

19 FEB. 1965

305940

F - 27.923

Case PA 19/13



19 FEB. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 12 de noviembre de 1964, con el nº 305.940
en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de SOCIETE DE LA VISCOSE SUISSE, entidad suiza,
establecida en Lamenbrücke, Suiza, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE HILOS QUE SE RI-
ZAN ESPONTANEAMENTE POR EXPANSION"

=====

La presente invención se refiere a un procedimien-
to de preparación de hilos elásticos o de volumen estable,
que se rizan espontáneamente por expansión, mediante hilado
en estado fundido de filamentos individuales compuestos de
5 poliamidas del mismo género químico, y por estirado en ca-
liente.

Por "filamentos individuales compuestos" se de-
signan en lo que sigue filamentos individuales que en ele-
mentos polímeros dispuestos uno al lado de otro y unidos en-
10 tre sí. Por "hilos compuestos" se entienden, por consiguien-

**POOR
QUALITY**

305940



te, hilos que contienen filamentos individuales compuestos.

Por la expresión "poliamidas del mismo género químico" se entienden en lo que sigue poliamidas que presentan una misma constitución química, pero que se diferencian en el filamento individual compuesto no estirado, por la doble refracción.

Por "rizado espontáneo" se entiende en lo que sigue la propiedad de los hilos compuestos de rizarse en seguida directamente después del estirado en caliente o incluso después de una conservación prolongada en las bobinas, etc, tan pronto, como no se ejerza más tensión sobre los hilos. Para el rizado espontáneo no son necesarios tratamientos especiales, tales como un hinchamiento, un encogimiento o un tratamiento en caliente. Se conocen ya diversos procedimientos mediante los cuales se pueden preparar hilos que contienen filamentos individuales compuestos. La mayor parte de los procedimientos requieren en lo que se refiere a la preparación de los hilos rizados, un tratamiento especial de hinchamiento, encogimiento y/o térmico para que aparezca el rizado. En la invención de la solicitante que ha sido protegida por la solicitud de patente de introducción en España nº 305.939, por primera vez en Alemania, se describe, sin embargo, un procedimiento de obtención de hilos compuestos de rizado espontáneo en poliamidas químicamente diferentes y poliésteres que han sido obtenidos por hilatura en estado fundido de los dos constituyentes uno al lado de otro a través de orificios de hileras comunes, caracterizándose este procedimiento porque los artículos hilados son estirados en caliente a una temperatura de 60°C o menos por debajo del punto de fusión del



305940

constituyente que funde a la temperatura más baja. Estos hilos compuestos de rizado espontáneo se distinguen por una "recuperación" de 30 por lo menos, estando definida esta noción por el símbolo siguiente: "recuperación", en abreviatura $TU = \frac{L - S}{L} \cdot 100$, significando L aquí la longitud de un trozo de ^Ihilo medido en estado estirado bajo una tensión que suprime exactamente el rizado, sin solicitar, sin embargo, de antemano la elasticidad inherente a la materia del hilo, siendo S la longitud del mismo trozo de hilo en estado no estirado.

Ahora bien, hasta el presente no se sabía preparar hilos compuestos de rizado espontáneo, de poliamidas químicamente del mismo género, por el procedimiento de hilatura en estado fundido.

Se conocen diversos procedimientos de preparación de hilos voluminosos que consisten en fibras encogibles y no encogibles, o que consisten en filamentos sin fin, en los cuales, para producir un gran volumen de hilo, se debe efectuar un tratamiento de encogimiento. Se conocen asimismo dispositivos de hilatura para el hilado simultáneo de filamentos individuales compuestos y de filamentos individuales que consisten solamente en un polímero único, a través del mismo dispositivo de hilatura; pero en estas circunstancias las propiedades de rizado de los hilos compuestos según la descripción, no están presentes más que en potencia y deben ser producidas mediante un tratamiento térmico distinto en el intervalo de la temperatura de encogimiento de los constituyentes.

Se conoce también la preparación de hilos compuestos voluminosos en un elastómero y en un polímero que forman



305940

un hilo rígido, con estirado y encogimiento; en este caso los dos constituyentes se separan de nuevo parcialmente. Un procedimiento de preparación de hilos estables voluminosos constituye además, el objeto de la invención de la solicitante que ha sido protegida por la solicitud de patente alemana S 72672 del 22.2.1961.

Este último procedimiento, en el cual se preparan hilos compuestos por hilado en estado fundido de filamentos individuales compuestos de poliamidas por una parte, y de poliamidas de otro género químico o poliésteres por otra parte, a través de ciertos orificios de hilera, y de filamentos individuales homogéneos, que consisten únicamente en uno de los dos constituyentes, a través de los otros orificios de hilera del mismo aparato de hilatura, se caracteriza porque los hilos heterogéneos son estirados en caliente a temperaturas de 60°C ó menos por debajo del punto de fusión del constituyente polímero que funde a la temperatura más baja, son relajados por expansión y, seguidamente, son estabilizados. La estabilización deseada puede ser obtenida por torcido y/o mediante una fijación térmica.

Se acaba de descubrir actualmente que se pueden preparar hilos que contienen filamentos individuales compuestos por poliamidas químicamente idénticas, que pueden presentar prácticamente todas las propiedades de los hilos preparados según la patente de introducción española número 305.939 y la solicitud de patente alemana S 72672 VII/29a. Pero estos hilos ofrecen la ventaja considerable de que se puede utilizar una poliamida químicamente homogénea para los dos componentes.

El procedimiento conforme a la invención para la preparación de hilos de rizado espontáneo a la expansión,



305940

mediante hilatura en estado fundido y estirado en caliente, se caracteriza porque se estiran en caliente hilos no estirados de poliamidas químicamente del mismo género, que contienen filamentos individuales compuestos cuyos componentes acusan una diferencia en su índice de refracción de por lo menos 0,002, a una temperatura de por lo menos 60°C.

Otra característica de la presente invención es que se utilizan poliamidas que acusan una diferencia en su viscosidad de por lo menos 0,06.

En otra forma de realización del procedimiento conforme a la invención para la preparación de hilos que se componen únicamente de filamentos individuales compuestos, estos hilos son fijados térmicamente después del risado espontáneo en estado no estirado.

La invención comprende también los hilos preparados conforme a este procedimiento y que se componen exclusivamente de filamentos individuales compuestos, y los que se distinguen por una gran elasticidad expresada por una "recuperación" de por lo menos 40, y por una "fuerza de desrizado de valor medio" de por lo menos 1,0 mg/denier.

Otras formas de realización del procedimiento conforme a la invención en el que se preparan simultáneamente a partir del mismo aparato de hilatura, por una parte, filamentos individuales compuestos y, por otra parte, filamentos individuales homogéneos consistentes solamente en uno de los constituyentes, se distinguen por el hecho de que se estabilizan los hilos obtenidos después de la expansión.

Por las expresiones utilizadas en el presente texto "fuerza de desrizado de valor medio", "número de ar-

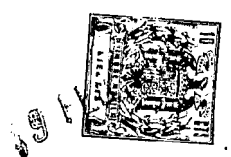


305940

cos" y "viscosidad", se entiende lo que sigue: - La "fuerza
de desrizado de valor medio" es la fuerza en mg/denier que
es necesario aplicar para estirar los hilos un 50% de su
longitud, que representa la diferencia de longitud en esta-
do completamente estirado y en estado no estirado, es decir
5 $L - S$, siendo en este caso L y S como se han definido para
la ² expresión de "recuperación". La medida se hace prácti-
camente estableciendo sobre la extensión de S a L un dia-
grama fuerza/alargamiento, a partir del cual se pueden de-
ducir las coordenadas para el valor medio de la longitud;
10 - el "número de arcos" es el número de arcos del hilo com-
puesto rizado por cm de longitud de hilo estirado;
- la "viscosidad", cuando se dan valores numéricos, tiene
el mismo significado que la viscosidad reducida $\ln \eta$ relativa
15 significando η rel la viscosidad relativa de una solución a
una concentración c de 0,2 g de poliamida en 100 cm³ de so-
lución, habiéndose efectuado la medida a 20°C. Como disol-
vente se utiliza ácido sulfúrico del 94%. Se utiliza la vis-
cosidad en solución para el caso de que el empleo del térmi-
no "viscosidad" pueda producir dudas, es decir por tanto,
20 cuando la viscosidad en solución es opuesta a la viscosidad
en estado fundido.

Para la preparación conforme a la invención de
hilos de rizado espontáneo, convienen todas las poliamidas
25 formadoras de fibra que tengan un punto de fusión superior
a 60°C como, por ejemplo: plicaprolactama (Poliamida 6),
polihexametileno-adipamida (Poliamida 66), polihexametileno-
sebacamida (Poliamida 610) y poliundecanamida (poliamida
11).

30 Del hecho de que en el procedimiento conforme a



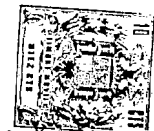
305940

la invención no haga falta más que un solo tipo de poliamida, se obtiene el beneficio de importantes ventajas con relación a los procedimientos más antiguos, y de mayores facilidades en la preparación, en el trabajo, en el tejido en la mejora y manipulación de los hilos y de las telas fabricadas con esta materia.

Se ha comprobado que los filamentos no estirados utilizados para la preparación conforme a la invención de los hilos compuestos, deben presentar diferencias de doble refracción en los hilos individuales compuesto de por lo menos 0,002, cuando se desea obtener, por una parte una gran elasticidad expresada por una "recuperación" de por lo menos 40, ó, por otra parte, un volumen de hilo suficiente para los hilos estabilizados que se componen de filamentos individuales compuestos y de filamentos individuales homogéneos. En general, en condiciones de preparación similares, se observa en correlación con la diferencia en la doble refracción de los constituyentes del filamentos individual compuesto, un incremento de la "recuperación".

Las dos poliamidas químicamente del mismo género a emplear para la preparación de los hilos compuestos según una forma de realización preferida de la invención, deben diferir en su viscosidad en por lo menos 0,06 para que la diferencia de las dobles refracciones de los componentes en el filamento individual compuesto, se eleve por lo menos a 0,002. Es evidente que a la viscosidad se le imponen ciertos límites inferiores y superiores, que son determinados, por ejemplo, por las propiedades mecánicas de los hilos y por la aptitud de las poliamidas para la hilatura.

Toda otra medida que provoque una diferencia de



305940

5 doble refracción de por lo menos 0,002 entra también dentro
del marco de la presente invención. Es posible, por ejemplo,
alimentar dos poliamidas químicamente del mismo género y
de la misma viscosidad, por consiguiente dos poliamidas idénticas,
a distintos dispositivos de fusión, y producir mediante
condiciones diferentes de fusión que conduzcan a modificaciones
de la viscosidad (aumento o disminución), una diferencia de las viscosidades
de los dos poliamidas a la salida de los orificios de hilera. Igualmente es
también posible obtener mediante una regulación diferente de la temperatura
en la región de la hilera, la diferencia conforme a la invención de las
dobles refracciones de los componentes del filamento individual compuesto
no estirado en este caso, el efecto repositivo no sobre las diferencias de
las viscosidades en solución, sino solamente sobre diferencias de las
viscosidades en estado fundido de los componentes en el momento de la
formación del filamento. Son también aplicables evidentemente, combinaciones
de estas dos posibilidades técnicas.

20 Según que se deseen producir hilos compuestos puros o hilos que
contiene a la vez filamentos individuales compuestos y filamentos
individuales homogéneos, convienen particularmente bien los dispositivos
representados en el dibujo de las Figuras 1 y 2 ó en las figuras 5 y 6,
que permiten igualmente en el caso de la hilatura de larga duración,
una distribución controlada, constante en el tiempo, sobre la sección
transversal de los hilos compuestos, sin mezcla íntima de los dos
constituyentes. Los productos obtenidos con estos dispositivos se
representan esquemáticamente en las Figuras 3, 4, 7 y 8.



305940

Con relación a este dibujo:

la Figura 1 representa un corte transversal a través del dispositivo para la producción de hilos que contienen exclusivamente filamentos individuales compuestos;

5 la figura 2 muestra una vista en planta sobre este mismo dispositivo de hilatura, vista desde el lado exterior de la hilera;

La Figura 3 es una vista longitudinal de un filamento compuesto;

10 la Figura 4 muestra el corte transversal a través de un filamento compuesto;

La Figura 5 muestra un corte transversal a través del dispositivo de hilatura para la producción de hilos de filamentos individuales compuestos y de filamentos individuales homogéneos;

15 La Figura 6 es una vista en planta sobre el corte a través de este dispositivo de hilatura, a la altura de la línea S - S de la Figura 5, vista en la dirección de los orificios de hilera;

20 la Figura 7 muestra un corte transversal a través de los hilos individuales del hilo estable consistente en filamentos individuales compuestos y en filamentos individuales homogéneos;

25 la Figura 8 muestra un hilo estabilizado por torsión de filamentos individuales compuestos y filamentos individuales homogéneos.

30 En la Figura 1 se designa por 1 el dispositivo de hilatura que está dividido en el interior en dos cámaras 2 y 3, las cuales son alimentadas con los polímeros P_1 y P_2 , cada uno por medio de una bomba dosificadora no



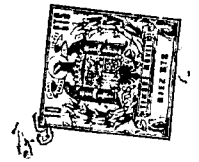
305940

representada, pudiendo haber filtros conectados a continuación de estas bombas dosificadoras. Por la abertura 4 y 5 pasan las dos masas fundidas a las cámaras 6 y 7. En la arista 9 de la pared separadora 8 que va estrechándose, se reúnen las dos masas fundidas de polímeros P_1 y P_2 y pasan juntas, sin mezclarse, a través de los orificios de hilera 10. La arista 9 en la forma de realización preferida para la preparación de los hilos compuestos conforme a los ejemplos siguientes, está situada verticalmente por encima de la línea central de los orificios de hilera representados 10. Pero, también es posible alcanzar el mismo resultado con formas de realización en las que la arista 9 no es vertical por encima de la línea central, o en las que esta arista 9 no existe.

La Figura 2 representa el dispositivo de hilatura 1 con la pared separadora 8 en trozos discontinuos y la arista 9 con los orificios de hilera 10.

En las Figuras 3 y 4 se representa esquemáticamente un filamento individual compuesto 11, hilado con el dispositivo de hilatura 1.

En la Figura 5 se muestra un dispositivo de hilatura 14 para la preparación de hilos constituidos por filamentos individuales compuestos y por filamentos individuales homogéneos, que presente dos antecámaras 15 y 16 de forma diferente, las cuales son alimentadas cada una con una polímero fundida P_1 y P_2 , en cada caso por medio de una bomba dosificadora no representada y cada vez a través de un filtro no representado. Las dos masas fundidas P_1 y P_2 fluyen entonces cada una a través de varias aberturas 17 y 18 a las cámaras 19 y 20. Estas últimas están divididas



305940

por una pared separadora 21 que presenta una arista 22, la cual se extiende casi hasta los orificios de hileras 23. Los orificios de hileras 23 situados por debajo de la arista 22. Las dos masas fundidas P_1 y P_2 fluyen en parte aisladamente y en parte juntas fuera de las cámaras 19 y 20 por los orificios de hilera 23.

En la Figura 6 se representan las antecámaras 15 y 16, de forma diferente, del dispositivo de hilatura 14. Las aberturas 17 en el fondo de la antecámara 15, poseen todas ellas la misma separación con relación a la pared separadora 21 y a los orificios de hilera 23, representados en el dibujo en trazos continuos por razones de claridad. Los orificios 18 que existen en el fondo de la cámara 16, tienen, por el contrario, separaciones diferentes con relación a la pared separadora 21 y a los orificios de hilera 23. Como se ha mostrado, el número de los orificios 17 y 18 es igualmente diferente.

Mediante las formas diferentes de las antecámaras 15 y 16 que, eventualmente pueden estar llenas también con materia filtrante diferente, mediante las separaciones diferentes de las aberturas 17 y 18 con relación a la pared separadora 21 y a los orificios de hilera 23, del mismo modo que mediante el número diferente de las aberturas 17 y 18, se obtienen relaciones de presión desiguales directamente delante de los orificios de hilera 23a - h. Una parte de los orificios de hilera 23, por ejemplo 23a y 23b, no reciben por lo tanto más que polímero fundido P_1 . El resto de los orificios 23, por ejemplo c - h, es alimentado con los dos polímeros fundidos P_1 y P_2 en porcentajes diferentes, después de lo cual las dos masas fundidas de po-



305940

límeros son expulsadas juntas una al lado de la otra, fuera de los orificios de hilera 23 c - h.

5 Mediante una elección apropiada de la forma de las antecámaras 15 y 16, del número, del tamaño y de la disposición de las aberturas 17 y 18, y de la regulación de las bombas dosificadoras, se está en condiciones de modificar la relación de los filamentos individuales homogéneos y de los filamentos individuales compuestos. Se ha comprobado que es favorable establecer una proporción de 30 a 70% de filamentos individuales compuestos en el hilo. Cuanto más elevada es la proporción de filamentos individuales compuestos, más voluminoso es el hilo y su "recuperación" es también elevada, es decir que el hilo se convierte en un hilo rizado. Esta propiedad no es deseable en la preparación de hilos voluminosos estables, porque éstos no pueden ser estabilizados más que a costa de una pérdida de volumen.

10 La Figura 7 muestra los grupos de filamentos individuales 24 hilados a partir de orificios de hilera individuales 23a a 23h de la Figura 6. Los orificios de hilera 23 de la Figura 6 y los filamentos 24 designados con la misma letra, se corresponden en cada caso. Los grupos de orificios de hilera 23a y 23b alimentados únicamente a partir de una cámara, proporcionan los grupos de filamentos individuales homogéneos 24a y 24b consistentes en 25 y correspondientes a P_1 . Los grupos 24c a 24h presentan filamentos individuales compuestos con una proporción variable de componente 26, sombreado en el dibujo, y que consiste en poliamida P_2 , y de componente 25 que consiste en poliamida P_1 .

20
25
30 La proporción de los componentes individuales en



305940

los filamentos individuales compuestos puede ser modificada a voluntad en el procedimiento conforme a la invención, mediante la regulación de la potencia alimentadora de las bombas dosificadoras. La línea de contacto, visible en el corte transversal de la fibra, de los dos componentes, puede ser rectilínea o curva, discurrir según el eje de la fibra, o a una cierta distancia de éste. En el caso límite, puede por lo tanto haber un reparto simétrico de los componentes. Los filamentos pueden ser modificados de diversas maneras incorporando a uno o a los dos componentes, agentes de opacidad, pigmentos coloreados, agentes estabilizantes, plastificantes, etc.

Prolongadas investigaciones han conducido a nuevas perspectivas interesantes referentes a la relación entre el rizado (TU) de los hilos que constan exclusivamente de filamentos individuales compuestos, y las condiciones de preparación. Se ha descubierto que además de la naturaleza de la poliamida utilizada, los factores siguientes determinan el rizado de estos hilos:

- a) título del filamento individual compuesto;
- b) diferencia de las dobles refracciones de los dos componentes en el filamento individual compuesto no estirado;
- c) valor medio de las dobles refracciones de los dos componentes en el filamento individual compuesto no estirado;
- d) relación de estirado;
- e) temperatura de estirado;
- f) relación cuantitativa de los componentes en el filamento individual compuesto.

Por "hilo no estirado" o por "filamento individual compuesto no estirado" respectivamente, se entiende en la



305940

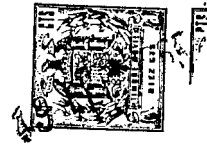
19

5 extensión de este texto el hilo o filamento individual hilado a partir de la materia fundida, enfriado y que presenta solamente una orientación de los cristalitos relativamente débil producida por la tensión del hilo que se manifiesta inevitablemente.

10 La influencia del factor a) como tal, es conocida desde hace mucho tiempo. Sin embargo, se ha descubierto que en la gama de los títulos del filamento no estirado inferiores a 3 deniers, las relaciones no son siempre las que se esperan. Para los títulos muy grandes, por consiguiente para los filamentos individuales del tipo de cable, de más de 40 deniers, las relaciones son nuevamente diferentes, en el sentido de que en casos parecidos no se pueden obtener más que rizados espontáneos reducidos.

15 El factor b) cuya magnitud puede ser determinada por un método que se describirá seguidamente, está por su parte muy condicionado por las diferencias de la viscosidad en estado fundido de los dos componentes a la salida de la hilera y, respectivamente, por la viscosidad en solución de los dos componentes en el filamento individual compuesto. La orientación de los cristalitos del filamento no estirado - cuya doble refracción es una medida directa está en este caso muy condicionada de hecho por la viscosidad en estado fundido que presenta una polimida en condiciones de hilatura dadas (como la tensión del filamento, las condiciones de enfriamiento, etc).

25 Se ha descubierto que la diferencia en las dobles refracciones de los dos componentes, es decir el factor b), constituye una magnitud muy útil en relación con la magnitud TU de los hilos compuestos. En numerosos casos si no siem-



305940

pre el factor b) ejerce una influencia mucho más clara sobre el rizado que la diferencia de la viscosidad en solución de los dos componentes poliamídicos.

5 El factor d) no es una magnitud que varíe de cualquier manera. En el campo de la presente invención, está relacionada con la relación de estirado máximo generalmente posible de los hilos compuestos, relación que por su parte depende como se sabe de los factores c) y e).

10 El factor e), la temperatura en el momento del estirado en caliente de los hilos no estirados, está ligada conforme a la invención a un valor mínimo de 60°C. El valor máximo está limitado por la temperatura de plastificación de la poliamida elegida.

15 El factor f), la relación cuantitativa de los componentes P_1 y P_2 , debe influenciar naturalmente el rizado en una cierta medida. Dentro de límites determinados su influencia es sin embargo, tan pequeña que puede ser despreciada.

20 No solamente se ha llegado a descubrir la dependencia del rizado con estos factores, sino que se ha podido cifrar exactamente la dependencia. Por ejemplo, el valor TU (rizado) de los hilos compuestos conformes con la invención, constituidos por polihexametileno-adipamida, está relacionada por la expresión siguiente con los factores citados
25 previamente:

30

$$TU = \frac{92 \cdot (10^3 \cdot D_d)^{1,84} \sqrt[3]{V_T - 30} (18 V_Q - S)}{V_Q \left[(10^3 \cdot D_d)^{1,84} + 5 S \sqrt{(10^3 \cdot D_d)^{2,3}} \right] (100 - S \cdot 10^{11,4} D_m)}$$



305940

En esta fórmula:

TU = recuperación

S = título del filamento individual compuesto no estirado,
en deniers

5 D_m = valor medio de las dobles refracciones D_1 y D_2 de los
dos componentes poliamídicos en el filamento individual
compuesto no estirado.

D_d = diferencia de las dobles refracciones D_1 y D_2

10 VQ = relación (cociente) de estirado, es decir relación de
la velocidad periférica del cilindro alimentador res-
pecto de la del cilindro descargador del órgano de es-
tirado.

V_T = temperatura de estirado en $^{\circ}\text{C}$.

15 La fórmula anterior es válida para los interva-
los siguientes:

para S : valores de 3 a 40 deniers

para D_m : valores hasta un máximo de 0,036

para V_Q : valores de un mínimo de 2,3

para V_T : valores de 60 a 230 $^{\circ}\text{C}$.

20 para la relación cuantitativa de los componentes: de 2:1
hasta 1:2.

Determinación de la doble refracción

25 La doble refracción es determinada por el método
conocido de compensación, con el compensador giratorio de
cuarzo de BHRINGHAUS en un microscopio polarizante. Los fi-
lamentos individuales a medir están sumergidos en una mez-
cla de queroseno y alfacloronaftaleno de índice de refrac-
ción $n_D = 1,520$, medido a 20 $^{\circ}\text{C}$. A partir del ángulo de com-
30 pensación encontrado se calcula la diferencia de fase según



305940

la fórmula:

$$\Delta\lambda = d(\sqrt{\varepsilon^2 - \sin^2 i} - \frac{\varepsilon}{\omega} \sqrt{\omega^2 - \sin^2 i})$$

5

En ésta:

$\Delta\lambda$ la diferencia de fase en 10^{-6} mm para la longitud de onda λ

λ la longitud de onda en 10^{-6} mm

10 d el espesor en mm de las dos placas de cuarzo individuales del mismo espesor de que está compuesta la combinación de placas

ω índice de refracción de la onda ordinaria y

ε índice de refracción de la onda extraordinaria en el cuarzo para la longitud de onda λ

15 i ángulo de inclinación del plano de las placas con relación a su posición cero.

Como índices de refracción del cuarzo se pueden utilizar para

$\lambda = 589,3$ mu, los valores siguientes:

20 $\omega = 1,544256$

$\varepsilon = 1,553366$

Para obtener la doble refracción $D=(n\gamma - n\alpha)$ de un filamento, se divide la diferencia de fase obtenida por la longitud del camino óptico a , medida o calculada:

25

$$D = \frac{\Delta\lambda}{a} = \frac{\text{diferencia de fase}}{\text{longitud del camino óptico}}$$

30

Dado que la doble refracción se mide normalmente sobre el eje medio del plano de la fibra, la longitud del camino óptico para una fibra de poliamida, que es en general cir-



305940

cular, es igual al diámetro de la fibra. Este diámetro de la fibra puede ser determinado fácilmente al microscopio en el plano de la fibra, con un micrómetro ocular calibrado.

5 Pero, para poder determinar las dobles refracciones D_1 y D_2 de los componentes individuales de un filamento individual compuesto, estos componentes deber poder estar claramente diferenciados en planta. Dado que esto no ocurre siempre así, se debe recurrir para esta determinación a una medida especial. Consiste en añadir con vistas
10 al examen, antes de la hilatura de uno de los componentes, un colorante o un agente de opacidad, mientras que el otro componente debe permanecer ópticamente vacío. Así, se pueden diferenciar impecablemente los dos componentes bajo el
15 microscopio, en planta y en corte transversal, como se muestra en la Figura 4. Para la medida se ha recurrido simplemente a las partes en que las líneas de contacto de los dos componentes son en cierta medida paralelas al haz de rayos luminosos del microscopio. Pero como esta línea de contacto
20 sólo es una recta en los casos más raros, la doble refracción no puede ser medida en la línea central de la fibra. La longitud del camino óptico, por lo tanto no ha de igualarse al diámetro de la fibra, sino que es preciso obtenerla por cálculo de la manera siguiente:

25

$$a = \sqrt{b(2r - b)}$$

en la que:

a = longitud del camino óptico en 10^{-6} mm.

2r = diámetro de la fibra circular en 10^{-6} mm.

30

b = distancia del camino óptico con relación a la tan-



305940

gente a la fibra que le es paralela (ver también la figura 4), en 10^{-6} mm.

El cálculo de D_1 y de D_2 se efectúa entonces como se ha indicado más arriba. Como a menudo se ha su-
5 puesto que los componentes de un filamento individual compuesto deben presentar propiedades de contracción y de relajación diferentes para que el hilo compuesto se rize, se ha comprobado este estado de cosas. En el ejemplo 5 se establecerá que la obtención del rizado empleando una polia-
10 mida, no tendrá lugar únicamente cuando dos componentes que - hilados individualmente - se contraen y se relajan en diferente medida, se reúnen en un filamento compuesto. Por consiguiente, es un nuevo conocimiento adquirido el que no son las diferencias específicas del poder de con-
15 tracción y de relajación de los componentes, sino las diferencias de doble refracción de los componentes en el filamento individual no estirado, las que son principalmente responsables del rizado. Estas observaciones podrían explicar por que según el procedimiento conforme a la inven-
20 ción, se produce espontáneamente un rizado en la expansión de los hilos y por que los tratamientos en caliente, de estrechamiento, de hinchamiento o similares, no son indispensables para producir el rizado.

Con vistas al estirado en caliente se consideran
25 todos los procedimientos conocidos, individualmente o en combinación. El hilo puede ser calentado, por ejemplo, mediante cilindros alimentadores, barras de estirado, patines o tubos que están calentados. En ciertos casos, se podrá observar ya, en el momento del estirado con una barra de estirado calentada solamente a menos de 60°C por
30



19 FEB 1954

305940

La fricción del hilo, la aparición de un rizado espontáneo; sin embargo, los valores elevados de la recuperación no son obtenidos más que en el curso del estirado en caliente.

5 Otra particularidad importante de la invención es la expansión. Los hilos estirados en caliente son notablemente lisos bajo tensión. La expansión tiene como consecuencia que los hilos compuestos se rican espontáneamente y se vuelvan elásticos como un resorte helicoidal. Esta expansión puede ser ejecutada técnicamente de tal manera que los
10 hilos sean bobinados ya en el curso del proceso de estirado en caliente bajo una tensión muy débil, o que sean expandidos después de la bobina de estirado, en el curso de una operación especial, en cualquier momento, o durante su conformación en artículos textiles, o después de ella.

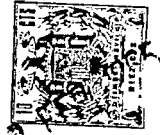
15 En la forma de realización de la invención en la que se han de obtener sobre todo hilos elásticos, se eligen ventajosamente hilos que se componen solamente de filamentos individuales compuestos. Mediante la expansión se produce en éstos un rizado tridimensional e incluso ocasionalmente la formación de una espiral doble. El rizado desaparece mediante el empleo de una tensión de estirado más elevada, pero reaparece espontáneamente cuando se relaja la
20 tensión. Una duración prolongada del almacenamiento bajo tensión, por ejemplo después del almacenamiento (haciéndolo seguir directamente después del estirado) de las bobinas bobinadas bajo una tensión más elevada, no influye en absoluto el rizado de una manera desfavorable. Después
25 de relajar la tensión, los hilos dan un salto de la misma importancia que después de relajar la tensión directamente después del estirado.
30



305940

Mediante una fijación térmica en estado poco estirado o relajado, con vistas a la cual se puede recurrir a todos los procedimientos conocidos, se mejoran algunas veces ciertas propiedades de ciertos hilos compuestos elásticos, como, por ejemplo "la fuerza de desrizado de valor medio". Esta fijación térmica conforme a la invención puede efectuarse directamente después del estirado y de la expansión, o en cualquier momento dado posterior. El aspecto de estos hilos elásticos constituidos por filamentos individuales compuestos, corresponde al de los filamentos sin fin que han sido rizados por un procedimiento de falsa torsión, de torsión de vaivén, de compresión u otros. Estos hilos se distinguen por una elasticidad y un grueso elevados. Estos hilos sin fin y, en el caso de fibras de escasa longitud cortadas a partir de éstos, los productus hilados que de ellos provienen, pueden ser utilizados para la fabricación de los productos más diversos.

En la forma de realización de la invención en la que no se desea una gran elasticidad, pero sí un volumen de hilo elevado, se parte de hilos que han sido obtenidos por hilatura en común de filamentos individuales compuestos y de filamentos individuales homogéneos, a partir del mismo dispositivo de hilatura y mediante un estirado en caliente común. Estos hilos después de la expansión deben ser estabilizados, lo que puede efectuarse directamente después o en un momento cualquiera, bajo una tensión que no solicite todavía, en lo posible, la elasticidad inherente de los filamentos individuales homogéneos. En este caso pierden en una gran medida su elasticidad del género de resorte helicoidal, lo que se traduce en una "recuperación" inferior.



305940

Por el contrario su volumen permanece conservado largamente. El gran volumen aparente de estos hilos estirados en caliente, relajados y estabilizados conforme a la invención, es atribuible a la presencia de numerosas pequeñas ondulaciones de los filamentos individuales. Las dimensiones de ondulación y la distancias entre las ondulaciones son irregulares. El tacto de estos hilos es más vivo y más áspero que en el caso de los filamentos sin fin normales.

La estabilización de estos hilos constituidos por filamentos individuales compuestos y filamentos individuales homogéneos se efectúa manteniendo una tensión de hilo apropiada bien sea por torsión del hilo heterogéneo hasta por lo menos 50 vueltas por metro, de preferencia a más de 200 vueltas por metro, o por fijación térmica, o por una combinación de estos dos procedimientos. La tensión de hilo apropiada en el momento de la estabilización se establece en función de la "recuperación" deseada para el hilo estabilizado.

La fijación térmica se puede efectuar por el procedimiento continuo, aisladamente o en combinación con la estabilización por torsión. Los hilos relajados pueden ser fijados térmicamente también bajo tensión en forma de enrollamientos apropiados. En la estabilización conforme a la invención por fijación térmica de los hilos bajo tensión, aisladamente o en combinación con una torsión, se pueden alcanzar valores de recuperación muy pequeños, por ejemplo de menos de 15.

Estos hilos estabilizados sin fin conforme a la invención, convienen para cualquier utilización que no requiera una elasticidad elevada del hilo, como la de los hilos muy rizados. Estos tienen o confieren a los tejidos de punto, te-



305940

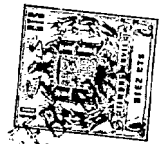
Las y otros textiles o artículos técnicos, un poder cubriente elevado, una gran resistencia al deslizamiento, una buena conservación del calor y otras propiedades que son atribuibles a la estructura particular de estos hilos.

5 Los hilos preparados conforme a la invención bien sean de tipo elástico o de voluminosidad estable, pueden ser teñidos, mejorados, aprestados, flameados y fijados por los procedimientos conocidos, incluso estando confeccionados en productos semiacabados y acabados.

10 Los ejemplos siguientes ilustrarán más la invención.

Ejemplo 1

15 Se utiliza un dispositivo de hilatura como el representado esquemáticamente en las Figuras 1 y 2 del dibujo, que presenta 26 orificios de hilera. Las cámaras 2 y 3 son alimentadas con cantidades idénticas de polihexametileno-
adipamida fundida. A la cámara 2 se alimenta un poliamida
20 que tiene una viscosidad de 1,00 y a la cámara 3 una que tiene una viscosidad de 1,13. Las dos masas fundidas se reúnen sin mezclarse y salen por los orificios de hilera comunes 10, en estado de filamentos compuestos 11, según las Figuras 3 y 4 del dibujo, a una atmósfera de enfriamiento, y son bobinados a una velocidad de 920 m/minuto.
25 El hilo compuesto 11 posee, en estado no estirado, un título de 138 deniers y presenta, en función del número de los orificios de hilera, 26 filamentos individuales compuestos. La "recuperación" es de cero, es decir que el hilo es liso (= hilo A). El filamento individual compuesto
30 tiene un título $S = 5,3$ deniers, una doble refracción me-



305940

5 dia $D_{III} = 0,0149$, y una diferencia de las dobles refracciones de los componentes $D_d = 0,008$. El hilo A es estirado con una placa o patín de calentamiento calentado a $230^{\circ}C$ en una relación $V_Q = 3,67$, y es bobinado a una velocidad de 188 m/minuto (hilo B). Este hilo se riza espontáneamente después de un relajamiento de la tensión, y posee una "recuperación" de 77. Según la fórmula citada en la página 15, se tiene una "recuperación" calculada de 76.

10 El hilo B rizado, estirado en caliente, se fija térmicamente durante 30 minutos en estado no estirado, con agua caliente a $98^{\circ}C$ (= hilo C).

Las propiedades de los hilos A a C se reproducen en la Tabla 1 siguiente:

15

TABLA 1

Hilo	Título en deniers	"recupe ración"	Número de arcos	Fuerza de desrizado de valor medio en mg/deniers
A	40	0	-	-
B	38	77	6,7	0,3
C	-	81	8,7	6,2

20

25

La tabla muestra que mediante estirado en caliente, se produce un rizado espontáneo que confiere al hilo una elasticidad y un cuerpo elevados. La fijación térmica proporciona un escaso incremento de la "recuperación" y del número de arcos", pero produce, sin embargo, una "fuer-

30



305940

za de desrizado de valor medio" que es mejor, por ejemplo, que la de un hilo rizado por un procedimiento de fijación por compresión.

5 Ejemplo 2

Utilizando un aparato de hilatura similar al del Ejemplo 1, se hila un hilo de 13 filamentos individuales compuestos 11, según las Figuras 3 y 4 del dibujo, a partir de dos policaprolactamas que difieren de viscosidad. Uno de los componentes tiene una viscosidad de 0,94 y el otro de 1,17. Los dos son alimentados a partir de la masa fundida con dos bombas dosificadoras del mismo caudal, al dispositivo de hilatura, como en el Ejemplo 1. Los hilos compuestos son expulsados de las hileras a una atmósfera de aire de enfriamiento, y son bobinados a 920 m/minuto (= hilo A). Este es completamente liso.

El hilo compuesto A no estirado, se estira a una velocidad de bobinado de 188 m/minuto a la temperatura ordinaria de unos 23°C, y en una relación $V_Q = 2,28$, es decir el valor más elevado posible en estas condiciones (= hilo B). Este hilo no presenta prácticamente ningún rizado después de la expansión.

Otra muestra del hilo compuesto no estirado B, se estira con ayuda de un patín calentado a 190°C, a una velocidad de bobinado de 188 m/minuto, en una relación $V_Q = 2,52$ (= hilo C). El hilo se riza espontáneamente después de relajar la tensión de estirado. El hilo C rizado y estirado en caliente se fija térmicamente en estado no estirado, durante 30 minutos, con agua caliente a 98°C. (= hilo D).

Las propiedades de los hilos A a D se mencionan

305940



a título de comparación en la Tabla 2.

TAOLA 2

	HILLO	título en deniers	"recupe ración"	"núm. de arcos"	fuerza de desrizado de valor medio" en mg/denier
5	A	145	0	0	0
10	B	65	14	4,9	1,8
	C	56	79	7,5	2,2
	D		82	7,7	4,0

15

Se ve que no es más que mediante estirado en caliente como se obtiene un rizado suficiente. La fuerza de desrizado de valor medio aumenta mediante la fijación térmica en estado no estirado.

20

Ejemplo 3

25

Con el dispositivo de hilatura como el que se ha empleado en el Ejemplo segundo, se hilan filamentos compuestos 11 según las Figuras 3 y 4 del dibujo, consistentes en dos polihexametileno-sebacamidas que presentan una viscosidad de 0,81 y 1,02 respectivamente, y que son alimentadas en cantidades iguales a la hilera, bobinándose los hilos a una velocidad de 460 m/minuto. Estos hilos compuestos no estirados (= hilo A) son completamente lisos y poseen un título de 228 deniers.

30



305940

5 El hilo A se estira a una velocidad de bobinado de 188 m/minuto con ayuda de una barra de estirado no calentada, en una relación $V_Q = 2,28$ (hilo B). El hilo estirado en frío está débilmente rizado después de relajar la tensión de estirado, y posee una recuperación de 35.

Otra muestra del hilo A se estira en caliente con ayuda de un patín calentado a 190°C en una relación $V_Q = 2,38$, y se bobina a 188 m/minuto (hilo C). Este se riza espontáneamente en estado no estirado.

10 El hilo compuesto C rizado, se fija térmicamente durante 30 minutos, en agua caliente a 98°C, en estado no estirado (hilo D).

Además, el hilo compuesto rizado C se fija térmicamente en estado no estirado con vapor saturado a 123°C, bajo presión, durante 30 minutos (hilo E).

15 En la Tabla 3 se ven las propiedades que poseen los hilos A a E.

TABLA 3

20

hilo	"recuperación"	"núm. de arcos"	"fuerza de desrizado de valor medio en mg/denier."
A	0	0	0
25 B	35	-	-
C	68	3,3	0,9
D	78	7,3	1,8
30 E	73	5,2	1,3



305940

Ejemplo 4

En este ejemplo, se desea mostrar la influencia de la temperatura de estirado sobre una propiedad mecánica importante de los hilos compuestos de rizado espontáneo.

5 Se hila con el mismo dispositivo de hilatura que en los ejemplos precedentes, un hilo de polihexametileno-adipamida en filamentos individuales compuestos que tienen una viscosidad de 0,96, y de otra clase que tienen la viscosidad de 1,17, a una velocidad de 920 m/minuto sobre el órgano de bobinado. El hilo compuesto no rizado obtenido, se
10 estira seguidamente de diversas maneras y, seguidamente, se bobina a 186 m/minuto. El título S del filamento individual compuesto no estirado, es de 10,2 deniers, la doble refracción media D_m es de 0,021, siendo la diferencia de
15 las dobles refracciones de los componentes $D_d = 0,0054$.

Dos primeras muestras se estiran sin aportación exterior de calor en un caso, y sin aportación de calor con ayuda de una barra de estirado, en el otro caso.

20 Otras muestras se estiran en caliente sobre superficies metálicas calentadas. Las relaciones de estirado obtenibles correspondientes y las propiedades del hilo, se comparan en la Tabla 4. En esta tabla se pueden ver también los valores calculados para la recuperación.

25 La relación de estirado es cada vez la relación máxima posible en las condiciones correspondientes.



305940

TABLA 4

modo de rela- estira- do	rela- ción V_Q	"recuperación" encontra da	calculada según la fórmula de la pag. 13	título del hi- lo es- tirado en de- niers	resis- tencia a la ro- tura en seco, en g/ denier	alargamiento a la rotura en seco, en %
en frío sin ba- rra de estira- do	2,35	9	-	53,1	4,0	37,0
en frío con ba- rra de estira- do (tem- peratura no defi- nida)	2,48	30	-	51,8	4,4	35,1
en ca- liente a 150°C	2,61	60	58	50,8	4,2	28,6
en ca- liente a 190°C	2,99	69	67	43,8	5,4	20,6
en ca- liente a 200°C	3,08	71	68	43,0	5,6	19,1
en ca- liente a 220°C	2,99	74	70	43,3	5,3	21,6
en ca- liente a 230°C	2,75	73	70	45,3	6,2	30,1

Como se ve, mediante el empleo de temperaturas de estirado más elevadas, no solamente se mejora la recuperación, sino también las propiedades de resistencia del hilo,



305940

dado que éste puede ser estirado más fuertemente.

En el estirado sin calentamiento con ayuda de una barra de estirado, se pueden realmente obtener en ciertos casos hilos rizados, como se ha indicado, pero los valores de la recuperación se sitúan por debajo de los valores que interesan aquí.

Ejemplo 5

En este ejemplo se muestra la dependencia de la relajación y de la contracción de los hilos de polihexametileno-adipamida de viscosidad diferente, y que tienen filamentos individuales homogéneos. Por "relajación" se entiende el acortamiento del hilo en % en el momento de la conservación en estado no estirado, durante 8 horas, en un aire que tiene una humedad relativa del 72% y a una temperatura de 23°C. La expresión "contracción" significa aquí el acortamiento del hilo en % provocado por un tratamiento en agua caliente a 98°C. durante 1 hora, en estado no estirado.

A partir de la masa fundida se hila en una atmósfera de aire de enfriamiento, por una parte, un hilo homogéneo de polihexametileno-adipamida que tiene una viscosidad de 0,886 (hilo A) y, por otra parte, un hilo que tiene una viscosidad de 1,095 (hilo B) con ayuda, cada vez, de una hilera normal que presenta 13 orificios de hilera, y se bobina a 920 m/minuto. Los dos hilos son estirados seguidamente en un mismo grado y de la misma manera, con ayuda de una barra de estirado no calentada, y con ayuda de superficies metálicas calentadas a diversas temperaturas, y se determina la relajación y la contrac-



305940

ción de estos hilos. Los resultados se indican en la tabla 5.

TABLA 5

temperatura de estirado	relación de estirado	relajación en %		contracción en %	
		hilo A	hilo B	hilo A	hilo B
en frío con barra de estirado (temperatura no controlable	2,42 [≠]	2,8	3,2	12,3	12,8
150°C	2,61	1,6	1,5	10,3	10,4
185°C	2,61	1,4	1,2	9,5	9,1
210°C	2,61	1,2	1,2	8,2	7,5
230°C	2,61	1,0	1,1	7,3	7,4

≠ relación de estirado máxima realizable en estas condiciones.

La relajación y la contracción de los dos hilos homogéneos A y B, que han sido hilados en las mismas condiciones que los hilos compuestos, pero separadamente, y que han sido estirados en condiciones comparables, no difieren pues prácticamente entre ellas. Este hecho sugiere que las diferencias de relajación y de contracción de los componentes, no deben ser la causa de la obtención del rizado de los hilos compuestos por poliamidas químicamente idénticas.

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra la influencia de la viscosidad de dos componentes de polihexametileno-adipamida y de la doble refracción de los componentes de los hilos compuestos no estirados obtenidos a partir de éstos, sobre la



305940

recuperación de los hilos estirados en caliente y relajados.

5 Se hilan hilos compuestos consistentes en 13 filamentos individuales compuestos por diversas clases de polihexametileno-adipamida, que se diferencian por su viscosidad. De estos hilos no estirados se determinan las dobles refracciones D_1 y D_2 de los dos componentes.

10 Los hilos son estirados seguidamente a 220°C con la relación de estirado máxima obtenible. Se determina entonces la recuperación de los hilos que se rizan espontáneamente por expansión. Los resultados, así como los valores de recuperación calculados, se indican en la tabla 6 siguiente.

15



305940

TABLE 6

305940

Diferencia entre las viscosidades de los componentes	Filamento individual compuesto no estirado				Estirado		"recuperación"	
	tráfico S en de- miers	doble re- fracción media D _m	diferencia de doble refracción de los componentes D _d	rela- ción V ₀	tempera- tura V ₁ en °C	encontrado	calculada según la ecuación de la pá- gina 13	
0,02	10,9	0,018	0,0006	3,87	230	9	5	
0,12	10,3	0,0228	0,0027	2,9	230	54	48	
0,12	12,3	0,0149	0,0042	4,1	220	65	66	
0,17	8,5	0,0247	0,0060	3,35	230	72	76	
0,17	9,9	0,026	0,0070	3,05	230	81	80	

Los resultados muestran que las mayores diferen-
cias de viscosidad producen también mayores diferencias de
doble refracción de los dos componentes en el hilo no estira-
do y, por consiguiente, valores más altos de la recuperación
de los hilos después del estirado en caliente y de la expan-
sión. Las desviaciones de viscosidad y de la doble refrac-
ción no están sin embargo claramente correlacionadas, dado
que la viscosidad de los dos componentes en el dispositivo
de hilatura está modificada en valores reducidos, y que la
doble refracción está influenciada por numerosos factores
en el momento del proceso de hilatura, por ejemplo, por la
temperatura de la placa de la hilera, por el diámetro de
los orificios de la hilera y por la velocidad de descarga y
de enfriamiento.

10

Ejemplo 7

Un dispositivo de hilatura según la figura 5 del



305940

5 dibujo es alimentado con dos clases de polihexametileno-
adipamida. La cámara 15 recibe una cantidad determinada de
una masa fundida que tiene una viscosidad de 1,12, la cáma-
ra 16 recibe 1,5 veces la cantidad por unidad de tiempo, de
10 una masa fundida que tiene una viscosidad de 1,01. De los
46 orificios de la hilera en total de este dispositivo de
hilatura, sale un hilo 24 constituido por filamentos indi-
viduales compuestos y por filamentos individuales homogé-
neos, según las Figuras 7 y 8, en una atmósfera de aire de
15 enfriamiento, y es bobinado a 920 m/minuto. El hilo 24 es
estirado entonces en caliente con una relación $V_Q = 3,08$
a 230°C, y es bobinado a 188 m/minuto. El hilo 24 cons-
tituido por 34 filamentos individuales compuestos y 12 fi-
lamentos individuales homogéneos, adquiere por expansión,
espontáneamente un volumen elevado y una recuperación rela-
tivamente elevada. Se puede estabilizar por torsión y/o por
fijación en caliente.

20 A este efecto, se someten a torsión dos muestras
cada vez a 20, 100, 200, 300, 400 y 600 vueltas/minuto, ba-
jo una tensión de 10 - 14 mg/denier, y se determina la recu-
peración de la primera muestra, mientras que la segunda mues-
tra se fija durante 30 minutos con vapor de agua saturado
a 125°C, bajo una tensión de 11 mg/denier, y, después, se
25 determina su recuperación. Antes de la medida de la recupe-
ración, se humidifican los hilos en estado no estirado, en
agua hirviendo, y se acondicionan después de esto a 20°C
y a 65% de humedad relativa. Los resultados se comparan en
la tabla 7.



305940

TABLA 7

torsión vueltas/m	"recuperación"	
	no fijado	fijado con vapor saturado bajo tensión
20	56	20
100	38	18
200	22	13
300	17	10
400	14	5
600	12	4

5 Los hilos estabilizados, por una parte, solamente por torsión a 200 vueltas por metro y más o, por otra parte, a 100 vueltas por metro y más, y por fijación en caliente bajo tensión, tienen, para una recuperación menor, un volumen aparente más grande y un poder cubriente y una retención del calor ventajosos, y convienen particularmente para tejer.

10

N O T A

15 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Intro-



305940

ducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento de preparación de hilos que se rizan espontaneamente por expansión, por hilado en estado fundido y estirado, caracterizado porque se estiran en caliente a una temperatura de por lo menos 60°C hilos no estirados que contienen filamentos individuales compuestos de poliamidas químicamente del mismo género, cuyos componentes acusan una diferencia en su doble refracción por lo menos de 0,002.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las poliamidas químicamente del mismo genero acusan una diferencia en su viscosidad por lo menos de 0,06.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los hilos que contienen exclusivamente filamentos individuales compuestos son termofijados en estado relajado después del rizado espontaneo.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se estabilizan bajo tensión hilos que contienen filamentos individuales compuestos y filamentos individuales homogéneos después de la expansión por torsión y/o termofijación.

25 5.- Procedimiento de preparación de hilos que se rizan espontaneamente por expansión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

305940

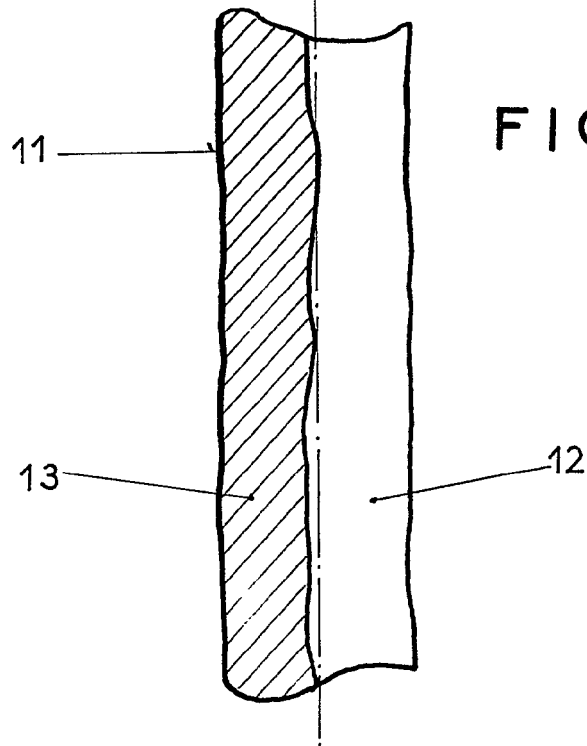
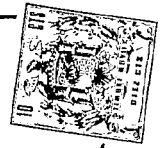


FIG. 3

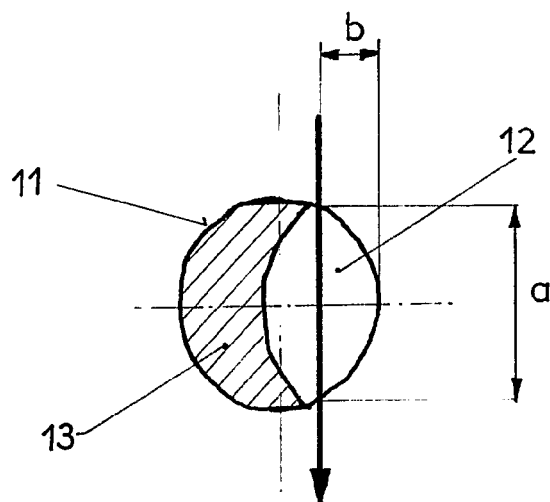


FIG. 4

Alberto da Fozalção
Fbr Fozal

305940



FIG.5

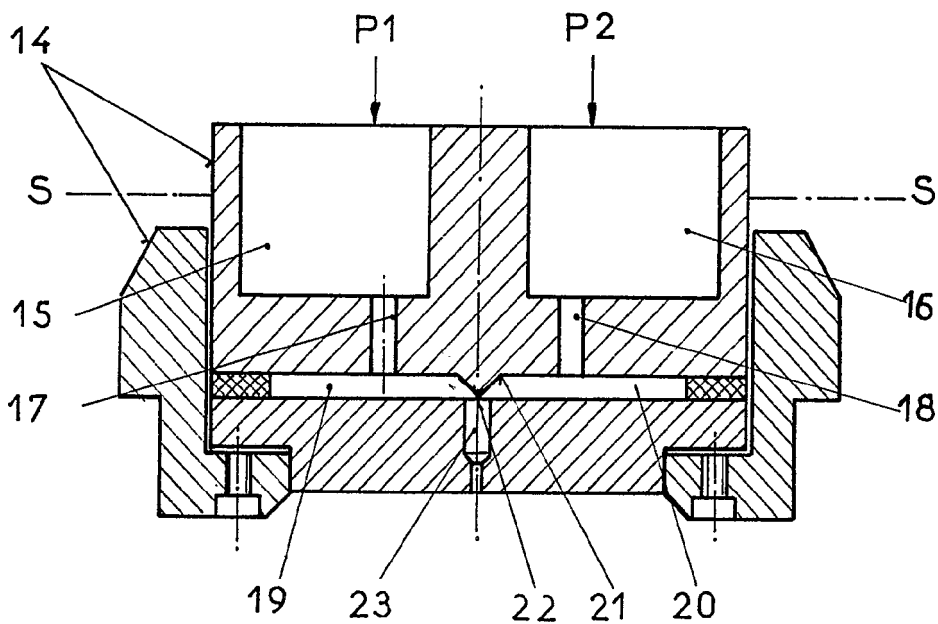
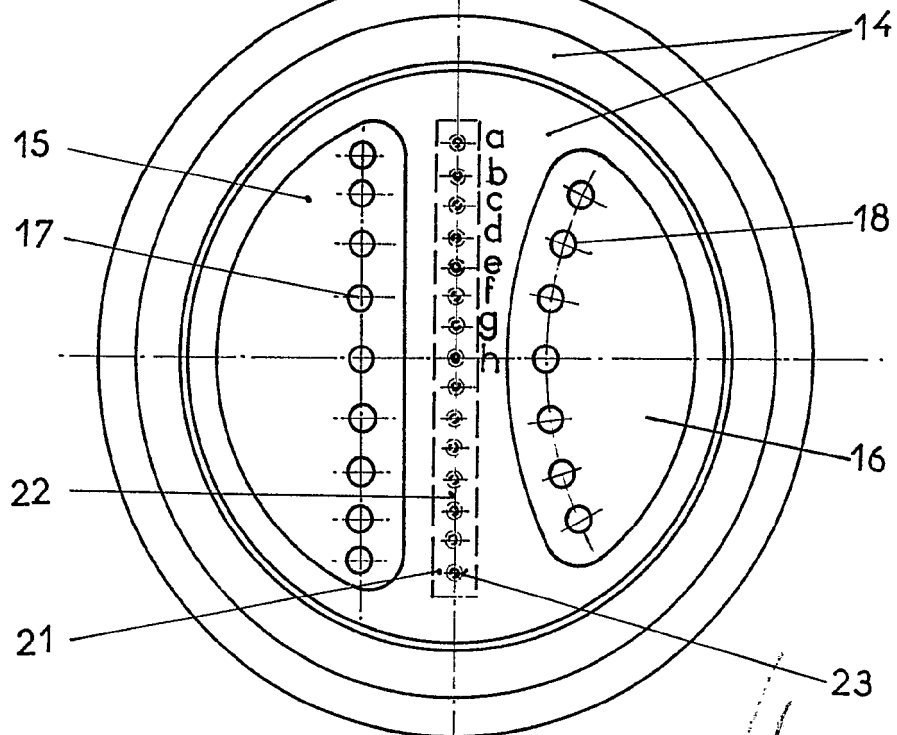


FIG.6



Albertus de ...
For Printer

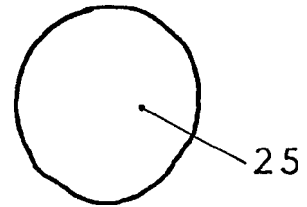
ESCAL

305940

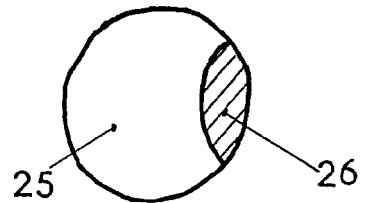


FIG. 7

24 a, b



24 c, d



24 e, f, g, h

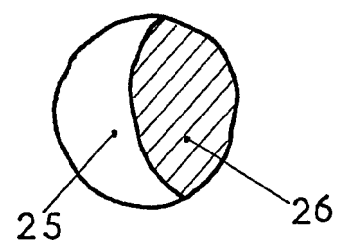
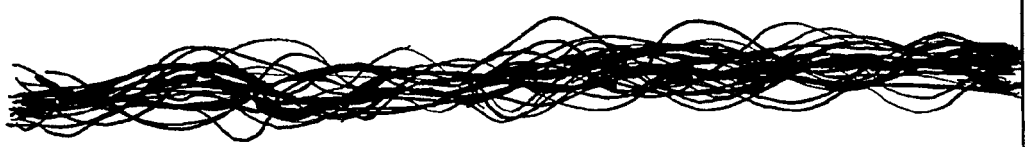


FIG. 8



Alfredo de S. ...
For ...