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

(11) EP 0 980 930 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
26.01.2005 Bulletin 2005/04

(51) Int Cl.[7]: **D06P 1/22**, D06B 3/10, D06B 21/00, D06M 15/19

(21) Numéro de dépôt: **98630046.5**

(22) Date de dépôt: **18.08.1998**

(54) **Procédé de teinture d'une matière textile avec de l'indigo en utilisant de l'indoxyle et installation pour la mise en oeuvre du procédé**

Färbeverfahren für Textilmaterialien mit Indigo unter Benützung des Indoxyls und Vorrichtung zum Ausführen des Färbeverfahrens

Process for dyeing of textile materials with indigo using the indoxyle and installation for carrying out the method

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(43) Date de publication de la demande:
23.02.2000 Bulletin 2000/08

(73) Titulaires:
- **Girbaud, François**
  London SW7 1NL (GB)
- **Bachellerie, Marie-Thérèse**
  London SW7 1NL (GB)

(72) Inventeurs:
- **Girbaud, François**
  London SW7 1NL (GB)
- **Bachellerie, Marie-Thérèse**
  London SW7 1NL (GB)

(74) Mandataire: **Schmitz, Jean-Marie et al**
Dennemeyer & Associates S.A.,
P.O. Box 1502
1015 Luxembourg (LU)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 246 933
CH-A- 614 339
DE-A- 2 544 613
DE-A- 4 007 504
DE-A- 4 223 556
US-A- 2 920 932
US-A- 3 457 022
US-A- 4 118 183
US-A- 4 313 235
US-A- 4 416 124

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 980 930 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de teinture d'une matière textile avec de l'indigo en utilisant de l'indoxyle et une installation pour la mise en oeuvre du procédé.

[0002] Par ce procédé on fabrique un fil textile teinté à l'indigo permettant ensuite de préparer un tissu appelé tissu denim avec lequel on réalise des articles tels que le blue jean, par exemple.

[0003] L'indigo est un des colorants les plus anciens connus et est utilisé depuis des siècles pour teinter les textiles tels que le coton.

[0004] Le brevet EP-B-0 692 042 décrit un procédé de teinture d'une matière textile contenant de la cellulose avec de l'indigo au cours duquel on utilise une solution aqueuse de leuco-indigo préparée par hydrogénation catalytique et on convertit ce dernier en la forme pigmentaire par oxydation à l'air après sa montée sur la matière textile.

[0005] Le brevet US-A-4 283 198 décrit un procédé continu de teinture de fibres cellulosiques avec de l'indigo où on fait passer les fibres au travers d'un train de cuves de trempage contenant un bain de liqueur comprenant du leuco-indigo, de l'hydrosulfite de sodium et de l'hydroxyde de sodium.

[0006] Le brevet US-A-3 457 022 décrit un procédé de teinture de fibres de coton avec de l'indigo où on applique l'indigo à une température entre 65°C et 80°C sur les fils et ensuite on applique de l'indigo à des températures inférieures à 40°C.

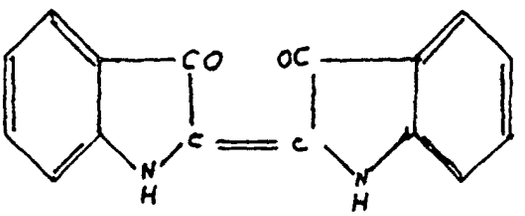
[0007] Le blue-jean teinté à l'indigo présente le désavantage qu'il se décolore au lavage. Durant ces dernières années il a même existé une mode qui consistait à porter des blue-jeans décolorés et l'industrie a développé des procédés et des installations pour suivre cette mode, où on accentuait et favorisait la décoloration du tissu en facilitant la décoloration du fil de chaîne. La manière de mettre en oeuvre la teinture facilitait le délavage et le vieillissement. Mais toute mode est éphémère et ne dure qu'un temps.

[0008] La publication EP-A-0 939 161 décrit un procédé de teinture avec de l'indigo au cours duquel on réalise un tissu denim qui résiste à l'usure et à la décoloration. Par ce procédé l'indigo pénétrera plus profondément dans le fil. Dans les procédés antérieures à cette demande de brevet, le fil comportait une âme centrale blanche et seule la partie extérieure était teintée à l'indigo. Avec le procédé selon la demande de brevet d'invention EP-A-0 939 161 l'âme centrale blanche était beaucoup plus mince.

[0009] Le but de la présente invention est la réalisation d'un tissu denim qui résiste à l'usure et à la décoloration et le fil obtenu est teinté de part en part au point que l'âme centrale blanche est pratiquement inexistante et a même disparu.

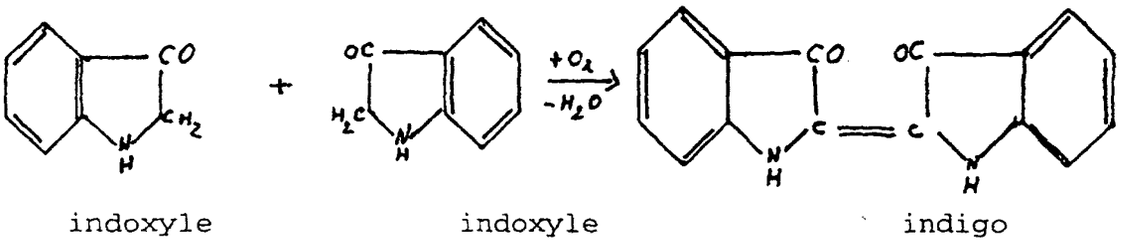
[0010] Par le procédé et l'installation selon la présente invention on obtient la complète pénétration du fil par l'indigo en éliminant complètement ou presque l'âme intérieure blanche et donc le vieillissement du tissu provoqué par sa décoloration due au lavage.

[0011] Jusqu'à présent l'une des raisons pour laquelle l'indigo ne pénétrait pas le fil de part en part était sa grande molécule:



indigo

[0012] Mais il est connu que la synthèse de l'indigo est obtenue par oxydation de deux molécules d'indoxyle selon l'équation:



indoxyle indoxyle indigo

[0013] Il est admis que l'indoxyle réagit selon sa formule tautomère cétonique.

[0014] Par le procédé selon la présente invention, on imprègne le fil à teinter par de l'indoxyle et on procède à l'oxydation in situ de l'indoxyle pour obtenir l'indigo.

[0015] Sans vouloir être lié par une théorie quelconque, il est admis que la molécule d'indoxyle, plus petite que la molécule d'indigo pénétrera plus profondément dans le fil et on obtiendra ainsi la disparition de l'âme blanche, grâce à l'oxydation sur place de l'indoxyle donnant de l'indigo qui se fixera sur le fil sur toute sa profondeur.

[0016] Le procédé de teinture d'une matière textile selon l'invention est décrit dans la revendication 1.

[0017] L'installation pour la mise en oeuvre du procédé de teinture selon l'invention est décrite dans la revendication 8.

[0018] Par le procédé selon l'invention, on modifie les opérations habituellement effectuées pour teindre le fil en bleu indigo, en ajoutant des opérations supplémentaires, tant au niveau des bains qu'au stade de l'oxydation et du mercerisage préalable pour faciliter la capacité d'absorption et d'imprégnation du fil.

[0019] Au cours du processus d'oxydation selon l'invention, on commence par des expositions très rapides à l'air au début du processus dans les premiers bains de teinture et ensuite après chaque bain on augmente progressivement la durée d'exposition de manière à favoriser la pénétration de l'indoxyle dans le fil et à réaliser son oxydation in situ.

[0020] Le fil est ensuite vaporisé à des conditions de température et de pression définies, avant d'être lavé puis mercerisé de nouveau.

[0021] La deuxième phase du procédé consiste à constituer autour du fil maintenant teint, une isolation pour le rendre insensible au lavage, et il est alors prêt à être utilisé. Pour ce faire il faut d'abord rendre le fil neutre par des passages successifs dans des bains acides.

[0022] Le fil est ensuite complètement séché et l'indigo sera définitivement fixé avec les caractéristiques souhaitées. Comme on l'a dit ci-dessus le fil obtenu par les procédés connus dans la technique est constitué par une âme centrale blanche, c.-à-d. non teintée et par une partie externe imprégnée par la teinture d'indigo. Grâce au procédé selon l'invention, l'âme centrale sera teintée de part en part par l'indigo.

[0023] Pour que l'invention soit mieux comprise, référence est faite aux figures accompagnantes dans lesquelles:

la fig. 1 représente une vue schématique de l'installation de prélavage utilisée au cours du procédé selon l'invention.
la fig. 2 représente une vue schématique de l'installation de teinture à l'indoxyle utilisée au cours du procédé selon l'invention.
La fig. 3 représente une vue schématique de l'installation de lavage et de préessuyage utilisée au cours du procédé selon l'invention.
la fig. 4 représente une vue schématique de l'installation d'encollage utilisée au cours du procédé selon l'invention.
la fig. 5 représente une vue schématique de l'installation de séchage et de formation du fil de chaîne selon l'invention.

[0024] En se référant successivement aux figs. 1 à 5 le procédé selon l'invention sera maintenant décrit. Selon ce procédé on met d'abord en oeuvre une étape de prélavage en faisant passer le fil F provenant d'un rouleau de départ sur lequel il est enroulé au travers d'une installation de prélavage 1 constituée par deux ou plusieurs cuves 2 contenant une solution de prélavage 10,15. Le fil est guidé par des rouleaux 3 et 4 dans la première cuve 2 contenant la solution de prélavage puis en sortant de cette solution il passe entre deux rouleaux presseurs 5 pour enlever l'excès de liquide puis, guidé par le rouleau 6, replonge dans la solution de prélavage. A la sortie de ce bain, le fil passe entre deux rouleaux presseurs 7. Ensuite, guidé par les rouleaux de guidage 8 et 9, le fil plonge dans la solution de prélavage 15 se trouvant dans la deuxième cuve 2. Le fil se déplacera dans la deuxième cuve selon un parcours identique à celui de la première cuve en passant successivement entre les deux rouleaux presseurs 12, en-dessous du rouleau de guidage 11 puis entre les rouleaux presseurs 13.

[0025] La solution de prélavage contient un produit imbibant tel que le FIMBIL AS (marque déposée) (produit par la société Bozzetto) (désignation commerciale) qui est un dérivé d'ester phosphorique d'alcool gras. Il est utilisé dans la

solution aqueuse en une concentration de 5 à 8 gr/litre. Ce bain de prélavage est utilisé pour imprégner le fil afin de favoriser la pénétration ultérieure de l'indoxyle.

[0026] Après cette étape de prélavage on passe à la teinture proprement dite du fil au moyen de l'installation de teinture 30 représentée dans la figure 2.

[0027] L'installation de teinture 30 est constituée par une série de 8 cuves 35 contenant une solution d'indoxyle. Le fil F provenant de l'installation de prélavage est guidé par le rouleau de guidage 31 dans la solution de teinture se trouvant dans la première cuve 35, tourne autour du rouleau 32 et sort du bain pour passer entre les premiers rouleaux presseurs 34 de la première cuve 35, passe autour rouleau 33 et retourne dans le solution de teinture de la première cuve, passe autour du deuxième rouleau 32 de la première cuve pour ensuite sortir du bain, passe entre le deuxième jeu de rouleaux presseurs 34 de la première cuve. Ensuite le fil passe autour du rouleau 36. Sur le trajet entre le deuxième jeu de rouleaux presseurs 34 et le rouleau 36, le fil imprégné est oxydé et il se forme de l'indigo qui teinte le fil. Après avoir tourné autour du rouleau 36, le fil passera dans la solution de teinture de la deuxième cuve où il subit le même parcours que dans la première cuve aux moyens des rouleaux 31, 32 et 34 de cette deuxième cuve. A la sortie de la deuxième cuve le fil tournera non plus autour d'un rouleau 36, comme à la sortie de la première cuve, mais autour de deux rouleaux 36 et un rouleau 37 de sorte que le parcours à l'air, à la sortie de la deuxième cuve sera deux fois plus long qu'à la sortie de la première cuve et l'oxydation sera donc deux fois plus importante. Après avoir tourné autour des rouleaux 36 et 37 le fil pénétrera dans la troisième cuve et ainsi de suite jusqu'à la huitième cuve et à la sortie de chaque cuve le fil tournera autour de rouleaux 36. Il convient de remarquer comme il est montré dans la fig. 2 que entre la troisième et la quatrième cuve, il y a trois rouleaux 36, entre la quatrième et la cinquième cuve il y a quatre rouleaux 36 et ainsi de suite jusqu'à la sortie de la huitième cuve où il y aura 8 rouleaux 36. Il en résulte que le temps d'exposition à l'air est augmenté progressivement en passant de la première cuve à la huitième, de telle sorte que si on donne la valeur x à l'oxydation entre la première cuve et la deuxième, on aura successivement:

Entre les 1° et 2° cuves la valeur d'oxydation = x
Entre les 2° et 3° cuves la valeur d'oxydation = 2x
Entre les 3° et 4° cuves la valeur d'oxydation = 3x
Entre les 4° et 5° cuves la valeur d'oxydation = 4x
Entre les 5° et 6° cuves la valeur d'oxydation = 5x
Entre les 6° et 7° cuves la valeur d'oxydation = 6x
Entre les 7° et 8° cuves la valeur d'oxydation = 7x
Après la 8° cuve valeur d'oxydation = 8x

[0028] Les bains de teinture contiennent une solution aqueuse d'indoxyle contenant 6 à 8% en poids d'indoxyle pur.

[0029] Les fils passent au travers des bains à une vitesse de 20 à 60 m/minute selon le type et la qualité du fil.

[0030] Comme l'indoxyle réagit aisément avec l'oxygène de l'air, il faut assurer la stabilité des bains d'indoxyle dans les cuves 35 avant que la solution ne soit appliquée sur le fil. Ceci est obtenu en introduisant dans le bain un mélange réducteur d'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH). A l'interface entre le bain et l'air atmosphérique le bain réducteur réagit avec l'oxygène selon l'équation.

$$Na_2S_2O_4 + 2NaOH + ½O_2 \rightarrow H_2O + 2\,Na_2\,SO_3$$

[0031] En cas de nécessité, si le temps d'oxydation à l'air libre est trop long, on peut appliquer une circulation d'air forcé au moyen de systèmes de ventilation.

[0032] L'exemple représenté dans la figure 2 comporte 8 cuves mais il va de soi que l'opération peut être répétée 2, 3 ou davantage de fois en utilisant deux, trois ou davantage de jeux de 8 cuves pour ainsi obtenir une pénétration de plus en plus importante de l'indoxyle dans le fil.

[0033] Grâce à ce procédé de teinture on obtient une coloration indigo intense et foncée du fil.

[0034] Lorsque le fil a été teint, on procède au lavage et au préessuyage de celui-ci au moyen de l'installation 40 décrite dans la fig. 3. On fait passer le fil successivement dans les cuves 41 à 45 en le guidant au moyen des rouleaux 46, 47 et 48. La cuve 41 contient de l'eau et dans les cuves 42, 43 et 44, on introduit de l'acide acétique (CH_3-COOH) à 50% de telle façon que la cuve 42 contienne une proportion de 20 cc/l, la cuve 43 contienne 10 cc/l et la cuve 44 contienne 5 cc/l. La cuve 45 contient de nouveau de l'eau, le pH final étant entre 6 et 7 de préférence 6,7.

[0035] A la sortie de la cuve 45, on procède au préessuyage du fil en le faisant passer autour des rouleaux 50 comme on peut le voir dans la figure 3.

[0036] Après le lavage et le préssuyage du fil on procède à l'encollage de la teinture d'indigo sur le fil pour augmenter la résistance au lavage et au frottement des tissus qui seront ultérieurement préparés, en faisant passer le fil au travers de l'installation d'encollage 60 décrite dans la figure 4. Le fil passe dans une cuve 62 contenant un mélange de résines

63 et est guidé au travers de la cuve au moyen des rouleaux de guidage 64 et des rouleaux presseurs 61.

[0037] La composition du mélange de résines est comme suit:

10 à 50 g/l de sels quaternaires de polyalkylamine
10 à 50 g/l de résine fluorocarbonique
10 à 200 g/l de résine acrylique
1 à 20 g/l de polysiloxane autocatalysé
10 à 200 g/l de résine polyurétanique

[0038] Au cours de cet encollage il se forme un film transparent sur les fibres du fil qui fixe l'indigo sur le fil et augmente ainsi sa résistance au lavage.

[0039] Après cette étape d'encollage on procède au séchage du fil au moyen de l'installation 70 représentée dans la figure 5 en faisant passer, les fils autour des rouleaux 71. Ce séchage se fait à une température entre 150-180°C.

[0040] Par la suite le fil de chaîne est enroulé autour du rouleau 72.

[0041] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avec divers types de fils, par exemple du coton, du coton et de nylon, de coton et de polyester etc...

[0042] Le procédé et l'installation pour la mise en oeuvre du procédé sont des modes de réalisation préférés et il doit être compris que des modifications peuvent être faites et il est entendu que ces modifications sont également couvertes dans les limites des revendications suivantes.

Revendications

1. Procédé de teinture d'une matière textile avec de l'indigo **caractérisé en ce qu'**il comprend les étapes de:

a. prélaver un fil F en le faisant passer au travers d'une installation de prélavage (1) constituée par deux ou plusieurs cuves (2) contenant une solution de prélavage (10,15);
b. teinter ensuite le fil en le faisant passer au travers d'une installation de teinture (30) constituée par une série de huit cuves (35) contenant chacune une solution d'indoxyle, et lors du passage d'une cuve (35) à l'autre, le fil subit une oxydation par exposition à l'air transformant l'indoxyle en indigo lequel teinte alors le fil par imprégnation, l'oxydation par exposition à l'air étant réalisée de telle façon que, en passant successivement de la première cuve (35) à la huitième, si on donne la valeur x à l'oxydation entre la première cuve (35) et la deuxième, on aura successivement:

Entre les 1° et 2° cuves la valeur d'oxydation = x
Entre les 2° et 3° cuves la valeur d'oxydation = 2x
Entre les 3° et 4° cuves la valeur d'oxydation = 3x
Entre les 4° et 5° cuves la valeur d'oxydation = 4x
Entre les 5° et 6° cuves la valeur d'oxydation = 5x
Entre les 6° et 7° cuves la valeur d'oxydation = 6x
Entre les 7° et 8° cuves la valeur d'oxydation = 7x
Après la 8° cuve valeur d'oxydation = 8x;

c. laver et préessuyer le fil en le faisant passer au travers d'une installation de lavage et de préessuyage (40) comprenant une série de cuves (41, 42, 43, 44 et 45), la première cuve (41) contenant de l'eau, les cuves (42, 43 et 44) contenant de l'acide acétique et la cuve (45) contenant de l'eau de telle sorte que le pH dans la dernière cuve, sera entre 6 et 7, et à la sortie de la cuve (45), on préessuie le fil en le faisant passer entre les rouleaux (50) ;
d. encoller la teinture d'indigo sur le fil en le faisant passer au travers d'une installation d'encollage (60) comprenant une cuve (62) contenant un mélange de résines pour former un film transparent sur les fibres du fil;
e. sécher le fil en le faisant passer au travers d'une installation de séchage (70) constituée par des rouleaux (71);
f. recueillir le fil de chaîne en l'enroulant sur le tambour (72).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on utilise au cours de l'étape a) une solution de prélavage contenant un dérivé d'ester phosphorique d'alcool gras, tel que le FIMBIL AS (marque déposée).

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain de teinture dans les cuves (35) comprend une

solution aqueuse de 6 à 8% en poids d'indoxyle pur.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** dans l'étape c) la solution d'acide acétique dans la cuve (42) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (42) en une quantité de 20 cc/l, la solution d'acide acétique dans la cuve (43) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (43) en une quantité de 10 cc/l et la solution d'acide acétique dans la cuve (44) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (44) en une quantité de 5 cc/l.

5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange de résines au cours de l'étape d) comprend un mélange de

10 à 50 g/l de sels quaternaires de polyalkylamine
10 à 50 g/l de résine fluorocarbonique
10 à 200 g/l de résine acrylique
1 à 20 g/l de polysiloxane autocatalysé
10 à 200 g/l de résine polyurétanique

6. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'étape b) peut être répétée plusieurs fois en utilisant 16, 24 cuves de teinture (35) au lieu de huit.

7. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les fils passent au travers des bains de teinture à une vitesse de 20 à 60 m/minute.

8. Installation pour la mise en oeuvre du procédé de teinture selon les revendications 1-5 **caractérisée en ce qu'**elle comprend:

a) une installation de prélavage (1);
b) une installation de teinture (30);
c) une installation de lavage et de préessuyage (40);
d) une installation d'encollage (60);
e) une installation de séchage (70).

9. Installation selon la revendication 8 **caractérisé en ce que** l'installation de prélavage comprend:

deux ou plusieurs cuves (2) contenant une solution de prélavage (10,15), un rouleau de guidage (3) pour amener le fil dans la solution de prélavage (10), un rouleau de guidage (4) pour diriger le fil entre deux rouleaux presseurs (5) lesquels guident le fil vers un rouleau de guidage (6), deux rouleaux presseurs (7) pour essuyer l'excès de liquide, un rouleau de guidage (8) dirigeant le fil dans le liquide de lavage (15) dans la deuxième cuve (2), un rouleau de guidage (9) dirigeant le fil vers deux rouleaux presseurs (12), un rouleau de guidage (11) amenant le fil de nouveau dans la solution de prélavage (15) et deux rouleaux presseurs (13) essuyant le fil à la sortie de la deuxième cuve (2).

10. Installation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'installation de teinture (30) comprend une série de 8 cuves (35) contenant un bain d'indoxyle, une série de rouleaux (31,32,33,34,36 et 37) associés à chaque cuve, les rouleaux (36) étant disposés entre chaque cuve (35) de telle façon qu'il y a un rouleau (36) entre la première et la deuxième cuves (35), deux rouleaux (36) entre la deuxième et la troisième cuves, trois rouleaux (36) entre la troisième et la quatrième cuves (35) et ainsi de suite jusqu'à la huitième cuve (35) et après celle-ci il y a également huit rouleaux (36), cette disposition des rouleaux (36) permettant ainsi d'augmenter progressivement la durée d'exposition du fil à l'air libre pour ainsi oxyder ce fil de telle façon que si on donne la valeur x à l'oxydation entre la première cuve (35) et la deuxième, on aura successivement:

Entre les 1° et 2° cuves la valeur d'oxydation = x
Entre les 2° et 3° cuves la valeur d'oxydation = 2x
Entre les 3° et 4° cuves la valeur d'oxydation = 3x
Entre les 4° et 5° cuves la valeur d'oxydation = 4x
Entre les 5° et 6° cuves la valeur d'oxydation = 5x
Entre les 6° et 7° cuves la valeur d'oxydation = 6x
Entre les 7° et 8° cuves la valeur d'oxydation = 7x

Après la 8° cuve valeur d'oxydation = 8x.

11. Installation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'installation de lavage et de préessuyage (40) comprend une série de cuves (41,42,43,44 et 45) et des rouleaux (46,47 et 48) associés à chaque cuve, la première cuve (41) contenant de l'eau, les cuves (42,43 et 44) contenant de l'acide acétique et la cuve (45) contenant de l'eau de telle sorte que le pH dans la dernière cuve sera entre 6 et 7, et à la sortie de la cuve (45) se trouve une série de rouleaux (50) pour sécher le fil.

12. Installation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'installation d'encollage (60) comprend une cuve (62) contentant un mélange de résines.

13. Installation selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**on utilise au cours de l'étape a) une solution de prélavage contenant un dérivé d'ester phosphorique d'alcool gras, tel que le FIMBIL AS (marque déposée).

14. Installation selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le bain de teinture dans les cuves (35) comprend une solution aqueuse d'indoxyle contenant 6 à 8% en poids d'indoxyle pur.

15. Installation selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** dans l'étape c) la solution d'acide acétique dans la cuve (42) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (42) en une quantité de 20 cc/l, la solution d'acide acétique dans la cuve (43) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (43) en une quantité de 10 cc/l et la solution d'acide acétique dans la cuve (44) est obtenue en ajoutant de l'acide acétique 50% dans la cuve (44) en une quantité de 5 cc/l.

16. Installation selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le mélange de résines au cours de l'étape d) comprend un mélange de

10 à 50 g/l de sels quaternaires de polyalkylamine
10 à 50 g/l de résine fluorocarbonique
10 à 200 g/l de résine acrylique
1 à 20 g/l de polysiloxane autocatalysé
10 à 200 g/l de résine polyurétanique

17. Installation selon la revendication 8 **caractérisé en ce que** l'étape b) peut être répété plusieurs fois en utilisant 16, 24 cuves de teinture (35) au lieu de huit.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben eines Textilmaterials mit Indigo, **dadurch gekennzeichnet, dass** es folgende Schritte umfasst:

a. Vorwaschen eines Fadens F, indem er durch eine Vorwaschanlage (1) geführt wird, die aus zwei oder mehreren Wannen (2) besteht, die eine Vorwaschlösung (10, 15) enthalten;

b. anschließendes Färben des Fadens, indem er durch eine Färbeanlage (30) geführt wird, die aus einer Serie von acht Wannen (35) besteht, die jeweils eine Indoxyllösung enthalten, und indem der Faden, während er von einer Wanne (35) zur anderen passiert, eine Oxidation durch Luftexposition durchmacht, die das Indoxyl in Indigo umwandelt, das dann den Faden durch Imprägnieren färbt, wobei die Oxidation durch Luftexposition so ausgeführt wird, dass beim aufeinander folgenden Passieren von der ersten Wanne (35) bis zur achten, wenn man für die Oxidation zwischen der ersten Wanne (35) und der zweiten den wert x nimmt, man nacheinander folgende Werte erhält:

Oxidationswert zwischen der 1. und 2. Wanne = x
Oxidationswert zwischen der 2. und 3. Wanne = 2x
Oxidationswert zwischen der 3. und 4. Wanne = 3x
Oxidationswert zwischen der 4. und 5. Wanne = 4x
Oxidationswert zwischen der 5. und 6. Wanne = 5x
Oxidationswert zwischen der 6. und 7. Wanne = 6x

Oxidationswert zwischen der 7. und 8. Wanne = 7x
Oxidationswert nach der 8. Wanne = 8x;

c. Waschen und Vortrocknen des Fadens, indem er durch eine Wasch- und Vortrocknungsanlage (40) geführt wird, die eine Serie von Wannen (41, 42, 43, 344 und 45) umfasst, wobei die erste Wanne (41) Wasser enthält, die Wannen (42, 43 und 44) Essigsäure enthalten, und die Wanne (45) Wasser enthält, so dass der pH in der letzten Wanne zwischen 6 und 7 liegt, und man beim Verlassen der Wanne (45) den Faden vortrocknet, indem er zwischen Rollen (50) durchgeführt wird;

d. Überziehen des Fadens mit dem Indigofarbstoff, indem er durch eine Überziehanlage (60) geführt wird, die eine Wanne (62) umfasst, die ein Harzgemisch enthält, um einen transparenten Film auf den Fasern des Fadens zu bilden;

e. Trocknen des Fadens, indem er durch eine Trocknungsanlage (70) geführt wird, die durch Rollen (71) gebildet ist;

f. Aufsammeln des Kettfadens, indem er auf die Trommel (72) aufgerollt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf von Schritt a) eine Vorwaschlösung verwendet wird, die ein Derivat eines Fettalkohol-Phosphorsäureesters wie z.B. FIMBIL AS (eingetragenes Warenzeichen) enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Färbebad in den Wannen (35) eine wässrige Lösung aus 6 bis 8 Gew.-% reinem Indoxyl umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Schritt c) die Essigsäurelösung in der Wanne (42) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 20 cc/l in die Wanne (42) gibt, die Essigsäurelösung in der Wanne (43) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 10 cc/l in die Wanne (43) gibt, und die Essigsäurelösung in der Wanne (44) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 5 cc/l in die Wanne (44) gibt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Harzgemisch im Verlauf von Schritt d) folgendes Gemisch umfasst:

10 bis 50 g/l quartäre Polyalkylaminsalze
10 bis 50 g/l Fluorkohlenstoffharz
10 bis 200 g/l Acrylharz
1 bis 20 g/l autokatalysiertes Polysiloxan
10 bis 200 g/l Polyurethanharz

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt b) unter Verwendung von 16, 25 Färbewannen (35) an Stelle von acht mehrmals wiederholt werden kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fäden die Färbebäder mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 60 m/Minute passieren.

8. Anlage zur Ausführung des Färbeverfahrens nach den Ansprüchen 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Folgendes umfasst:

a) eine Vorwaschanlage (1);
b) eine Färbeanlage (30);
c) eine Wasch- und Vortrocknungsanlage (40);
d) eine Überziehanlage (60);
e) eine Trocknungsanlage (70);

9. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vorwaschanlage Folgendes umfasst:

zwei oder mehr Wannen (2), die eine Vorwaschlösung (10,15) enthalten, eine Lenkrolle (3), um den Faden in

die vorwaschlösung (10) zu führen, eine Lenkrolle (4), um den Faden zwischen zwei Druckrollen (5) hindurch zu lenken, die den Faden zu einer Lenkrolle (6) leiten, zwei Druckrollen (7), um überschüssige Flüssigkeit abzuwischen, eine Lenkrolle (8), die den Faden in die Waschflüssigkeit (15) in der zweiten Wanne (2) leitet, eine Lenkrolle (9), die den Faden zu zwei Druckrollen (12) leitet, eine Lenkrolle (11), die den Faden erneut in die Vorwaschlösung (15) führt, und zwei Druckrollen (13), die den Faden beim Verlassen der zweiten Wanne (2) abwischen.

10. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Färbeanlage (30) eine Serie von 8 Wannen (35), die eine Indoxylbad enthalten, eine mit jeder Wanne verbundene Serie von Rollen (31, 32, 33, 34, 36 und 37), wobei die Rollen (36) zwischen jeder Wanne (35) so angeordnet sind, dass sich zwischen der ersten und der zweiten Wanne (35) eine Rolle (36) befindet, zwei Rollen (36) zwischen der zweiten und der dritten Wanne, drei Rollen (36) zwischen der dritten und der vierten Wanne (35) und so weiter bis zur achten Wanne (35) und danach ebenfalls acht Rollen (36) umfasst, wobei diese Anordnung der Rollen (36) es ermöglicht, die Dauer der Luftexposition des Fadens allmählich zu erhöhen, um so den Faden in einer Weise zu oxidieren, dass, wenn man für die Oxidation zwischen der ersten Wanne (35) und der zweiten den Wert x nimmt, man nacheinander folgende Werte erhält:

Oxidationswert zwischen der 1. und 2. Wanne = x
Oxidationswert zwischen der 2. und 3. Wanne = 2x
Oxidationswert zwischen der 3. und 4. Wanne = 3x
Oxidationswert zwischen der 4. und 5. Wanne = 4x
Oxidationswert zwischen der 5. und 6. Wanne = 5x
Oxidationswert zwischen der 6. und 7. Wanne = 6x
Oxidationswert zwischen der 7. und 8. Wanne = 7x
Oxidationswert nach der 8. Wanne = 8x;

11. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wasch- und Vortrocknungsanlage (40) eine Serie von Wannen (41, 42, 43, 44 und 45) und mit jeder Wanne verbundene Rollen (46, 47 und 48) umfasst, wobei die erste Wanne (41) Wasser enthält, die Wannen (42, 43 und 44) Essigsäure enthalten, und die Wanne (45) Wasser enthält, so dass der pH in der letzten Wanne zwischen 6 und 7 liegt, und am Ausgang der Wanne (45) sich eine Serie von Rollen (50) zum Trocknen des Fadens befindet.

12. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Überziehanlage (60) eine Wanne (62) umfasst, die ein Harzgemisch enthält.

13. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man im Verlauf von Schritt a) eine vorwaschlösung verwendet, die ein Derivat eines Fettalkohol-Phosphorsäureesters wie z.B. FIMBIL AS (eingetragenes Warenzeichen) enthält.

14. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Färbebad in den Wannen (35) eine wässrige Indoxyllösung umfasst, die 6 bis 8 Gew.-% reines Indoxyl enthält.

15. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Schritt c) die Essigsäurelösung in der Wanne (42) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 20 cc/l in die Wanne (42) gibt, die Essigsäurelösung in der Wanne (43) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 10 cc/l in die Wanne (43) gibt, und die Essigsäurelösung in der Wanne (44) erhalten wird, indem man 50 %ige Essigsäure in einer Menge von 5 cc/l in die Wanne (44) gibt.

16. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Harzgemisch im verlauf von Schritt d) folgendes Gemisch umfasst:

10 bis 50 g/l quartäre Polyalkylaminsalze
10 bis 50 g/l Fluorkohlenstoffharz
10 bis 200 g/l Acrylharz
1 bis 20 g/l autokatalysiertes Polysiloxan
10 bis 200 g/l Polyurethanharz

17. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt b) unter Verwendung von 16, 24 Färbewannen

(35) an Stelle von acht mehrmals wiederholt werden kann.

Claims

1. A process for dyeing a textile fabric with indigo, **characterized in that** it comprises the following stages:

   a. pre-washing a thread F by passing it through a pre-wash system (1) composed of two or more vats (2) containing a pre-wash solution (10,15);
   b. subsequent dyeing of the thread by passing it through a dyeing system (30) composed of a series of eight vats (35), each one containing an indoxyl solution, and during the passage from one vat (35) to another, the thread undergoes oxidation by exposure to air, converting the indoxyl to indigo, which then dyes the thread by impregnation, the oxidation by exposure to air being performed in such a way that, during the passage from the first vat (35) to the eighth vat in succession, if a value x is given to the oxidation between the first vat (35) and the second, the following values will be obtained successively:

      oxidation value between 1st and 2nd vats = x
      oxidation value between 2nd and 3rd vats = 2x
      oxidation value between 3rd and 4th vats = 3x
      oxidation value between 4th and 5th vats = 4x
      oxidation value between 5th and 6th vats = 5x
      oxidation value between 6th and 7th vats = 6x
      oxidation value between 7th and 8th vats = 7x
      oxidation value after 8th vat = 8x;

   c. washing and pre-drying the thread by passing it through a washing and pre-drying system (40) comprising a series of vats (41, 42, 43, 44 and 45), the first vat (41) containing water, vats (42, 43 and 44) containing acetic acid and vat (45) containing water, so that the pH in the last vat is between 6 and 7, and, at the exit from vat (45), the thread is pre-dried by passing it between rollers (50);
   d. sizing the indigo dye onto the thread by passing it through a sizing system (60) comprising a vat (62) containing a blend of resins in order to form a transparent film on the thread fibres;
   e. drying the thread by passing it through a drying system (70) composed of rollers (71);
   f. collecting the warp thread by winding it onto the spool (72).

2. A process according to claim 1, **characterized in that** during stage a), a pre-wash solution containing a fatty alcohol phosphoric acid ester derivative, such as FIMBIL AS (registered trademark), is employed.

3. A process according to claim 1, **characterized in that** the dye liquor in the vats (35) is comprised of an aqueous solution of 6 to 8% by weight of pure indoxyl.

4. A process according to claim 1, **characterized in that** in stage c) , the acetic acid solution in vat (42) is obtained by adding 20 cc/l of 50% acetic to vat (42), the acetic acid solution in vat (43) is obtained by adding 10 cc/l of 50% acetic acid to vat (43) and the acetic acid solution in vat (44) is obtained by adding 5 cc/l of 50% acetic acid to vat (44).

5. A process according to claim 1, **characterized in that** the resin blend during stage d) comprises a mixture of

   10 to 50 g/l polyalkylamine quaternary salts
   10 to 50 g/l fluorocarbon resin
   10 to 200 g/l acrylic resin
   1 to 20 g/l autocatalysed polysiloxane
   10 to 200 g/l polyurethane resin

6. A process according to claim 1, **characterized in that** stage b) may be repeated several times by using 16, 24 dye vats (35) instead of eight.

7. A process according to claim 1, **characterized in that** the threads pass through the dye liquors at a speed of 20 to 60 m/minute.

8. A system for exploiting the dyeing process according to claims 1 to 5, **characterized in that** it comprises:

a) a pre-wash system (1);
b) a dyeing system (30);
c) a washing and pre-drying system (40);
d) a sizing system (60);
e) a drying system (70).

9. A system according to claim 8, **characterized in that** the pre-wash system comprises:

two or several vats (2) containing a pre-wash solution (10,15), a guide roller (3) to guide the thread into the pre-wash solution (10), a guide roller (4) to guide the thread between two squeeze rollers (5) which guide the thread to a guide roller (6), two squeeze rollers (7) to extract the excess liquid, a guide roller (8) guiding the thread into the wash liquid (15) in the second vat (2), a guide roller (9) guiding the thread to two squeeze rollers (12), a guide roller (11) leading the thread again into the pre-wash solution (15) and two squeeze rollers (13) which dry the thread on its exit from the second vat (2).

10. A system according to claim 8, **characterized in that** the dyeing system (30) comprises a series of 8 vats (35) containing an indoxyl bath, a series of rollers (31, 32, 33, 34, 36 and 37) associated with each vat, the rollers (36) being arranged between each vat in such a way that there is a roller (36) between the first and second vats (35), two rollers (36) between the second and third vats, three rollers (36) between the third and fourth vats (35) and so forth until the eighth vat (35) and after this vat there are also eight rollers (36), enabling thus the exposure period of the thread in the open air to be progressively increased so that this thread is oxidized in such a way that if a value x is given to oxidation between the first vat (35) and the second vat, the following values will be obtained successively:

oxidation value between 1st and 2nd vats = x
oxidation value between 2nd and 3rd vats = 2x
oxidation value between 3rd and 4th vats = 3x
oxidation value between 4th and 5th vats = 4x
oxidation value between 5th and 6th vats = 5x
oxidation value between 6th and 7th vats = 6x
oxidation value between 7th and 8th vats = 7x
oxidation value after 8th vat = 8x

11. A system according to claim 8, **characterized in that** the washing and pre-drying system (40) comprises a series of vats (41, 42, 43, 44 and 45) and rollers (46, 47 and 48) associated with each vat, the first vat (41) containing water, vats (42, 43 and 44) containing acetic acid and vat (45) containing water so that the pH in the last vat is between 6 and 7, and at the exit from the vat (45) there is a series of rollers (50) to dry the thread.

12. A system according to claim 8, **characterized in that** the sizing system (60) comprises a vat (62) containing a blend of resins.

13. A system according to claim 8, **characterized in that** during stage a), a pre-wash solution is used containing a fatty alcohol phosphoric acid ester derivative, such as FIMBIL AS (registered trademark).

14. A system according to claim 8, **characterized in that** the dye liquor in the vats (35) comprises an aqueous solution of indoxyl containing 6 to 8% by weight of pure indoxyl.

15. A system according to claim 8, **characterized in that** during stage c), the acetic acid solution in vat (42) is obtained by adding 20 cc/l of 50% acetic acid to vat (42), the acetic acid solution in vat (43) is obtained by adding 10 cc/l of 50% acetic acid to vat (43) and the acetic acid solution in vat (44) is obtained by adding 5 cc/l of 50% acetic acid to vat (44).

16. A system according to claim 8, **characterized in that** the resin blend during stage d) comprises a mixture of

10 to 50 g/l polyalkylamine quaternary salts
10 to 50 g/l fluorocarbon resin

10 to 200 g/l acrylic resin
1 to 20 g/l autocatalysed polysiloxane
10 to 200 g/l polyurethane resin

17. A system according to claim 8, **characterized in that** stage b) may be repeated several times by using 16,24 dye vats (35) instead of eight.

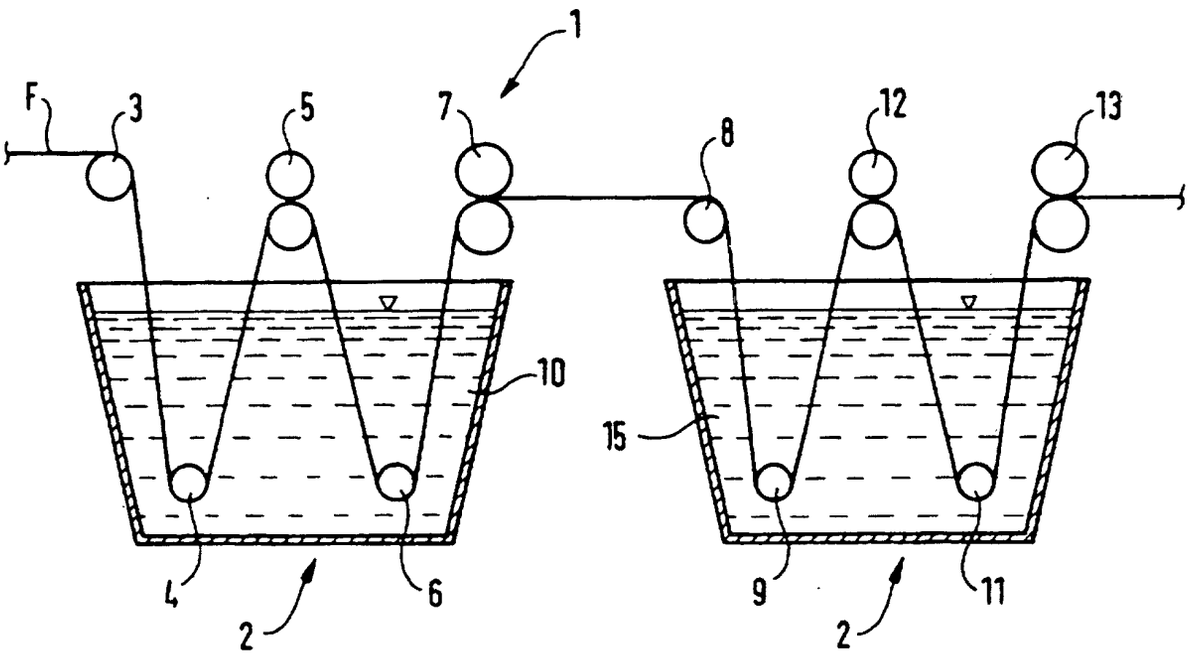


FIG. 1

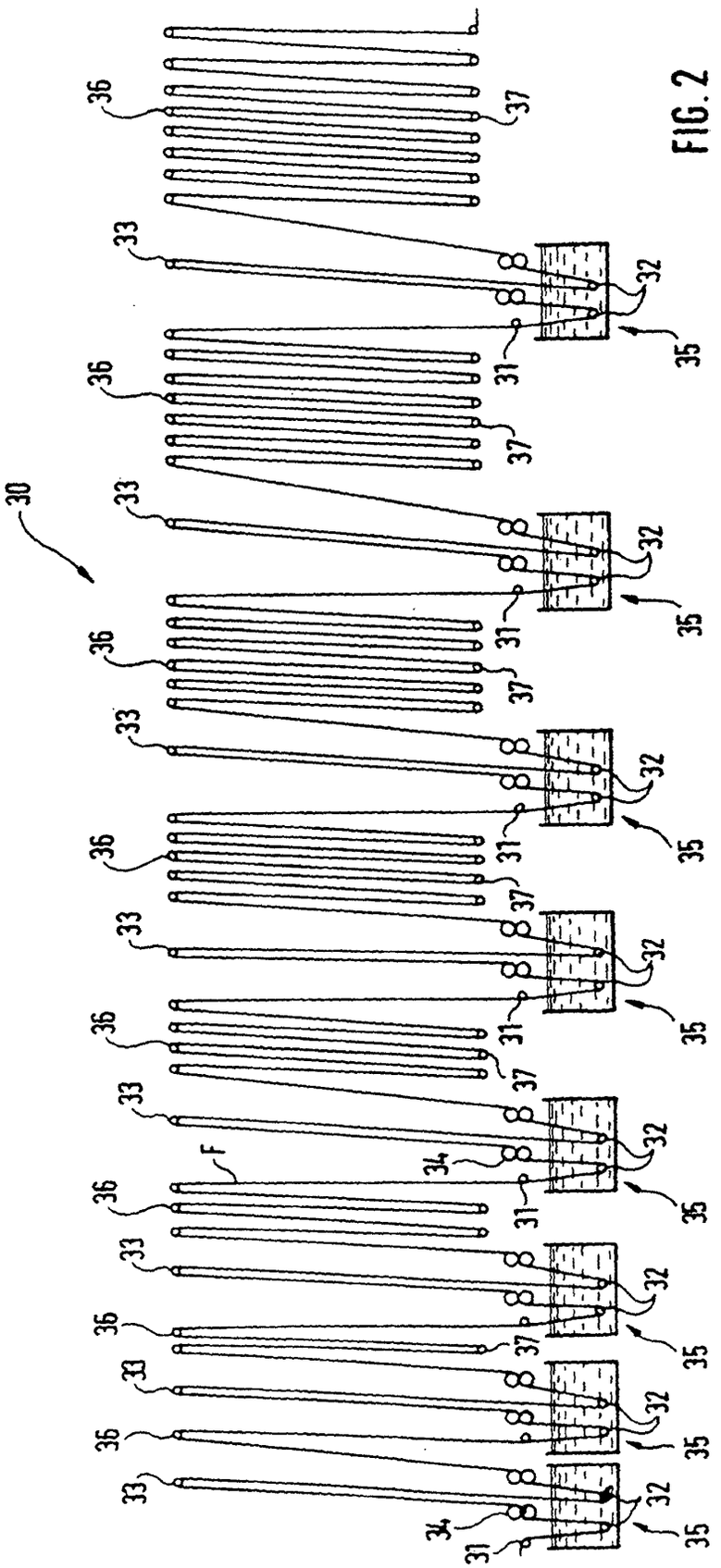


FIG. 2

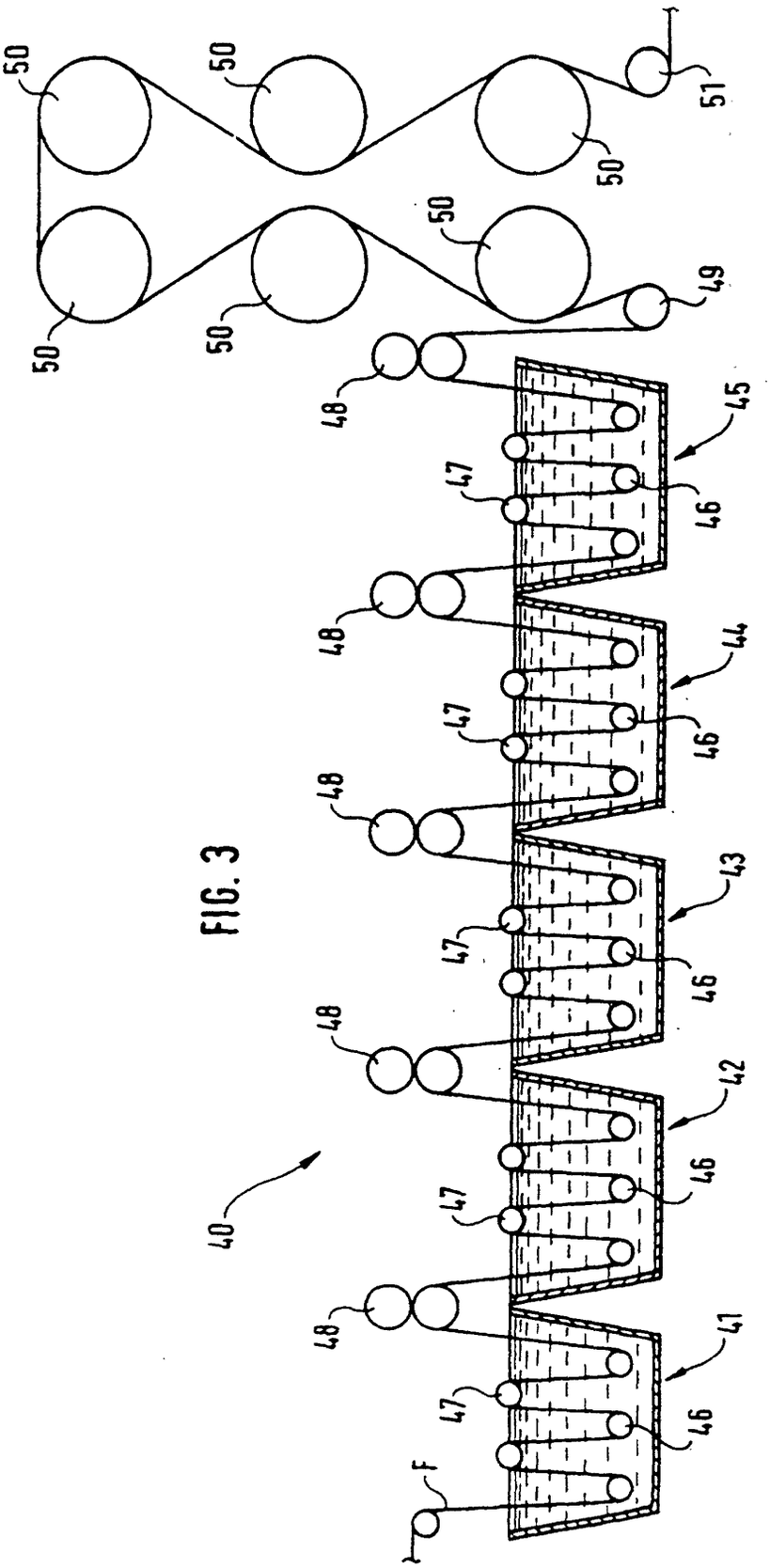
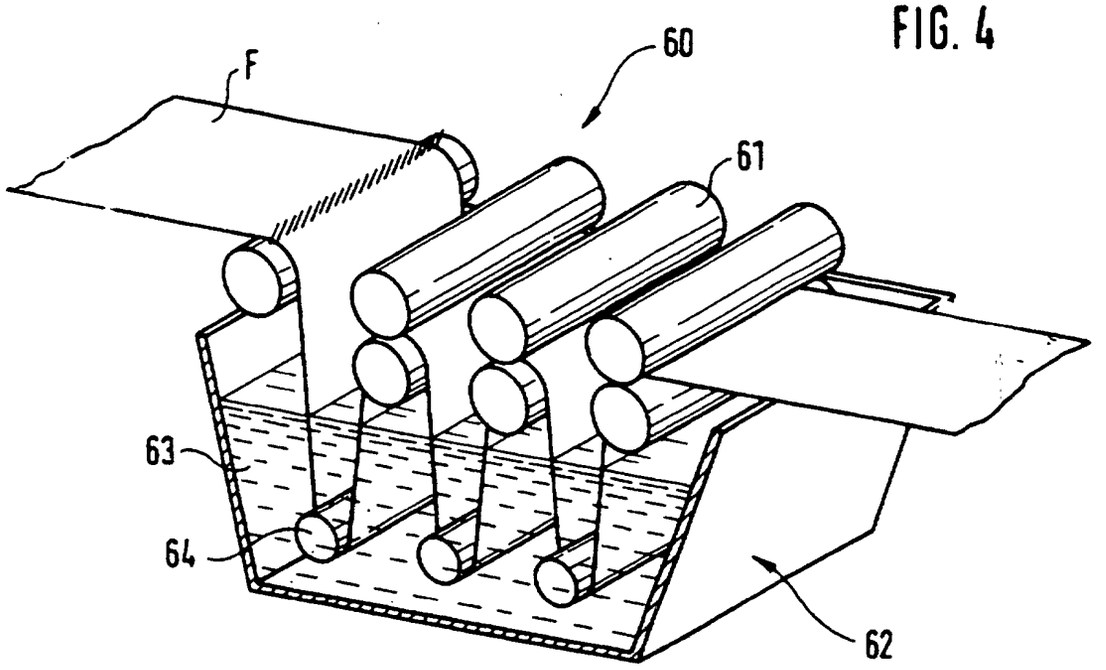

50
50
50
51
50
50
50
49
48
45
47
46
48
44
47
46
48
43
47
46
48
42
47
46
48
41
47
46
F
40

FIG. 3

FIG. 4



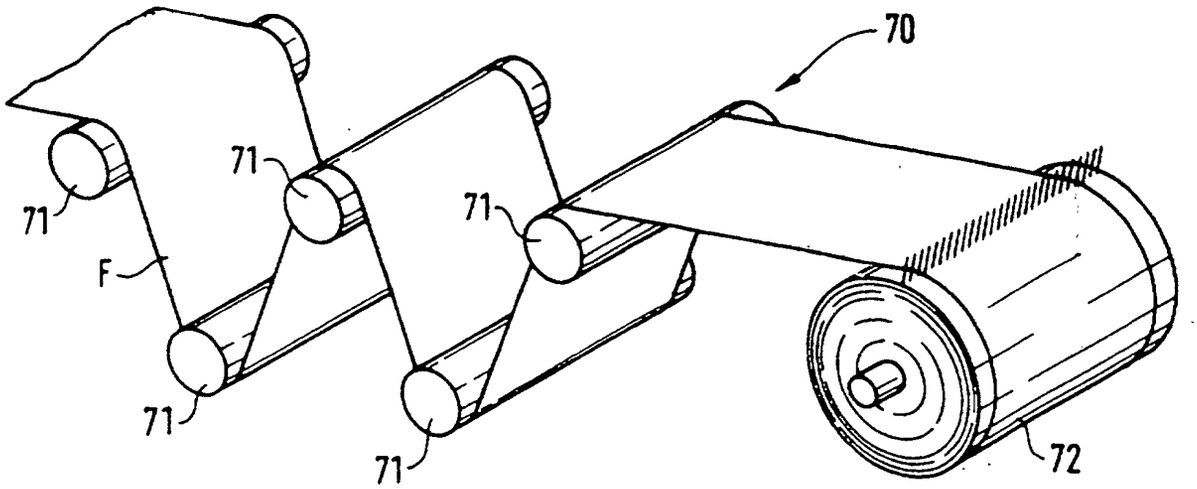


FIG. 5