5 When the fiber comprises a synthetic polymer selected from poly(tetramethylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate), poly(hexamethylene adipamide), poly(metaphenylene isophthalamide), and polycaprolactam, the dyebath can have a pH of about 5.2-6.5, preferably about 5.5-6.0. When the fiber comprises a synthetic polymer

10 selected from segmented polyurethanes, segmented polyurethaneureas, segmented polyetheresters, and poly(trimethylene terephthalate), the dyebath can have a pH of about 4.0-6.9, preferably about 5.2-6.5, so that the vat dye remains in its acid form. Blends of such fibers can also be dyed by the process of the invention.

15 It was particularly surprising that water-soluble salts of α -hydroxyalkylsulfonic acids had a beneficial effect in a vat acid dyeing process, since such compounds are said to be readily decomposed by dilute acid. Less than about 20 mole% of such a second reducing agent(s) confers little advantage in washfastness and only slightly

20 improved depth of shade. The amount is preferably less than about 85 mole% of the total second reducing agent(s) in the dyeing step. With increasing levels of such acid salt reducing agent, the depth of shade, though still acceptable and useful, declines somewhat, and above about 85 mole%, most of the increase in the tensile strength of the dyed fabrics

25 has been achieved. The practitioner can adjust the relative amounts of reducing agents used in the dyeing step within the scope of the invention to achieve the desired balance of depth of shade and fabric tensile strength.

30 The carboxylic acids found to be useful in forming the vat acid dye and in maintaining an acid pH during the dyeing step can include acetic acid, formic acid, citric acid, lactic acid, and mixtures thereof. Citric acid and formic acid are preferred for better depth of shade and washfastness.

35

WO 03/016614

PCT/US02/26526

During the dyeing step, the reducing agent and the acid are used in amounts sufficient to maintain the vat acid dye in a reduced state. The total amount of reducing agent(s) and acid(s) used can depend on the dyeing apparatus used. An apparatus which permits greater exposure of the dyebath to air and the space surrounding the dyebath will require more reducing agent and acid than an apparatus that restricts air oxidation and acid evaporation.

5 Optionally and for greater ease of handling, a pellet or cake can be made by contacting the alkaline leuco form of the dye (for example the disodium salt) with a carboxylic acid having 12-22 carbon atoms, such as stearic acid. The resulting solid mixture can comprise the vat dye in acid form even when the pH of the mixture is as high as 7. The vat acid dye is surprisingly stable against air oxidation when thus mixed with the carboxylic acid. For even greater stability, a reducing agent can be 10 included in the solid mixture. The solid mixture can be used with the dyeing process of the present invention, with vat acid dyeing processes outside the scope of the present invention, and with conventional (alkaline or neutral) vat dyeing processes. In the last instance, the basic conditions of the dyebath are sufficient to re-convert the dye to its alkaline leuco form.

15 20 Solid formulations of reducing agents such as sodium dithionite have been disclosed in United States Patent 6,007,587 and British Patent 1,415,837.

The fiber, for example in a fabric, as a skein, or on a wound package, is then contacted with the dyebath, and the dyebath is heated to at least about 95°C, preferably at a rate in the range of about 0.5-2.0°C 25 per minute for deep dye shades. It is more preferred that the heating rate be in the range of about 0.5-1.0°C per minute, for even deeper shades. Fabric tensile properties can decline somewhat with slower heating rates, which can be adjusted to achieve the desired balance depth of shade and fabric tensile strength.

30 When the synthetic fiber comprises a polymer selected from polyurethanes, polyurethaneureas, poly(hexamethylene adipamide), poly(trimethylene terephthalate), and poly(tetramethylene terephthalate), the dyebath can be heated to at least about 100°C, and when the fiber comprises poly(ethylene terephthalate), the dyebath can be heated to at 35 least about 115°C. With bicomponent fibers comprising poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate), it was observed that when the dyeing temperature was increased from 115°C to 130°C, the depth of shade and washfastness increased.

WO 03/016614

PCT/US02/26526

After a time sufficient for the dye to penetrate the fiber, the dye in the fiber is oxidized to its pigment form with an oxidizing agent. In the dye oxidation step, oxidants such as hydrogen peroxide, Oxydant Diresul® BRI and Oxydant Diresul® SZ (both based on sodium bromate, from Clariant) 5 can be used. Hydrogen peroxide is preferred, because among the oxidants tested, it resulted in the best dye depth of shade and dye washfastness.

Finally, steps such as reduction clearing and/or soaping can be carried out if loosely fixed dye remains on the fiber surface.

10 Optionally, the oxidation step can be carried out after the dyeing step by adding sufficient oxidant to the dyebath to oxidize both the dye in the fiber and any residual reducing agent in the dyebath, without draining, refilling, and re-heating the dyebath. Doing so can save energy and water.

15 As an additional alternative, a reduction clearing step can be carried out before the oxidation step by cooling the dyebath (containing reducing agent and acid) to no higher than about 95°C, adding enough base to bring the pH to at least about 10 and carrying out the oxidation step. This can save reducing agent as well as energy and water.

20 Blends of synthetic fibers with natural fibers, for example cotton, lyocell, and the like, can also be dyed by the process of the invention, with the modification that a conventional vat alkaline dyeing step is carried out after the vat acid step and before the oxidation step to dye the cellulosic fibers in the blend. For example, after the vat acid dyeing step described above for the synthetic fibers, the dyebath can be cooled to no higher than 25 95°C (preferably no higher than 50°C), and sodium hydroxide (sufficient to raise the pH to at least about 10), alkaline reduced (leuco) vat dye (for example 2-3 wt% based on fiber), optionally more sodium dithionite (for example 1.5 wt% based on dyebath), optionally sodium sulfate (for example 2 wt% based on dyebath) and optionally nonionic detergent (for 30 example 4 g/l of dyebath) can be added. The dyebath temperature can then be adjusted to at least about 60°C, maintained for 45 minutes, and cooled. Such an additional step also accomplishes reduction clearing on the synthetic fibers, as described above. Finally, the dye in the fiber can be oxidized and the fibers optionally soaped, as described elsewhere 35 herein.

A buffer solution can be used to maintain a constant pH during any step of the inventive process. Such a solution can be prepared from a

WO 03/016614

PCT/US02/26526

mixture of 0.2 M of the carboxylic acid and 0.1 M sodium dihydrogen phosphate, in the appropriate proportions.

The polyester bicomponent yarn used in the Examples was a 70 denier (78 decitex), 34-filament yarn comprising poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate), made by the following method. Poly(trimethylene terephthalate) (60 wt%, 1.24 intrinsic viscosity, "IV") and poly(ethylene terephthalate) (40 wt%, Crystar® 4415, a registered trademark of E. I. du Pont de Nemours and Company, 0.51 IV) were melted in independent melt systems, transported to a spinneret, and spun side-by-side into a cross-flow quench. Each component contained 0.3 wt% TiO₂. An organic ester-based emulsion finish was applied (5 wt%) to the yarn. The yarn was passed around a feedroll, through a 170-°C steam draw jet, and then around a draw roll at a draw ratio of 2.9. The yarn was then passed through a 180-°C hot chest containing two rolls at a second draw ratio of 1.3. About 7.5 turns were taken around the hot chest rolls. The yarn was passed around a puller roll and a letdown roll and then wound onto a paper core tube. The resulting fibers had a tenacity of 3.5 g/d (3.1 dN/tex), elongation-to-break of 13 %, and a crimp contraction value of about 55 %. Crimp contraction levels in the polyester bicomponent fiber used in the Examples were measured by hanging a loop of fiber from a holder with a 1.5 mg/denier (1.35 mg/dtex) weight attached to the bottom of the loop and measuring the length of the loop. Then, a 100-mg/den (90 mg/dtex) weight was attached to the bottom of the loop, and the length of the loop was measured again. Crimp contraction was calculated as the difference between the two lengths, divided by the length measured with the 90-mg/dtex weight.

K/S, which indicates depth of shade at a chosen wavelength, can be obtained from the Kubelka-Munk equation

$$30 \quad K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

wherein K is the absorption coefficient, S is the scattering coefficient, and R is the reflectance (the ratio of reflected to incident light). When K/S is plotted against wavelength over a range of 300-700 nm, f(k) is the area under the curve. To obtain the colorimetric data reported in the Examples, f(k) values were measured with an X-Rite, Inc. (Match-Rite model) reflectance spectrophotometer (Grandville, MI) using X-Rite personal computer software. A D65 light source was used; the specular component

WO 03/016614

PCT/US02/26526

of the light was excluded, and the ultraviolet component was included. A 10° observer angle was used. For each test, the fabric sample was folded once so that a double thickness was presented to the light. Four readings were taken on each sample, the sample having been rotated 90° from 5 each previous reading in order to avoid orientation effects. A higher $f(k)$ value indicates better depth of shade in the dyed fabric.

The washfastness test method used in the Examples was ISO CO6/C2, and spectrophotometric measurements were taken on dyed fabric samples before and after they were so tested. Changes in fabric 10 color resulting from the five washings stipulated in the test method are reported in the Examples as a percent change in $f(k)$ and as ΔE (calculated according to the CMC (l,c) equation, as described in "Colour Physics for Industry", Second Edition, Roderick McDonald, ed., Society of Dyers and Colourists, pp 151-155, 1997):

$$\Delta E_{CMC(l,c)} = \left[\left(\frac{\Delta L^*}{IS_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*_{ab}}{cS_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{S_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

15 wherein ΔL^* , ΔC^*_{ab} and ΔH^*_{ab} are, respectively, the CIELAB lightness, chroma, and hue differences between the unwashed and washed samples, l and c are the tolerances applied, respectively, to differences in lightness and chroma relative to hue differences (the numerical values 20 used in a given situation being substituted for the characters l and c, for example CMC(2:1), whenever there might be ambiguity), and:

$$S_L = \frac{0.040975L^*_s}{1+0.01765L^*_s} \quad \text{if } L^*_s \geq 16$$

25 and $S_L = 0.511$ if $L^*_s < 16$;

$$S_C = \frac{0.638 + 0.0638C^*_{ab,s}}{1+0.0131C^*_{ab,s}}$$

30 and $S_H = S_C(TF + 1-F)$

$$\text{wherein } F = \left[\frac{(C^*_{ab,s})^4}{(C^*_{ab,s})^4 + 1900} \right]^{1/2}$$

WO 03/016614

PCT/US02/26526

and $T = k_1 + [k_2 \cos(h_{ab,S} + k_3)]$

wherein L^*_S , $C^*_{ab,S}$, and $h_{ab,S}$ are respectively the CIELAB lightness, 5 chroma, and hue angle (in degrees) of the unwashed sample, and

$k_1 = 0.36$, $k_2 = 0.4$, $k_3 = 35$ if $H_S \leq 164$ or $H_S \geq 345$, and
 $k_1 = 0.56$, $k_2 = 0.2$, $k_3 = 168$ if $164 < H_S < 345$.

10 Small changes in $f(k)$ and low values of ΔE indicate good washfastness. In qualitative tests, each fabric was rated on a 1-5 scale (1 poor, 5 excellent) after the five washings. For fibers dyed according to the process of the invention, all qualitative washfastness test results ratings were at least "4-5", and most were "5". Qualitative washfastness 15 evaluations were also made of the staining propensity using the same test method on fabrics dyed by the process of the present invention. In this case, strips of the test fabric were washed adjacent to other fabrics of fibers such as wool, acrylic, poly(ethylene terephthalate), nylon 6-6, and cotton and cellulose acetate. The same 1-5 scale was used, and staining 20 ratings for all the fabrics dyed by the process of the invention were at least "4" (very good), and most were "5".

The rubfastness test method used was ISO X12/1. Tensile tests made on the dyed fabrics were conducted according to British Standard 2576:1986.

25 Unless otherwise noted, all chemicals were reagent grade obtained from Aldrich Chemical Company, and all scouring, dyeing, reduction clearing, and soaping steps were carried out in sealed stainless steel dyepots of 300 cm^3 capacity, housed in a Roaches "Pyrotec S" laboratory dyeing machine, the carousel of which was operated at 55 rpm. In each 30 step, the solutions were added to the dyepot and warmed to 40°C before adding the fabric, each sample of which weighed 10 g. The fabric was pre-wet with distilled water before the dyeing step. Between each step the dyepots were emptied and cleaned by rinsing them with warm tap water and then with distilled water, after which they were dried. Unless 35 otherwise noted, 20 ml of aqueous solution was used for each gram of fabric in dyeing and reduction clearing, and 25 ml of aqueous solution was used per gram of fabric in scouring. After each dyeing and finishing step, the fabric was air-dried by hanging it up overnight.

EXAMPLE 1

An interlock double jersey knit fabric was made solely with bicomponent fibers of poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate) using 20 gauge needles and a machine diameter of 24 inches (61 cm); the greige wale and course counts were 15/cm and 19/cm, respectively.

The fabric was pre-scoured by placing the fabric and an aqueous solution of 3 g/l Sandoclean® PC (a nonionic surfactant, Clariant International, Ltd.) and 1g/l sodium carbonate in a clean dyepot. The temperature in the dyepot was raised to 60°C, and the dyeing machine was operated for 30 minutes, after which the fabric was removed and rinsed with cold tap water for five minutes.

A vat acid dyestock solution of C.I. Vat Blue 1 was prepared by putting the dye (BASF) (2 wt% based on fabric weight), 1.6 g sodium dithionite (4 wt% based on dyestock solution), and 1.6 g sodium hydroxide (4 wt% based on dyestock solution) into 40 ml of distilled water at 50°C and stirring the mixture briefly. If the exothermic dissolution of the sodium hydroxide raised the temperature of the mixture, it was cooled in a water bath or ice bath to minimize dye oxidation. Matexil® DA-N (a sodium ligno sulfonate surfactant, Unigema) (1.6 g, 4 wt% based on dyestock solution) was promptly added, and as soon as the mixture no longer exhibited insoluble particles and its color was characteristic of the leuco form of Vat Blue 1 (that is, transparent and yellowish), the pH was adjusted to 5.7 with citric acid. Note that the color of the acid leuco Vat Blue 1 is creamy; an olive-green color would indicate insufficient reduction or excessive reoxidation of the dye. This dyestock solution was used within 30 minutes to avoid undue oxidation by air.

A series of dyebaths was prepared in a clean dyepot from 190 ml of a buffer solution ("McIlvaine" buffer, prepared from 0.2 M disodium hydrogen phosphate and 0.1 M citric acid, mixed in proportion to give a pH of 5.7), 2 g Matexil® DA-N (1 wt% based on final dyebath solution), 10 ml of the dyestock solution, and 4 g of either sodium dithionite or hydroxymethylsulfonic acid monosodium salt dihydrate (NaHMSA) (Rongolit® C, BASF), or various mixtures thereof (20 g/l based on final dyebath solution). The fabric was added and the temperature was raised to 130°C at a rate of 0.5°C per minute. Dyeing was continued at 130°C for

WO 03/016614

PCT/US02/26526

45 minutes, after which the dyebath was cooled at 2°C/min to 70°C, and the fabric was rinsed with warm tap water and then with cold tap water.

To oxidize the dye in the fabric, the dyed fabric and 200 ml of an aqueous solution of 0.3 ml (1.5 g/l based on total solution volume) of 35 wt% hydrogen peroxide were placed in a clean dyepot, which was heated to 80°C and operated for 15 minutes. The fabric was rinsed with cold water.

In a reduction clearing step, the dyed, oxidized fabric was placed in 200 ml of an aqueous solution containing 6.5 g/l sodium dithionite, 6.5 g/l sodium hydroxide, and 5 g/l nonionic surfactant (Sandoclean® PC) in a clean dyepot, which was heated to 60°C and operated at that temperature for 15 minutes, after which the fabric was removed and rinsed with warm tap water and then with cold tap water.

The samples were colorimetrically and physically analyzed, and the results are summarized in Table I.

TABLE I

Sample	Sodium dithio-nite (mole%)	NaHMS (mole%)	Initial f(k)	f(k) after 5 washes	Change in f(k) (%)	ΔE	Wale tensile strength (Kg)	Course tensile strength (Kg)
Comp A	100	0	634	529	-16.6	1.95	8.9	12.0
Comp B	89	11	625	541	-13.4	1.45	9.1	12.2
C	78	22	579	554	-4.3	0.59	9.4	12.6
D	67	33	572	558	-2.4	0.30	9.8	12.9
E	57	43	559	549	-1.8	0.19	10.0	13.0
F	47	53	501	498	-0.6	0.10	10.1	13.2
G	37	63	484	482	-0.4	0.08	11.0	13.8
H	28	72	480	480	0.0	0.06	12.0	14.5
I	18	82	456	455	-0.2	0.05	12.7	15.0
J	9	91	438	437	-0.2	0.03	13.1	15.8
K	0	100	419	418	-0.2	0.02	13.5	16.3

As can be seen from the data in Table I, washfastness improved dramatically above about 20 mole% hydroxymethylsulfinic acid sodium salt. Improvements were also shown in wale and course tensile strength, albeit modestly, above about 85 mole%. Although f(k) declined as the mole percent of hydroxymethylsulfinic acid sodium salt increased, the depth of shade in the dyed fabrics was still visually satisfactory whenever it was used. Similar results were obtained when C.I.Orange 15 was used.

EXAMPLE 2

A single jersey fabric was knitted solely from 156 dtex Lycra® Type 138S spandex (a registered trademark of E. I. du Pont de Nemours and Company) with 15-gauge needles and a 4-inch (10.2 cm) machine diameter. The fabric was pre-scoured by placing it in a clean dyepot containing an aqueous solution of 2 g/l Lanapex® RK (an anionic surfactant, Unigema) and 1 g/l sodium carbonate. The temperature in the dyepot was raised to 60°C, and the dyeing machine was operated for 20 minutes, after which the fabric was removed and rinsed with warm tap water for 5 minutes and then with cold tap water for 5 minutes.

5 C.I. Vat Blue 1 (Example 2A), C.I. Vat Red 13 (BASF)(Example 2B), and C.I. Vat Orange 15 (Town End (LEEDS) plc, West Yorkshire, U.K.)(Example 2C) were converted to their vat acid forms as follows. To 0.4 g of the dye in 15 ml distilled water was added 0.8 g sodium hydroxide 15 and 0.8 g sodium dithionite at 50°C, and the mixture was stirred for three minutes. If the exothermic dissolution of the sodium hydroxide raised the temperature of the mixture, it was cooled in a water bath or ice bath to minimize dye oxidation. Then 0.8 ml of Matexil® DA-N was promptly stirred into the mixture, and as soon as the mixture no longer exhibited 20 insoluble particles and its color was characteristic of the leuco forms, the pH was adjusted to 5.7-5.8 with citric acid to form the vat acid dye. Then, the volume of the mixture was adjusted to 20 ml by addition of distilled water, so that the resulting dyestock mixture was 2 wt% in dye. The mixture was used within about 30 minutes in order to minimize air- 25 oxidation of the dye. In preparation for dyeing, 10 ml of the vat acid dyestock mixture (2 wt% dye based on weight of fiber) was mixed in a dyepot with 170 ml pH 5.8 "McIlvaine" buffer solution, 15 g/l (based on final total bath volume) Matexil® DA-N, and 20 g/l (based on final bath volume) of a sodium dithionite/Rongolit® C mixture (50/50 weight ratio, 30 47/53 molar ratio). "McIlvaine" buffer was added to bring the total dyebath volume to 200 ml. The scoured fabric was placed in the dyebath (liquor ratio 20:1), the temperature was raised to 98°C at 1.5 °C/min, and the dyeing machine was operated for 45 minutes at 98°C. Then the dyepot was cooled to 70°C, and the fabric was removed and rinsed in warm tap 35 water for 5 minutes and then in cold tap water for 5 minutes.

In preparation for dye oxidation, 2 g of 35 wt% hydrogen peroxide was added to 170 ml of distilled water, followed by acetic acid to adjust pH to 4.5, and distilled water to make the final bath volume 200 ml. The dyed

WO 03/016614

PCT/US02/26526

fabric was added to the bath (liquor ratio 20:1), the temperature was raised to 60°C, and the dyeing machine was operated for 15 minutes. The dyed, oxidized fabric was rinsed in warm tap water for 5 minutes and in cold tap water for 5 minutes.

5 In a reduction clearing step, 1.3 g sodium hydroxide, 0.5 g Lanapex® R (an anionic surfactant, Uniqema), the dyed and oxidized fabric, and 1.3 g sodium dithionite were added to a dyepot, the temperature was raised to 50°C, and the dyeing machine was operated for 15 minutes. The fabric was rinsed in warm tap water for 5 minutes and

10 cold tap water for 5 minutes.

Colorimetric results are shown in Table II.

TABLE IIAfter Five Washes

<u>Example</u>	<u>Initial f(k)</u>	<u>f(k)</u>	<u>Change in f(k), %</u>	<u>ΔE</u>
2A	360	351	-3	0.3
2B	515	495	-4	0.8
2C	199	186	-7	1.4

15 The data in Table II show that the fabric had excellent depth of shade and washfastness. Staining of six adjacent fabrics during washing was 5 (excellent) for each fabric. In contrast, traditional methods of dyeing spandex have resulted in staining and poor washfastness and, therefore,

20 the results obtained by the process of this invention were unexpected.

EXAMPLE 3

A plain interlock fabric was knitted solely with a semi-dull false-twist

25 textured poly(hexamethylene adipamide) yarn (6-6 nylon) of 78 dtex and 34 filaments (E. I. du Pont de Nemours and Company) using a 30-inch (76 cm) machine diameter; the greige fabric wale and course counts were 18/cm and 20/cm, respectively.

Pre-scouring, dyeing and oxidation were carried out as described in

30 Example 2, using C.I. Vat Blue 1 (Example 3A), C.I. Vat Red 13 (Example 3B), C.I. Vat Green 1 (BASF) (Example 3C), and C.I. Vat Orange 15 (Example 3D). A reduction clearing step was unnecessary. Fabric colorimetric data are summarized in Table III.

TABLE III

<u>Example</u>	<u>Initial</u> <u>f(k)</u>	<u>ΔE</u> <u>(after 5 washes)</u>
3A	149	14.6
3B	59	0.1
3C	81	0.5
3D	53	0.5

5 The data in Table III show that the process of the present invention provided satisfactory depth of shade and excellent washfastness with 6-6
nylon and C.I. Vat Red 13, C.I. Vat Green 1, and C. I. Vat Orange 15. In
spite of the excellent depth of shade and modest washfastness observed
with C.I. Vat Blue 1, staining of six adjacent fabrics by C.I. Vat Blue 1
10 during washing was rated "4-5" (good to excellent) for each fabric.

EXAMPLE 4

A circular-knit plated single jersey of 78 dtex, 68 filament Tactel®
Type 3209 draw-textured poly(hexamethylene adipamide) and 44 dtex
15 Lycra® Type 269B spandex (about 85/15 nylon/spandex by weight) was
made with 28 gauge needles and a 26-inch (66 cm) machine diameter; the
greige warp and course counts were 19/cm and 25/cm, respectively. Pre-
scouring, dyeing and oxidation were carried out as described in Example
2, except that the dye was C.I. Vat Green 1. A reduction-clearing step
20 was unnecessary. The fabric had good depth of shade and excellent
washfastness. Before washing, its f(k) value was 78. After five washes,
the value was lowered only slightly to 76. Overall color change was also
low ($ΔE = 0.5$).

EXAMPLE 5

A plain single jersey fabric entirely of 56 dtex, 34 filament Dacron®
Type 5001 (a registered trademark of E. I. du Pont de Nemours and
Company) dull poly(ethylene terephthalate) was knitted using a 26-inch
(66 cm) machine diameter; the greige fabric wale and course counts were
30 18/cm and 24/cm, respectively. The fabric was pre-scoured and dyed as
described in Example 2, except that the dyeing temperature was 130°C,
and the dyes were C.I. Vat Red 41 (thioindigo, Holliday Dyes & Chemicals;

WO 03/016614

PCT/US02/26526

Example 5A), C.I. Vat Blue 1 (Example 5B), and C.I. Vat Orange 15 (Example 5C). Oxidation was carried out similarly to that of Example 2, except that 4 g of 35 wt% hydrogen peroxide was used and it was carried out at 80°C. A reduction-clearing step similar to that of Example 2 was 5 also used, except that it was performed at 60°C. Fabric colorimetric data are given in Table IV.

TABLE IV

<u>Example</u>	Initial <u>f(k)</u>	ΔE
		(after 5 <u>washes</u>)
5A	132	0.1
5B	142	0.4
5C	54	0.9

10 As shown by the data in Table IV, the process of this invention afforded good depth of shade and excellent washfastness when used with poly(ethylene terephthalate) fibers. Staining of six adjacent fabrics by C.I. Vat Blue 1 during washing was rated "4-5" for each fabric.

15 **EXAMPLE 6**
A plain interlock fabric of 76 dtex, 32 filament false-twist textured Type 528 poly(tetramethylene terephthalate) was knitted using 28 gauge needles and a 30-inch (76 cm) machine diameter; the greige fabric wale 20 and course counts were 18/cm and 20/cm, respectively. Pre-scouring, dyeing, oxidation, and reduction clearing were carried out as in Example 2 with the following exceptions: the dyeing temperature was 115°C, the dyes were C.I. Vat Red 41 (Example 6A), C.I. Vat Blue 1 (Example 6A), and C.I. Vat Orange 15 (Example 6C), the oxidation temperature was 25 80°C, 4 g of 35 wt% hydrogen peroxide was used, the reduction clearing temperature was 60°C, and the nonionic surfactant used in the reduction clearing step was Dyamul® PC (Yorkshire Chemical Co.). Fabric colorimetric data are given in Table V.

TABLE V

<u>Example</u>	Initial <u>f(k)</u>	ΔE
		(after 5 <u>washes</u>)
6A	158	0.1
6B	16	0.9
6C	80	0.3

As shown by the data in Table V, the present process afforded very good
5 depth of shade and excellent washfastness.

EXAMPLE 7

A locknit warp knit fabric of a blend of 44 dtex, 30 filament Dacron®
Type 5001 dull poly(ethylene terephthalate) and 44 dtex Lycra® Type
10 269B spandex (about 80/20 polyester/spandex by weight) was knitted
using 28-gauge needles; the greige fabric wale and course counts were
28/cm and 25/cm, respectively. Pre-scouring, dyeing, oxidation, and
reduction clearing were carried out as described in Example 2 with the
15 following exceptions: the dyeing temperature was 115°C, the dyes were
C.I. Vat Red 41 (Example 7A), C.I. Vat Blue 1 (Example 7A), and C.I. Vat
Orange 15 (Example 7C), the oxidation temperature was 80°C, 4 g of 35
wt% hydrogen peroxide was used, and the reduction clearing temperature
was 60°C. Fabric colorimetric data are given in Table VI.

20

TABLE VI

<u>Example</u>	Initial <u>f(k)</u>	ΔE
		(after 5 <u>washes</u>)
7A	108	0.4
7B	215	0.1
7C	114	0.3

As shown by the data in Table VI, the present process afforded very good
depth of shade and excellent washfastness when used with fabrics
25 comprising spandex and poly(ethylene terephthalate) fiber. Staining by
C.I. Vat Blue 1 of six adjacent fabrics during washing was rated "5"
(excellent) for each adjacent fabric, a surprising result considering the
tendency of dyed spandex to stain other fibers during washing.

EXAMPLE 8

A plain interlock fabric was knitted from 70 dtex, 34 filament false-twist textured Sorona™ poly(trimethylene terephthalate) yarn (a trademark of E. I. du Pont de Nemours and Company) using 28-gauge needles and a 5 30-inch (76 cm) machine diameter; the greige fabric wale and course counts were 18/cm and 20/cm, respectively. The fabric was pre-scoured, dyed, oxidized, and reduction cleared as in Example 2 with the following 10 exceptions: the dyeing temperature was 115°C, the dyes were C.I. Vat Red 41 (Example 8A), C.I. Vat Blue 1 (Example 8B), and C.I. Vat Orange 15 (Example 8C), the oxidation temperature was 80°C, 4 g of 35 wt% hydrogen peroxide was used, and the reduction clearing temperature was 60°C. Fabric colorimetric data are given in Table VII.

TABLE VII

Example	Initial	ΔE (after 5 washes)
	f(k)	
8A	240	1.0
8B	250	0.5
8C	85	0.3

As shown by the data in Table VII, the present process afforded excellent depth of shade and washfastness when carried out on fabrics comprising spandex and poly(trimethylene terephthalate) fibers.

EXAMPLE 9

A woven fabric of Nomex® Type 530 aramid (a registered trademark of E. I. du Pont de Nemours and Company) was pre-scoured by placing it in a clean dyepot containing an aqueous solution of 1 g/l 25 Hostapal® FA (a surfactant, Clariant) and sufficient sodium carbonate to bring the pH to 9. The temperature in the dyepot was raised from 25 to 85°C, and the dyeing machine was operated for 20 minutes, after which the fabric was removed and rinsed with warm tap water for 5 minutes and then with cold tap water for 5 minutes.

30 In preparation for dyeing, C.I. Vat Red 41 was first converted to its vat acid form as follows. To 0.5 g of the dye in 15 ml distilled water was added 1.0 g sodium hydroxide and 1.0 g sodium dithionite at 60°C, and the mixture was stirred for three minutes. If the exothermic dissolution of the sodium hydroxide raised the temperature of the mixture, it was cooled

WO 03/016614

PCT/US02/26526

in a water bath or ice bath to minimize dye oxidation. Then 1.0 ml of Matexit® DA-N was promptly stirred into the mixture, and as soon as the mixture no longer exhibited insoluble particles and its color was characteristic of the leuco form, the pH was adjusted to 5.8 with citric acid 5 to form the vat acid dye. Then, the volume of the mixture was adjusted to 25 ml by addition of distilled water, so that the resulting acid dyestock mixture was 2 wt% in dye.

Within about 30 minutes of acid dyestock preparation, all of the dyestock mixture (5 wt% dye based on weight of fiber) was mixed in a 10 dyepot with 170 ml "McIlvaine" buffer, 15 g/l (based on final total bath volume) Matexit® DA-N, and 20 g/l (based on final bath volume) of a sodium dithionite/ Rongolit® C mixture (50/50 weight ratio, 47/53 mol ratio). More "McIlvaine" buffer was added to bring the dyebath volume to 200 ml. The scoured fabric was added, the temperature was raised to 130°C at a 15 rate of 1.5 °C/min, and the dyeing machine was operated for 45 minutes at 130°C. Then the dyepot was cooled to 70°C, and the fabric was removed and rinsed in warm tap water and cold tap water for 5 minutes each.

In preparation for dye oxidation, 4 g of 35 wt% hydrogen peroxide was added to 170 ml of distilled water, followed by acetic acid to adjust the 20 pH to 4.5, and enough distilled water to make the final bath volume 200 ml. The dyed fabric was added to the bath (liquor ratio 20:1), the temperature was raised to 85°C, and the dyeing machine was operated for 20 minutes. The dyed, oxidized fabric was rinsed in warm tap water and cold tap water for 5 minutes each.

25 In a reduction clearing step, 7.5 g sodium hydroxide, 3 g/l Lanapex® R (based on final bath volume), the dyed and oxidized fabric, and 7.5 g sodium dithionite were added to a dyepot, the temperature was raised to 60°C, and the dyeing machine was operated for 15 minutes. The fabric was rinsed in warm tap water for 5 minutes and cold tap water for 5 minutes.

30 The depth of shade of the dyed fabric was $f(k)=119$, and washfastness was excellent, $f(k)=117$ and $\Delta E=0.65$ after five washes.

EXAMPLE 10

35 A plain plated single jersey of a blend of singles 70 denier (77 dtex) Tencel® lyocell cellulosic (ACORDIS, plc.) and 78-dtex, 34-filament polyester bicomponent yarns of poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) (20/80 cellulosic/polyester weight ratio) was

WO 03/016614

PCT/US02/26526

knitted using 12-gauge needles and a machine diameter of 4 inches (10.2 cm). The fabric was pre-scoured by rinsing it in cold tap water for 10 minutes and then in warm tap water for 10 minutes. The fabric was dyed in two stages with a single dye (Example 10A) and with two dyes

5 (Example 10B).

EXAMPLE 10A

Stage 1: In preparation for dyeing the polyester fibers in the fabric, C.I. Vat Violet I (Towns End) was first converted to its vat acid form as follows. To 0.4 g of the dye in 15 ml distilled water was added 0.8 g sodium hydroxide and 0.8 g sodium dithionite at 50°C, and the mixture was stirred for three minutes. If the exothermic dissolution of the sodium hydroxide raised the temperature of the mixture, it was cooled in a water bath or ice bath to minimize dye oxidation. Then 0.8 ml of Matexil® DA-N was promptly stirred into the mixture, and as soon as the mixture no longer exhibited insoluble particles and its color was characteristic of the leuco form, the pH was adjusted to 5.8 with citric acid to form the vat acid dye. Then, the volume of the mixture was adjusted to 20 ml by addition of distilled water, so that the resulting acid dyestock mixture was 2 wt% in dye.

Within about 30 minutes of acid dyestock preparation, a 5-ml aliquot of the dyestock mixture (1.2 wt% dye based on weight of polyester fiber) was mixed in a dyepot with 170 ml "McIlvaine" buffer, 15 g/l (based on final total bath volume) Matexil® DA-N, and 20 g/l (based on final bath volume) of a sodium dithionite/Rongolit® C mixture (50/50 weight ratio, 47/53 mole ratio). More "McIlvaine" buffer was added to bring the total dyebath volume to 200 ml. The scoured fabric was added, the temperature was raised to 115°C at 2°C/min, and the dyeing machine was operated for 45 minutes at 115°C. Then the dyepot was allowed to cool first to 80°C, and then to 40°C by submersion in a cold water bath.

Stage 2: In preparation for dyeing the lyocell fibers in the fabric, C.I. Vat Violet I was first converted to its alkaline leuco form by adding 0.8 g sodium hydroxide and 0.8 g sodium dithionite to 0.4 g of the dye in 15 ml distilled water, adding distilled water to make the total volume 20 ml, and stirring the resulting alkaline dyestock mixture for three minutes at 50°C. If the exothermic dissolution of the sodium hydroxide raised the temperature of the mixture, it was cooled in a water bath or ice bath to minimize dye oxidation.

WO 03/016614

PCT/US02/26526

A 50-ml aliquot was removed from the dyebath of the first (polyester) dyeing stage and replaced with 50 ml of an alkaline reducing solution of 20 g/l sodium sulfate, 20 g/l sodium hydroxide, 20 g/l Lanapex® R, and 15 g/l sodium dithionite. A 5-ml aliquot of the alkaline dyestock 5 mixture (5 wt% dye based on weight of cellulosic fiber) was added to the dyebath, which was then re-heated to 60°C at 2 °C/min and run for 45 minutes at 60°C. This second stage simultaneously reduction-cleared the polyester bicomponent yarn and dyed the lyocell. Finally, the dyed fabric was removed and rinsed in warm tap water for 5 minutes and then in cold 10 tap water for 5 minutes.

To oxidize the dye in both fibers, 200 ml of a pH 4.5 solution of acetic acid having 15 g/l of 35 wt% hydrogen peroxide was put into a dyepot, the dyed fabric was added, the temperature was raised to 80°C, and the dyeing machine was operated for 15 minutes. The dyed, oxidized 15 fabric was rinsed in warm tap water for 5 minutes and in cold tap water for 5 minutes. Then the fabric was soaped by putting it into a dyepot containing 200 ml of a solution of 0.25 g/l sodium dithionite, 3 g/l sodium carbonate, and 3 g/l Lanapex® R, heating the dyepot to 98°C, operating the dyeing machine for 15 minutes, and cooling the dyepot. Finally the 20 fabric was rinsed in warm tap water and cold tap water for 5 minutes each and air-dried at room temperature overnight.

Colorimetric analysis gave an initial f(k) of 72, which was reduced to 58 after five washes, indicating satisfactory depth of shade and washfastness. Overall color change upon washing five times was low 25 ($\Delta E = 1.8$).

EXAMPLE 10B

Example 10A was repeated, except that C.I. Vat Red 41 (1.2 wt% based on polyester fiber) was used in the first stage, the vat acid dyeing 30 step was carried out at 60°C, and C.I. Vat Red 13 (7 wt% based on cellulosic fiber) was used in the second stage. Colorimetric analysis gave an initial f(k) of 177, which was reduced to 136 after five washes, indicating very good depth of shade and washfastness. Overall color change after five washings was low ($\Delta E = 1.6$).

35

EXAMPLE 11

Five parts of C.I. Vat Blue 1 was contacted with 10 parts of sodium hydroxide and 10 parts of sodium dithionite in 55 parts of distilled water at

WO 03/016614

PCT/US02/26526

75-80°C for 3 minutes. Then 5 parts of Matexil® DA-N (anionic surfactant), 8 parts of stearic acid, and enough oleic acid were added to bring the final pH to 7.0. All parts were by weight. The resulting mixture was solidified by cooling it to about 5°C for three hours. The color of the 5 solid mixture was typical of the acid leuco form (cream-colored). It did not revert to the parent vat (blue) form on standing.

After storage for one week at about 5°C, the polyester bicomponent fabric used in Example 1 was dyed with the solid mixture containing C.I. Vat Blue 1 using the method described in Example 6.

10 Colorimetric data obtained on the dyed fabric showed very good depth of shade, $f(k)$ of 260, and excellent washfastness: after five washings, $f(k)$ was 255 and ΔE was 0.2. Stain and rub fastness ratings were all "5".

15 These results were unexpected in view of the ready oxidizability of leuco vat dyes and sodium dithionite.

EXAMPLE 12

In this Example, various carboxylic acids (formic, citric, acetic, and lactic; Examples A, B, C and D, respectively,) and pH ranges were utilized 20 to make and use the vat acid dye. In each case, the knitted fabric of Example 1 was used.

The fabric was scoured by placing it in a dyepot with 3 g/l Sandozin® NIE (a nonionic surfactant, Clariant International, Ltd.) and 1 g/l sodium carbonate in a clean dyepot. The temperature in the dyepot was 25 raised to 60°C, and the dyeing machine was operated for 30 minutes, after which the fabric was removed and rinsed with cold water for five minutes.

Vat acid dyestock solutions of C.I. Vat Blue 1 were prepared as in Example 1, except that the solution was adjusted to the desired pH with each of the above acids. Each dyestock solution was used within 30 minutes to avoid undue air oxidation.

30 A series of dyebaths was prepared in a clean dyepot from 190 ml of a "McIlvaine" buffer solution (disodium hydrogen phosphate and each acid) having the desired pH, 2 g Matexil® DA-N (1 wt% based on final dyebath solution), 10 ml of the dyestock solution, and 4 g of 35 hydroxymethylsulfonic acid monosodium salt dihydrate (Rongalit® C) (20 g/l based on final dyebath solution). The polyester bicomponent fabric was added and the temperature was raised to 115°C at a rate of 1.5°C per minute. Dyeing was continued at 115°C for 45 minutes, after which the

WO 03/016614

PCT/US02/26526

dye bath was cooled at 2°C/min to 70°C, and the fabric was rinsed with warm tap water and then with cold tap water. The dye was oxidized in the fabric, and the fabric was reduction cleared as described in Example 1.

The fabric samples were spectrophotometrically analyzed, and the 5 results are summarized in Table VIII.

TABLE VIII

Example	pH	Initial f(k)	After Five Washes	
			f(k) retained (%)	ΔE
A	5.0	210	90	0.8
	5.5	227	96	0.4
	5.6	237	95	0.3
	5.7	292	97	0.2
	5.8	276	99	0.3
	5.9	262	96	0.6
	6.0	242	96	0.7
	6.5	230	86	1.8
	7.0	197	89	2.1
	5.0	201	92	0.8
B	5.5	223	91	0.4
	5.6	232	97	0.3
	5.7	277	99	0.2
	5.8	274	100	0.3
	5.9	255	94	0.9
	6.0	229	93	0.9
	6.5	218	95	2.5
	7.0	177	63	2.9
	5.0	294	59	1.2
	5.5	215	92	0.8
C	5.6	222	98	0.5
	5.7	238	97	0.3
	5.8	231	96	0.4
	5.9	225	96	1.2
	6.0	220	93	1.5
	6.5	212	88	3.0
	7.0	163	63	3.0
	5.0	182	88	1.8
	5.5	209	89	1.4
	5.6	221	91	1.0
D	5.7	233	95	0.4
	5.8	228	98	0.4
	5.9	222	94	1.8
	6.0	216	92	2.0
	6.5	212	84	3.1
	7.0	156	58	3.6

10 As can be seen from the data in Table VIII, all pH values and acids used were satisfactory in the operation of the process of this invention. The

WO 03/016614

PCT/US02/26526

best results were obtained when the pH was about 5.2-6.5 and especially about 5.5-6.0. The f(k) values obtained in this Example were lower than those in Example 1 because the dyeing temperature was lower here.

Similar results were obtained with C.I. Vat Orange 15. For each of 5 the dyes, acetic, formic, lactic, and citric acids gave similar results. Formic acid and citric acid are preferred because they gave better depth of shade and washfastness than the others.

CLAIM(S)What is claimed is :

- 5 1. A process for dyeing a fiber comprising a synthetic polymer selected from the group consisting of segmented polyurethanes, segmented polyurethaneureas, segmented polyetheresters, polyesters, polyamides, and poly(meta-phenylene isophthalamide), comprising the steps of:
 - 10 (a) preparing a vat acid dye by:
 - (i) reducing a vat dye with a first reducing agent in water in presence of a surfactant at an alkaline pH; and
 - (ii) lowering the pH by the addition of a carboxylic acid;
 - (b) forming a dyebath by combining:
 - (i) said vat acid dye;
 - (ii) an aqueous solution of a carboxylic acid having a pH of about 5.2-6.5; and
 - (iii) a second reducing agent in an amount sufficient to maintain said dye in a reduced state, wherein said second reducing agent comprises at least about 20 mole%, based on the total of said second reducing agent, of a compound selected from the group consisting of α -hydroxyalkyl-sulfinic acids having 1-6 carbon atoms, water soluble salts thereof, 1,2,4-trithiolane and mixtures thereof;
 - (c) contacting said fiber with said dyebath and heating to at least about 95°C for a time sufficient to dye the fiber; and
 - (d) oxidizing the dye in the fiber.
- 20 2. The process of claim 1 wherein the first reducing agent is selected from the group consisting of sodium dithionite, water-soluble salts of hydroxymethylsulfinic acid, and mixtures thereof and wherein said pH in step (b) is about 5.5-6.0.
- 25 3. The process of claim 1 wherein the first reducing agent comprises sodium dithionite and the second reducing agent comprises less than about 85 mole%, based on the total of said second reducing agent, of at least one water-soluble salt of an α -hydroxyalkylsulfinic acid.
- 30 4. The process of claim 1 wherein the fiber is a segmented polyurethane, segmented polyurethaneurea, segmented polyetherester, polyester, polyamide, or poly(meta-phenylene isophthalamide).
- 35 5. The process of claim 1 wherein the fiber is a segmented polyurethane, segmented polyurethaneurea, segmented polyetherester, polyester, polyamide, or poly(meta-phenylene isophthalamide).

WO 03/016614

PCT/US02/26526

4. The process of claim 1 wherein the carboxylic acid utilized in step (b)(ii) is selected from the group consisting of citric acid, formic acid and mixtures thereof, and the second reducing agent comprises the sodium 5 salt of hydroxymethylsulfinic acid:

5. The process of claim 1 wherein the carboxylic acid utilized in step (a)(ii) is selected from the group consisting of carboxylic acids having 12-22 carbon atoms and mixtures thereof so that the vat acid dye is in a solid 10 mixture, and the carboxylic acid utilized in step (b)(ii) is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, citric acid, lactic acid, and mixtures thereof.

6. The process of claim 1 wherein step (d) is carried out by adding 15 sufficient oxidant to the dyebath to oxidize both the dye in the fiber and any unutilized reducing agent in the dyebath.

7. The process of claim 1 wherein a further step of reduction clearing the synthetic fiber by cooling the dyebath to no higher than about 95°C 20 and adding sufficient base to raise the pH to at least about 10 [step (c)(i)], is carried out between steps (c) and (d).

8. The process of claim 7 wherein the synthetic fiber is blended with a 25 cellulosic fiber, and a further step, of adding an alkaline vat dye and adjusting the dyebath temperature to at least about 60°C so that the cellulosic fiber is dyed, is carried out between steps (c)(i) and (d).

9. The process of claim 8 wherein the cellulosic fiber is cotton, the first 30 reducing agent comprises sodium dithionite, the second reducing agent comprises less than about 85 mole%, based on the total second reducing agent, of at least one water soluble salt of an α -hydroxysulfinic acid, and the carboxylic acid utilized in step (b)(ii) is selected from the group consisting of acetic acid, citric acid, lactic acid, formic acid, and mixtures thereof.

35 10. A process for dyeing a fiber comprising a synthetic polymer selected from the group consisting of segmented polyurethanes,

WO 03/016614

PCT/US02/26526

segmented polyurethaneureas, and segmented polyetheresters,
comprising the steps of:

5 (a) preparing a vat acid dye by:
(i) reducing a vat dye with a first reducing agent in water
in presence of a surfactant at an alkaline pH; and
(ii) lowering the pH by the addition of a carboxylic acid;

10 (b) forming a dyebath by combining:
(i) said vat acid dye;
(ii) an aqueous solution of a carboxylic acid having a pH
of about 4.0-6.9; and
(iii) a second reducing agent in an amount sufficient to
maintain said dye in a reduced state, wherein said second reducing
agent comprises at least about 20 mole%, based on the total of
said second reducing agent, of a compound selected from the
15 group consisting of α -hydroxyalkyl-sulfinic acids having 1-6 carbon
atoms, water soluble salts thereof, 1,2,4-trithiolane and mixtures
thereof;

20 (c) contacting said fiber with said dyebath and heating to at least
about 95°C for a time sufficient to dye the fiber; and
(d) oxidizing the dye in the fiber.

11. The process of claim 10 wherein the polymer is a segmented
polyurethaneurea, the second reducing agent comprises less than about
85 mole%, based on the total of said second reducing agent, of at least
25 one water-soluble salt of an α -hydroxyalkylsulfinic acid, and the dyebath
has a pH of about 5.2-6.5.

12. A solid mixture comprising at least one vat acid dye, at least one
carboxylic acid comprising 12-22 carbon atoms, at least one reducing
30 agent selected from the group consisting of sodium dithionite, α -
hydroxyalkylsulfinic acids comprising 1-6 carbon atoms, water-soluble
salts of such acids, sodium dithionite, 1,2,4-trithiolane, and mixtures
thereof, and at least one surfactant.

35 13. The mixture of claim 12 wherein the carboxylic acid comprises 16-
20 carbon atoms, and the surfactant is anionic.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 February 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/016614 A3(51) International Patent Classification⁵: D06P 1/22,
3/24, 3/52, C09B 67/00Richards Road, Otley West, Yorkshire LS21 2A2 (GB).
MARPELL, David, J., Hillside Cottage, Broadwell,
Aberdeenshire (GB).

(21) International Application Number: PCT/US02/26526

(74) Agent: FURR, Robert, B., Jr.; E. L. DU PONT DE
NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records
Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(22) International Filing Date: 21 August 2002 (21.08.2002)

(81) Designated States (national): CN, JP.

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Publication Language: English

Published:
with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments(30) Priority Data:
60/313,794 21 August 2001 (21.08.2001) US(88) Date of publication of the international search report:
24 December 2003
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(71) Applicant: E. L. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington,
DE 19898 (US).(72) Inventors: BURKINSHAW, Stephen, M.; Hillside,
Harrowood Road, Collingham, Essex LS22 5BY (GB).
CHEVILL, Samit, N.; 2120 B Haven Road, Wilmington,
DE 19809 (US). HUNT, JR., Michael, O.; 801 11, Merton
Run Parkway, Wilmington, DE 19802 (US). JONES,
Lee, D.; 5 Cricketers Close, Ackworth, Pontefract West,
Yorkshire WF7 7PW (GB). LEWIS, David, M.; 13 St

A3

(54) Title: VAT ACID DYEING OF TEXTILE FIBERS

WO 03/016614 A3
WO (57) Abstract: A process for dyeing certain textile fibers, utilizing vat acid dyeing and specific additional (second) reducing agents such as (-hydroxyalkylsulfonic acids, their salts and 1,2,4-triholane, resulting in excellent depth of shade and washfastness, is provided.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/26526
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06P1/22 D06P3/24 D06P3/52 C09B67/00		
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 C09B		
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.
A	GB 341 408 A (HENRY CHARLES OLPIN; BRITISH CELANESE; GEORGE HOLLAND ELLIS; RALPH CHAR) 5 January 1931 (1931-01-05) page 3, left-hand column, line 1 -right-hand column, line 114 ---	1,10,12
A	MIKHAILENKO P.I. & BUTENKO V.I.: "THE DYEING OF LAVAN AND NITRON WITH VAT DYES BY THE LEUCO-ACID METHOD" TECHNOLOGY OF THE TEXTILE INDUSTRY, no. 4, 1965, pages 100-104, XP008023760 U.S.S.R. the whole document ---	1,10
A	GB 702 040 A (HARDMAN & HOLDEN LTD) 6 January 1954 (1954-01-06) the whole document ---	1,10 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 doubt on novelty 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 publication		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** later document published after the international filing date which is not in conflict with the claimed invention but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
**X* document of particular relevance: the claimed invention 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, and such combination being obvious to a person skilled in the art.		
S document member of the same patent family		
Date of the actual compilation of the International search 27 October 2003	Date of mailing of the international search report 05/11/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5015 Patentsteen 2 NL-2233 RA The Hague Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Blas, V

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/26526
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 694 473 A (BASF AG) 22 July 1953 (1953-07-22) the whole document -----	12
A	US 2 774 647 A (MECCO JERRY M ET AL) 18 December 1956 (1956-12-18) the whole document -----	1,10

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 341408	A 05-01-1931	NONE	
GB 702040	A 06-01-1954	NONE	
GB 694473	A 22-07-1953	NONE	
US 2774647	A 18-12-1956	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

D 0 6 P 3/82

E

(72)発明者 シエプリ, サミット・エヌ

アメリカ合衆国デラウェア州 19809 ウィルミントン・ヘブンロード 2120 - ビー

(72)発明者 ハント,マイケル・オー,ジュニア

アメリカ合衆国デラウェア州 19802 ウィルミントン・イーストマトソンランパークウェイ 80
1

(72)発明者 ジョーンズ, リー・デイ

イギリス・ヨークシャー ダブリュエフ7 7ピーダブリュ・ポントフラクトウエスト・アクワース・クリケタースクローズ5

(72)発明者 ルイス, デイビッド・エム

イギリス・ヨークシャー エルエス21 2エイ2・オトリーウエスト・セントリチャーズロード
13

(72)発明者 マーフエル, デイビッド・ジエイ

イギリス・アバーデーンシャー・ブロードウエル・ヒルサイドコテージ

F ターム(参考) 4H057 AA02 BA09 CA07 CA08 CA11 CA12 CB11 CB13 CB16 CB22

CB59 CC01 CC03 DA01 DA17 DA22 DA31 GA07 HA03 HA19