

D o l D 5/08, 5/10, 3/00, 5/00

369697

16



MEMORIA DESCRIPTIVA

- PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D-01</u>
SUBCLASE <u>H</u>

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS POR HILADO
EN ESTADO DE FUSION".

- PRIORIDAD : Pais : Estados Unidos de Norteamerica.
Serial núm. 751.459.
Fecha de depósito : 9 de agosto de 1.968.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma - U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

369697



La invención se refiere a un procedimiento para hilar, en estado de fusión, filamentos de polímeros sintéticos, y a los productos así obtenidos.

5 En la preparación de fibras de polímeros fusibles es costumbre expeler el polímero fundido por los orificios de una hilera dentro de una región donde la temperatura es inferior a la temperatura del polímero fundido. En la región más fría, el polímero fundido forma filamentos suficientemente sólidos para poder ser sacados de manera continua por un dispositivo transportador de hilo. Clásicamente, el polímero fundido es hilado a través de una hilera que tiene orificios separados entre sí por distancias relativamente grandes, con el fin de mantener separados los filamentos de nueva formación hasta que se han solidificado lo suficiente para que no se queden pegados o se junten. 10 En estas condiciones, la productividad de hilo por hilera es 15 baja incluso a la velocidad de arrollamiento mayor posible. El tamaño de la hilera puede ser aumentado sólo en grado limitado, debido a las altas presiones de la extrusión en estado de fusión.

20 La gran distancia entre agujero y agujero de las hileras clásicas de hilado en estado de fusión contrasta netamente con la que se emplea para el hilado en solución de viscosa, en el que los agujeros están tan cerca uno de otros, que, en una sola posición, puede hilarse un haz de varios miles de filamentos. Debido al menor espacio para la instalación, a la menor inversión en los equipos y a las menores gastos de mano de obra y de conservación, esta elevada densidad de agujeros de hilera 25 permite preparar fibras de un coste mucho más bajo que el posible con el hilado clásico en estado de fusión.

30 Un segundo inconveniente de los sistemas conocidos de hilado en estado de fusión está constituido por la dificultad



de acoplar las fases de la preparación del hilo. Una vez que el filamento ha sido hilado, es generalmente necesario su estiramiento para mejorar las propiedades mecánicas de los filamentos hasta un nivel aceptable. Sin embargo, la entrada del filamento en la fase de estiramiento se efectúa corrientemente a una velocidad necesariamente distinta de la velocidad de la salida del filamento de la fase de hilado. Por ejemplo, puede ser necesario estirar el filamento a una velocidad muy inferior a la deseable para hilarlo. En tales condiciones, lo mejor es interrumpir el procedimiento de preparación del hilado, es decir, envasar transitoriamente el hilo, después del hilado, para su uso subsiguiente en la fase de estiramiento. Incluso cuando es posible estirar el hilo a una velocidad suficiente para permitir esta operación inmediatamente a continuación de la de hilado, la velocidad de desplazamiento del hilo, a su salida de la operación de estiramiento, supera a menudo la capacidad de los equipos de manipulación del hilo corrientemente disponibles.

Podría evitarse esta dificultad sometiendo los filamentos a una extrusión suficientemente lenta para que los filamentos estirados pudieran ser recogidos a una velocidad razonable. Sin embargo, tal recurso reduciría la productividad de los procedimientos corrientes de hilado y, por consiguiente, sería económicamente indeseable.

Se ha propuesto producir filamentos hilados en estado de fusión con una elevada densidad de población por 6,45 cm². de superficie efectiva de hilado empleando un enfriamiento transversal por aire de cuando menos 49 m. por minuto, a una distancia no superior a 2,54 cm. de la placa de hilera, para solidificar los filamentos dentro de una distancia de 5 cm. de la placa de hilera misma. Sin embargo, no se ha hallado manera alguna de



36 96 97

aplicar este sistema sin que los filamentos se junten o fundan entre sí. Incluso si se demostrara que tal procedimiento era - factible, estaría sujeto a los riesgos de un fallo de suministro de aire, de indeseable variaciones en la velocidad de flujo del aire, de corrientes incontroladas de aire, de vibraciones del equipo, y similares.

Según la invención, se ha descubierto que esas dificultades pueden evitarse y que pueden hilarse en estado de fusión filamentos con una gran densidad de población de los mismos y a velocidades comerciales de producción haciendo entrar los filamentos hilados en estado de fusión por un espacio de aire de menos de 2,54 cm., y preferiblemente inferior a 1,3 cm. en un cuerpo de líquido de enfriamiento. También se ha comprobado que es deseable mantener la tensión superficial del líquido de enfriamiento inferior 65 dinas por centímetro. Se ha comprobado que los filamentos resultantes son marcadamente distintos, en sus características, de los correspondientes filamentos enfriados por aire.

En los dibujos:

La figura 1. es una representación esquemática de un sistema de hilado y de tratamiento de fibras según una forma de realización de la invención.

La figura 2, es una vista en planta de una placa de hilera que puede ser empleada en el sistema de la figura 1.

La figura 3, es una representación gráfica de las figuras de difracción de rayos X de una fibra de polipropileno tal como sale del hilado, enfriada por aire, y de una fibra de polipropileno tal como sale del hilado, enfriada por agua.

La figura 4, es una representación gráfica de unas figuras de difracción de rayos X de una fibra de polipropileno



enfriada por aire y estirada, y de una fibra de polipropileno enfriada por agua y estirada.

95 La figura 5, es una representación gráfica de la -
orientación de los cristales de una fibra de polipropileno tal
como sale del hilado, enfriada por aire, y de una fibra de po-
lipropileno hilada al aire, enfriada por agua.

100 Las figuras 6, 7, 8 y 9, son representaciones gráfi-
cas del calor absorbido u originado por cuatro muestras de fi-
bras, en exceso con respecto al que se hubiera observado en -
ausencia de un cambio de fase.

El procedimiento de la presente invención es aplica-
ble a cualquier polímero termoplástico orgánico sintético hila-
ble en estado de fusión, por ejemplo poliamidas, poliésteres ,
polihidrocarburos, como polietileno y polipropileno, poliureta-
105 nos, poliureas, polímeros vinílicos como el cloruro de polivi-
nilo, el cloruro de polivinilideno, y sus copolímeros, los po-
límeros acrílicos como el poliacrilonitrilo suficientemente -
plastificado para que sea fusible, los copolímeros de acriloni-
trilo, los hidrocarburos halogenados como policlorotrifluoro-
110 tileno, los poliacetales, los polianhídridos, los polioximeti-
lenos, los poliformales, los poliéteres, los politioéteres, los
polisulfuros, los politioésteres, las polisulfonas, las poli-
ticureas, las politicoamidas, las polisulfonamidas, las polimi-
das y los politriazoles. El grupo de poliamidas preferido com-
115 prende polímeros como la poli(hexamtilenadipamida), la poli(
hexamtilensebacamida), la poli(épsilon-caproamida), y sus copo-
límeros. Entre los poliésteres que pueden ser mencionados, ade-
más del poli(etilentereftalato), hay los correspondientes copo-
límeros que contienen ácido sebácico, ácido adípico, ácido
120 isoftálico, así como los poliésteres que contienen las unidades

369697¹



recurrentes derivadas de glicoles con más de dos carbonos en la cadena, por ejemplo, el glicol dietilénico, el glicol butilénico el glicol decametilénico y el trans-bis-1,4-(hidroximetil)-ciclohexano. Con fines de simplicidad, se describirá en términos de procedimiento para la producción de fibras de polipropileno una forma de realización específica de la invención.

125 Con referencia a la figura 1, se convierte polipropileno en su forma fundida en el dispositivo de extrusión (11) mediante una combinación de calor exterior y de calor originado por acción de corte, y se conduce por conductos separados a dos bombas medidoras de hilado en estado de fusión, accionadas por los motores (12 y 13). El polímero fundido es conducido a una velocidad medida desde las bombas medidoras, a través de filtros, a las placas de hilera (14 y 15), para que forme una pluralidad de filamentos en cada palanca digo, en cada placa de hilera. La temperatura de la masa extruída de fusión estará generalmente comprendida entre aproximadamente 204° C. y 343° C. para el polipropileno, y preferiblemente entre aproximadamente 232° y 302° C. La presión del dispositivo de extrusión estará comprendida generalmente entre aproximadamente 70 y 140 kgs./cm². La velocidad de hilado puede ser aumentada usando orificios de hilado más pequeños, aumentando la temperatura del líquido de enfriamiento, elevando la temperatura de fusión acompañada de un aumento de la velocidad de salida por cada orificio de hilera obtenido cambiando la velocidad de la bomba medidora. Los filamentos procedentes de las placas de hilera (14 y 15) pasan por un espacio de aire (16) y entran en un cuerpo (17) de líquido de enfriamiento, como por ejemplo agua, contenido en el tanque de enfriamiento (18). Los filamentos procedentes de la placa de hilera (14) pasan alrededor de una espiga fija de guía (19) hacia una segunda espiga -

130

135

140

145

150



fija de guía (21). Los filamentos procedentes de la placa de hilera (15) pasan alrededor de la espiga de guía (21) y pueden ser combinados con los filamentos de la placa de hilera (14) - para formar un haz de filamentos (22). El haz (22) es sacado del depósito de enfriamiento (18) y conducido a través de una a modo de escalera de tensión que comprende barras (28) de acero inoxidable y tubos ranurados (29). Las barras de tensión (28) crean una fuente de tensión constante para que los rodillos retardadores (31) ejerzan tracción, eliminan algún líquido de enfriamiento de la superficie de los filamentos y alinean los filamentos en una banda horizontal para que pasen uniformemente a través de los rodillos retardadores (31). Los tubos (29), previstos de ranuras transversales, comunican por la tubería (32) con la bomba de vacío (33) y quitan de los filamentos el exceso de agua.

Un juego de rodillos retardadores (31) es accionado positivamente a una velocidad constante y uniforme para sacar los filamentos del baño de enfriamiento y a través de la escalera de tensión. Los rodillos (31) sirven también como dispositivo retardador de los rodillos de estiramiento (34). Cada uno de los rodillos (31) puede ser calentado, por ejemplo, por calentadores de vapor o eléctricos. La temperatura adecuada de los rodillos (31) para tratar fibras de propileno está comprendida aproximadamente entre 110° y 166° C. El calentamiento de los rodillos (31) sirve el doble objeto de completar el secado de los filamentos y de precalentarlos para su ulterior acondicionamiento en el horno (35) de calentamiento por calor radiante.

El haz de filamentos es hecho pasar por tracción a través del horno (35) por un juego de rodillos (34) de estiramiento. En el caso de polipropileno, el horno (35) puede estar previsto para un tiempo de permanencia de 1 a 2 segundos para conseguir

369697



una temperatura de estiramiento de aproximadamente 121° - 149° C. Generalmente, los filamentos son estirados en el campo comprendido entre el 200 y el 800 por ciento y preferiblemente entre el 300 y el 500 por ciento. En la actualidad, es deseable que el estiramiento tenga lugar en forma de doblado hacia dentro a unos 30 cm. dentro del horno (35), medidos desde el extremo de entrada. - Un aplicador de acabado (36), del tipo de rodillo, puede hallarse instalado entre el horno (35) y los rodillos (34) de estiramiento para aplicarles un material de acabado a los filamentos estirados.

185

190 Los rodillos de estiramiento (34) pueden ser calentados a una temperatura adecuada, comprendida, por ejemplo, aproximadamente entre 110° y 166° C., para secar cuando menos parcialmente el material de acabado y recocer los filamentos estirados por fijación térmica, que reduce el encogimiento sucesivo.

195 Los filamentos estirados son conducidos sobre rodillos de guía (37) y luego entre rodillos de presión (38 y 39), entrando en el rizador de prensaestopas (41). El haz rizado es alimentado a una caja acumuladora o acodada (42), provista de un interruptor automático por caída de voltaje (43). El haz rizado es sacado de la caja acumuladora (42) y conducido alrededor del rodillo de guía (44) por el rodillo (45), accionado por el motor (46) de velocidad variable, que responde al interruptor automático (43) por caída de voltaje. El mando de la velocidad puede ser una velocidad variable de manera continua o velocidades de nivel múltiple, provocadas por el interruptor automático (43) que actúa a modo de

200 de indicador de nivel. Luego, el haz rizado es alimentado más allá del rodillo de guía (47) y al dispositivo (48) de corte en mechones. El mechón cortado puede ser depositado en una unidad (49) de almacenamiento. Si así se desea, el haz rizado puede ser alimentado a través de un "piddler" a unidades almacenadoras, y luego al

205

210



dispositivo (48) de corte en mechones.

La longitud del espacio de aire (16) que se extiende entre las caras de las hileras (14 y 16) y la superficie superior del cuerpo (17) de líquido de enfriamiento es, como se ha comprobado, crítica cuando se trata una elevada población de filamentos procedentes de las hileras. En general, el espacio (16) tiene que ser de una longitud inferior a 2,54 cm. cuando las hileras (14 y 15) tienen cuando menos 25 orificios de hilado cada 6,5 cm². de superficie efectiva de hilado, lo cual equivale a 4 orificios por cm². El término "superficie efectiva de hilado" indica el área circunscrita por la serie exterior de orificios de hilado de una figura. Así, con la placa de hilera de la figura 2, la superficie efectiva de hilado es un círculo que tiene un radio r que se extiende hasta la periferia exterior de los orificios de hilado de la serie exterior. Los orificios de hilado deberían estar separados entre sí, tanto dentro de una línea como las series circulares de la figura 2, como entre las líneas, por una distancia "d" de cuando menos 0,125 mm. y preferiblemente de cuando menos 0,25 mm., medida desde el borde exterior de un orificio hasta el borde exterior más próximo de un orificio adyacente. Para conseguir una elevada velocidad de producción en términos de hilos por hora, es deseable que cada placa de hilera tenga cuando menos 100 orificios de hilado, y preferiblemente cuando menos 500 orificios de hilado. Aun cuando el denier del filamento tal como sale del hilado estará generalmente comprendido aproximadamente entre 4 y 600, se ha comprobado que el procedimiento es particularmente adecuado para producir filamentos de un denier de hilado comprendido aproximadamente entre 60 y 500. Con una relación de estiramiento comprendida entre 2 y 6, los filamentos estirados tienen generalmente un denier unitario comprendido aproximadamente entre

369697



l y 300, y preferiblemente entre aproximadamente 15 y 100. Toda mayor longitud del espacio de aire con tales densidades de población de filamentos se traduce en filamentos soldados y en otros defectos. Cuanto más largo es el espacio de aire, tanto más sensible a las corrientes de aire resulta la operación de hilado.

245 Para impedir o reducir al mínimum toda corriente de aire alrededor del espacio de aire, pueden preverse diafragmas de choque. Por otra parte, el espacio de aire debería ser de cuando menos 3,2 mm. para impedir todo contacto del líquido de enfriamiento con la superficie inferior de la placa de hilera y que el calentamiento radiante de la superficie superior del líquido de enfriamiento por la placa de hilera pueda provocar una ebullición localizada del líquido de enfriamiento. Con densidades de población de filamentos comprendidas entre aproximadamente 5 y aproximadamente 16 orificios por cm². de superficie efectiva de hilado, el espacio de aire debería estar comprendido aproximadamente entre 3,2 mm. y 12,7 mm.

250 En una forma de realización preferida en la actualidad, que tiene una densidad de población de filamentos comprendida entre aproximadamente 6 y aproximadamente 12 por cm². de superficie efectiva de hilado, se ha comprobado que es deseable una longitud de espacio de aire comprendida aproximadamente entre 4,8 y 6,4 mm. La longitud del espacio de aire puede ser controlada utilizando una esclusa regulable (51) para separar la parte principal del tanque de enfriamiento (18) de la sección (52) de rebosamiento. Una tubería de purga (53) comunica con el fondo de la sección (52). En lugar

255 -o además- de una esclusa regulable o su equivalente, pueden estar previstos medios para efectuar un movimiento relativo del tanque de enfriamiento (18) con respecto a la hilera. Para mantener un nivel deseado de líquido de enfriamiento, puede emplearse un dispositivo de control de nivel del líquido. Si así se desea, el espacio

260

270

369697



de aire puede ser llenado de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, en lugar de aire. Líquido de reposición del líquido de enfriamiento puede ser alimentado por el conducto (54) al tanque (18) de líquido de enfriamiento. La temperatura del líquido de enfriamiento en el tanque (18) puede ser mantenida esencialmente constante por el dispositivo (55) de control y registro de la temperatura, que acciona una válvula (56) dispuesta en el conducto (54) y que responde a una comparación de la temperatura efectiva del líquido de enfriamiento, indicada por un sensor de temperatura (59) y de la temperatura deseada de enfriamiento, representada por el punto (58) regulado en el dispositivo de control (55). Si así se desea, el tanque de enfriamiento puede ser previsto de diafragmas de choque para reducir al mínimum las corrientes de circulación y las vibraciones. El líquido de reposición del líquido de enfriamiento puede ser agua de grifo de temperatura ambiente, o agua que ha sido enfriada, o calentada, según se desee.

También se ha descubierto que la tensión superficial del líquido de enfriamiento llega a constituir un importante factor con elevadas densidades de población de filamentos. Con una densidad de población de filamentos de cuando menos 4 orificios de hilado cada cm². de superficie efectiva de hilado, es deseable que la tensión superficial sea mantenida inferior a 65 dinas por centímetro. Con una densidad de población de filamentos de cuando menos 6 orificios de hilado por cm². de superficie efectiva de hilado, se prefiere en la actualidad que la tensión superficial del líquido de enfriamiento sea mantenida inferior a 55 dinas por centímetro. Para tener mayor seguridad en impedir la fusión de filamentos adyacentes, para contar con un mayor margen de seguridad y para reducir la precisión necesaria, se ha hallado deseable mantener generalmente la tensión superficial del líquido de enfriamiento infe-

369697



rior a 40 dinas aproximadamente por centímetro. Una tensión superficial de más de 65 dinas por centímetro es suficiente, con grandes densidades de población de filamentos, para provocar un movimiento lateral de los filamentos en el espacio de aire hasta el punto en que los filamentos adyacentes se adhieren entre sí. El movimiento lateral tiende también a introducir tensiones no uniformes en los filamentos. Con un corto espacio de aire, una elevada tensión superficial puede traducirse en una deformación de la superficie del líquido, suficiente para provocar el contacto del líquido de enfriamiento con la hilera, o una proximidad del calor radiante suficiente para inducir una ebullición localizada. Aun cuando es posible reducir la tensión superficial del líquido elevando la temperatura de éste, trabajar a elevadas temperaturas de enfriamiento aumenta el riesgo de una ebullición localizada, provocada por el calor radiante procedente de la hilera o por conducción desde el filamento que entra en el líquido de enfriamiento. Por consiguiente, el sistema preferido en la actualidad es el de usar un agente activo de superficie para reducir la tensión superficial. El agente activo de superficie puede ser alimentado por el conducto (61) al conducto (54), donde es mezclado con el líquido de enfriamiento. La velocidad de adición del agente activo de superficie puede ser controlada por el dispositivo (62) de control de proporción, que acciona la válvula (63) dispuesta en el conducto (61), que responde a la velocidad de flujo del líquido de enfriamiento por el conducto (54), indicada por el sensor de flujo (64) y la proporción deseada de agente activo de superficie con respecto al líquido de enfriamiento, representada por la entrada (65). En lugar de la válvula (63), puede usarse una bomba medidora. También se ha descubierto que el uso de un agente activo de superficie en

369697



el agua de enfriamiento favorece la eliminación del agua del haz de filamentos a su paso por la escalera.

E J E M P L O I

Se produjeron filamentos en cuatro tandas distintas usando un polipropileno de un flujo de fusión (ASTM D1238-62T, Condición L) de aproximadamente (12). Los datos del tratamiento están expuestos en la Tabla I.

=.=.=.=.=.=.=.=



363697

T A B L A I

DAOS DE TRATAMIENTO DE LA FIBRA

	I	II	III	IV
340	Tanda			
	Aire	Agua de 38°C	Agua de 38°C	Aire
	1,9	3-1/2	3-1/2	8,3
	Sistema de enfriamiento			
	Diámetro del cilindro de extrusión, cm.			
	246-274	232-274	232-302	255-263
	8	252	221	254
	0,76	1000	1000	70
	12	0,41	0,41	0,71
	35,4	945	276	208
	(a)	36,6	30,5	25,9
	1,5	40-150-40	40-150-40	40-150-40
	11,5	0,945	0,276	2,97
	251	8	8	0,5
	—	3,4	9,5	27,5
	—	236	86	86
	—	1/4	6,35	—
	—	—	—	—
	76	—	—	183
	5,8	—	—	9,75
	4,31	4,1:1	4,5:1	4,8:1+1,2:1 (e-stage)
	116/143 (d)	110	110	99/116 (d)
	152	149	137	150
	56	62	26	20
345	Temperatura del dispositivo de extrusión, °C.			
	Temperatura de fusión, °C.			
	Orificios de la hilera			
	Diámetro de los orificios de la hilera, mm.			
	Velocidad de producción, gramos/minuto			
	Paquete, mallas de los filtros			
	Velocidad de flujo, g/min./agujero			
	Densidad de población de filamentos, orificios/cm2 ESA			
	Relación de estiramiento (b)			
	Denier hilado por filamento			
	Espacio de aire, mm.			
	Longitud de la columna de enfriamiento de aire for-			
	zado, cm.			
	Longitud total de la columna de aire, m.			
	Relación de estiramiento			
	Temperatura de estiramiento, °C.			
	Velocidad final de estiramiento, m/min.			
	Denier estirado por filamento			

(a) 60-100-200-325-325-325-60.

(b) Relación entre la velocidad del filamento enfriado que sale del cuerpo de líquido de enfriamiento y la velocidad de la masa de fusión que pasa por los orificios de hilado.

(c) El rodillo de alimentación tenía una temperatura de 116°C, mientras que el rodillo de estiramiento tenía una temperatura de 143°C.

(d) El rodillo de alimentación tenía una temperatura de 99°C, mientras que el rodillo de estiramiento tenía una temperatura de 116°C.

T A B L A I

DATOS DE TRATAMIENTO DE LA FIBRA

		<u>I</u>	<u>II</u>
340	Tanda		
	Sistema de enfriamiento	Aire	Agua de
	Diámetro del cilindro de extrusión, cm.	1,9	3-1/2
	Temperatura del dispositivo de extrusión, °C.	246-274	232-274
	Temperatura de fusión, °C.	260	252
345	Orificios de la hilera	8	1000
	Diámetro de los orificios de la hilera, mm.	0,76	0,41
	Velocidad de producción, gramos/minuto	12	945
	m/minuto	35,4	36,6
	Paquete, mallas de los filtros	(a)	40-150-40
350	Velocidad de flujo, g/min./agujero	1,5	0,945
	Densidad de población de filamentos, orificios/cm ² ESA	1	8
	Relación de estiramiento (b)	11.5	3.4
	Denier hilado por filamento	251	236
	Espacio de aire, mm.	—	1/4
355	Longitud de la columna de enfriamiento de aire for-		
	zado, cm.	76	—
	Longitud total de la columna de aire, m.	5.8	—
	Relación de estiramiento	4.3:1	4.1:1
	Temperatura de estiramiento, °C.	116/143 ^(c)	110
360	Velocidad final de estiramiento, m/min.	152	149
	Denier estirado por filamento	56	62

(a) 60-100-200-325-325-325-60.

(b) Relación entre la velocidad del filamento enfriado que sale del cuadro y la velocidad de la masa de fusión que pasa por los orificios de hilado.

365 (c) El rodillo de alimentación tenía una temperatura de 116° C., mientras que el rodillo de hilado tenía una temperatura de 143° C.

(d) El rodillo de alimentación tenía una temperatura de 99° C., mientras que el rodillo de hilado tenía una temperatura de 116° C.



369697

T A B L A I

DATOS DE TRATAMIENTO DE LA FIBRA

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
	Aire 1,9	Agua de 38°C 3-1/2	Agua de 38°C. 3-1/2	Aire 8,3
ón, °C.	246-274 260 8	232-274 252 1000	232-302 221 1000	255-263 254 70
, mm.	0,76 12 35,4 (a)	0,41 945 36,6 40-150-40	0,41 276 30,5 40-150-40	0,71 208 25,9 40-150-40
ificios/cm2 ESA	1,5 1 11.5 251 ---	0,945 8 3.4 236 1/4	0,276 8 9.5 86 6.35	2,97 0.5 27.5 86 ---
de aire for- cm. m.	76 5.8	---	---	183 9.75
	4.3:1 116/143 ^(c) 152 56	4.1:1 110 149 62	4.5:1 110 137 26	4.8:1+1.2:1 (e-stage) 99/116 (a) 150 20

filamento enfriado que sale del cuerpo de líquido de enfriamiento y la que pasa por los orificios de hilado. a una temperatura de 116°C., mientras que el rodillo de estiramiento tenía a una temperatura de 99°C., mientras que el rodillo de estiramiento tenía

369697



370 La tanda IV representa un procedimiento comercial de hilado de filamentos de polipropileno que emplea un enfriamiento clásico por aire transversal, de una velocidad comprendida aproximadamente entre 12 y 55 m. por minuto. Las tandas II y III representan un tratamiento según la presente invención. En ausencia de un procedimiento comercial para producir filamentos de polipropileno enfriados por aire de un denier, como sale del hilado, superior a 100, se hizo la tanda I para obtener datos comparativos para la tanda II. Las tandas II y III son continuas, como se ilustra en la figura 1, pasando por el dispositivo de rizado, mientras que en las tandas I y IV el hilo, tal como salía del hilado, fué envasado y tratado luego en una máquina de estirar. A agua de grifo se le añadió detergente "Joy" de lavar platos, para obtener un líquido de enfriamiento de una tensión superficial inferior a 55 dinas por centímetro.

385 Las muestras 1A, 2A, 3A y 4A son respectivamente representativas de los filamentos, tales como salían del hilado, de las tandas I, II, III y IV. Las muestras 1B, 2B, 3B y 4B son representativas de los filamentos estirados producidos en las tandas I, II, III y respectivamente IV. Las características de las muestras están indicadas en la Tabla II.

= . = . = . = . = . =



3696.97

390

T A B L A II

PROPIEDADES FISICAS Y PARAMETROS DE ORIENTACION

Muestra no	Densidad por fl- lamiento (gpd)	Alargamiento (%)	Resistencia de rotura (gpd)	Modulo inicial (gpd)	Modulo de ruptura (gpd)	5% de m ^o de secante (gpd)	Densidad (g/cm ³)	Cristali- nidad (%) (a)	Velocidad de s ^o (kg/seg.)	Birrefrin- gencia (b)	α (c)	Punta de fusión (° C.)	ΔT _f (° C.)	
1A	251.	0.70	1230.	9.31	14.7	6.2	.9047	65.0	2.23	.002	.351	.053	164.	9.8
1B	56.	3.15	84.	5.80	46.4	24.5	.9074	68.4	3.57	.030	.746	.802	165.	9.6
2A	236.	0.74	770.	6.22	9.6	4.2	.8877	43.4	2.07	.001	.247	.024	164.	11.8
2B	62.	2.98	64.	4.89	48.6	25.1	.8955	53.3	3.55	.029	.745	.734	166.	16.4
3A	86.	—	—	—	—	—	.8877	43.4	2.04	.002	.222	.048	163.	10.4
3B	26.	2.92	119.	6.43	30.7	22.7	.8947	52.3	3.48	.029	.734	.731	166.	11.0
4A	86.	—	—	—	—	—	.8973	55.6	2.21	.003	.341	.076	162.	9.8
4B	20.	4.98	47.	7.32	39.5	40.0	.9069	67.8	3.95	.031	.793	.826	170.	15.6

(a) Calculado a base de los valores de densidad.

(b) Factor de orientación de Moseley, calculado a base de la velocidad a -18° C.

(c) Factor de orientación óptica de De Vries, calculado a base de la birrefringencia.

405

390

T A B L A II

PROPIEDADES FISICAS Y PARAMETROS DE ORI

	Muestra nº	Denier por filamento	Tenacidad (gpd)	Alargamiento (%)	Resistencia de rotura (gpd)	Modulo inicial (gpd)	5% de módulo de secante (gpd)	Densidad (g/cm ³)	Cristalinidad (%) (a)
395	1A	251.	0.70	1230.	9.31	14.7	6.2	.9047	65.0
	1B	56.	3.15	84.	5.80	46.4	24.5	.9074	68.4
	2A	236.	0.74	770.	6.22	9.6	4.2	.8877	43.4
	2B	62.	2.98	64.	4.89	48.6	25.1	.8955	53.3
400	3A	86.	—	—	—	—	—	.8877	43.4
	3B	26.	2.92	119.	6.43	30.7	22.7	.8947	52.3
	4A	86.	—	—	—	—	—	.8973	55.6
	4B	20.	4.98	47.	7.32	39.5	40.0	.9069	67.8

(a) Calculado a base de los valores de densidad.

405

(b) Factor de orientación de Moseley, calculado a base de la ve

(c) Factor de orientación óptica de De Vries, calculado a base

3696.97



T A B L A II

PROPIEDADES FISICAS Y PARAMETROS DE ORIENTACION

temperatura (pd)	Modulo inicial (gpd)	5% de módulo de secante (gpd)	Densidad (g/cm ³)	Cristalinidad (%) (a)	Velocidad sónica (kg/seg.)	Birrefringencia	(b) α	(c) f	Punta de fusión (° C.)	$\Delta T_{\frac{1}{2}}$ (° C.)
31	14.7	6.2	.9047	65.0	2.23	.002	.351	.053	164.	9.8
30	46.4	24.5	.9074	68.4	3.57	.030	.746	.802	165.	9.6
22	9.6	4.2	.8877	43.4	2.07	.001	.247	.024	164.	11.8
39	48.6	25.1	.8955	53.3	3.55	.029	.745	.734	166.	16.4
	—	—	.8877	43.4	2.04	.002	.222	.048	163.	10.4
43	30.7	22.7	.8947	52.3	3.48	.029	.734	.731	166.	11.0
	—	—	.8973	55.6	2.21	.003	.341	.076	162.	9.8
32	39.5	40.0	.9069	67.8	3.95	.031	.793	.826	170.	15.6

• los valores de densidad.

• ión de Moseley, calculado a base de la velocidad a -18° C.

• ión óptica de De Vries, calculado a base de la birrefringencia.

369697



La figura ecuatorial de difracción a los rayos X de la muestra 2A enfriada en agua está representada por la línea curva continua de la figura 3, mientras que la línea curva de guiones representa la figura ecuatorial de difracción de rayos X de la muestra 1A enfriada por aire. La línea curva continua de la figura 4, representa la figura ecuatorial de difracción de rayos X de la muestra 2B enfriada en agua, mientras que la línea curva de guiones de la figura 4 representa la figura ecuatorial de difracción de rayos X de la muestra 1B enfriada con aire. Los datos de difracción de rayos X indican que tanto la muestra 1A enfriada con aire, tal como sale del hilado, como la muestra 1B estirada, enfriada con aire, existen en la forma de cristales monoclinicos corrientemente observados en el polipropileno cristalino. Los cristales de las muestras 1A y 1B tienen una longitud de aproximadamente 70 Å. Las figuras de difracción de rayos X de las muestras 2A y 2B enfriadas en agua indican un grado de orden que no es ni amorfo ni cristalino, sino algo entre ambos. Según una teoría, estas muestras contienen pequeños cristales deformados de la forma hexagonal o monoclinica en un grado de cristalinidad inferior al corriente, siendo el tamaño medio de las cristalitas de aproximadamente 30 Å ó menos. Esta muestra 2A enfriada con agua, tal como sale del hilado, tiene una figura de difracción de rayos X, para el ángulo de difracción 2θ , comprendida entre $10^{\circ}2\theta$ y $25^{\circ}2\theta$ y caracterizada por tener sólo dos puntas, ambas anchas, una dispuesta aproximadamente a $15^{\circ}2\theta$ y la segunda punta dispuesta aproximadamente a $21,2\theta$. La punta dispuesta a aproximadamente $15^{\circ}2\theta$ tiene una anchura de aproximadamente $3^{\circ}2\theta$ al 80 por ciento de su altura. La muestra enfriada en agua y estirada 2B tiene una figura ecuatorial de difracción de los rayos X, para el ángulo de difracción



20, caracterizada por una sola punta comprendida entre 10°20' y 25°20', estando dispuesta dicha punta a aproximadamente 15°20' y teniendo una anchura de aproximadamente 4°20' al 50 por ciento de su altura.

En la muestra de fibra 1A enfriada con aire, tal como sale del hilado, se muestra alguna orientación preferencial con respecto al eje de la fibra. En la figura 5, las curvas de guiones representan la figura de orientación de los cristales de la muestra 1A, enfriada con aire, tal como sale del hilado, a ángulos de difracción de rayos X de 14.1°20' y 16.9°20'. La figura de orientación de los cristales para el ángulo de difracción de rayos X a 16.9°20' es una medida de la orientación del plano 040 con respecto al eje de la fibra. La figura de la orientación de los cristales para el ángulo de difracción de rayos X a 14.1°20' es una medida de la orientación del plano 110 con respecto al eje de la fibra.

En la figura 5, el máximo a $\phi=90^\circ$ para la figura 16.9°20' de la muestra 1A enfriada por aire, tal como sale del hilado, indica una ligera alineación preferencial del eje monoclinico C (eje molecular) con respecto al eje de la fibra, mientras que el máximo a $\phi=0^\circ$ para la figura 14.1°20' de la muestra 1A indica alineación preferencial del eje A paralelo al eje de la fibra. En contraste, tanto la figura 14.1°20' y la figura 16.9°20' de la muestra 2A tienen sólo máximos ecuatoriales; así, alguna orientación preferencial del eje C solamente existe en esta muestra, si se supone que la muestra se compone de pequeños cristales monoclinicos.

Los valores porcentuales de cristalinidad, K, de estas fibras fueron calculados a base de sus densidades, ρ , usando la relación :

$$K = \frac{\rho - \rho_{am}}{\rho_c - \rho_{am}} \times 100 ,$$



470 donde ρ_{am} y ρ_c son las densidades de polipropileno amorfo y de polipropileno cristalino monoclinico al 100 por ciento. Los valores de $\rho_{am} = 0.8535$ y $\rho_c = 0.9323$ fueron tomados de P.H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience (1963). Los resultados, reproducidos en la Tabla II, indican que los filamentos de polipropileno enfriados en agua, estirados y sin estirar, (muestras 2A, 2B, 3A y 3B), son, de manera significativa, 475 menos cristalinos que los correspondientes filamentos enfriados en aire. En general, las fibras de polipropileno enfriadas en agua tales como salen del hilado, producidas según la invención, tienen una cristalinidad de menos del 50 por ciento, mientras que las correspondientes fibras enfriadas en agua, tales 480 como salen del hilado, tienen una cristalinidad de menos del 55 por ciento.

485 Los parámetros de la orientación molecular media fueron determinados para estas fibras por birrefringencia y también por velocidad sónica. Este último método hace uso de la relación :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{C_u}{C} \right)^2 \quad (1.)$$

490 donde C_u es la velocidad sónica en un ejemplar no orientado y C es la del ejemplar de ensayo. Esta relación ha sido propuesta por Moseley, J. Appl. Polymer Sci. 3, 266 (1960). Moseley demostró que la velocidad sónica era independiente de la cristalinidad por debajo de la temperatura de transición de vidrio, T_g , y por consiguiente mide la orientación molecular total (amorfa más cristalina) a estas temperaturas. El valor de C_u 495 para el polipropileno a $-18^\circ C.$, temperatura muy inferior a T_g , se comprobó que era 1.796 km/seg. por Sheehan, Wellman y Cole,



Textile Research Journal, 626 (Julio, 1965). Por consiguiente
muestras mediciones de velocidad sónica fueron hechas a -182
C., y en la ecuación (1) se usó 1.796 km/seg. para calcular α .

500

El factor f de orientación óptica es definido como:

$$f = \frac{\Delta}{\Delta \text{Max.}} \quad (2.)$$

donde Δ es la birrefringencia y $\Delta \text{Max.}$ es la birrefringencia
máxima que podría tener una muestra de la misma cristalinidad.

505

Esta cantidad es dada por:

$$\Delta_{\text{max.}} = \beta \Delta^{2c} + (1-\beta) \Delta^{2am} \quad (3.)$$

donde β es la cristalinidad fraccional y Δ^{2c} y Δ^{2am} son
las birrefringencias intrínsecas de las regiones cristalina y
respectivamente amorfa. Estas cantidades han sido determinadas

510

para el polipropileno cristalino por R.J. Samuels, J. Polymer
Science A, 3, 1741 (1965).

$$\Delta^{2c} = 33.1 \times 10^{-3} \quad \text{y}$$
$$\Delta^{2am} = 46.8 \times 10^{-3}$$

515

Estos valores fueron usados juntamente con los valores de densi-
dad de cristalinidad en la Tabla II para calcular los factores
de orientación óptica de esas muestras. Estos parámetros debe-
rían también medir la orientación molecular total de la fibra.

520

Los parámetros de orientación indicados en la Tabla II
concuerdan perfectamente para las fibras estiradas de 60 dpf.
Sin embargo, hay una considerable diferencia entre los valores
ópticos y acústicos para las muestras sin estirar. Este puede
ser debido al hecho de que la técnica de la birrefringencia mide
la birrefringencia media en toda la sección transversal del fila-
mento, mientras que la onda sonora se propaga a lo largo del fi-

369697



525 lamento y, si hay un efecto superficie-núcleo, es decir, un
gradiente de orientación en el sentido radial de la fibra con
orientación más elevada en la superficie, el método acústico
podría ser un factor de orientación más alto que el método óp
tico debido al más rápido desplazamiento de la onda sonora a
530 lo largo de la superficie, de más alta orientación. Ambos mé-
todos indican que las muestras enfriadas con aire son conside
rablemente más orientadas que las muestras enfriadas en agua
en estado no estirado.

Los dos factores de orientación de las muestras es-
535 tiradas de 20 dpf concuerdan perfectamente entre sí o indican
que la muestra enfriada con aire 4B está más altamente orien-
tada que la muestra 3B, enfriada con agua.

Se realizaron tandas de análisis térmico con todas
las muestras empleando el Calorímetro de Exploración Diferen-
540 cial Perkin-Elmer (DSC), a una velocidad de exploración de
10² C./min. Los cambios entálpicos asociados con los cambios de
fase del polímero fueron calculados a base de estas tandas y los
de las muestras 1A, 2A, 3A y 4A, tales como salieron del hilado,
están presentados gráficamente en las figuras 6 - 9 respectiva-
545 mente. La ordenada de estos gráficos $\frac{dh}{dT}$ es definida como el ca-
lor, en calorías, absorbido o producido por la muestra por gra-
mo y por grado C. en exceso del que se hubiera observado en
ausencia de un cambio de fase. Los valores negativos de $\frac{dh}{dT}$ indi-
can un cambio de fase exotérmico, como por ejemplo la cristali-
550 zación, mientras que los valores positivos indican un cambio de
fase endotérmico, como por ejemplo una fusión. La temperatura a
la cual se presenta el máximo de la punta endotérmica es lla-
mada clásicamente "punta de fusión". Estos valores están indica-
dos en la Tabla II. Como los cristales pequeños o deformados se



- 555 funden a una temperatura inferior a la de los cristales más grandes o más perfectos, la anchura de las puntas endotérmicas puede ser usada como una medida de la distribución de las cristalitas en cuanto a tamaño y perfección. Las anchuras de punta a la mitad del máximum están indicadas en la Tabla II.
- 560 Todas las curvas del DSC muestran la conducta de fusión normal del polipropileno monoclinico. Sin embargo, en varias de las curvas hay ciertos efectos significativos de los que debería hablarse. Las fibras enfriadas en agua y sin estirar muestran una transición exotérmica en el campo comprendido entre 60° y 120° C., encontrándose la punta exotérmica a 90° C aproximadamente. Esto ha sido atribuido a la "conversión del estado enfriado al estado monoclinico" por J.A. Gailey y R.H. Ralston, SPE Trans. 4, 29 (1964). Esta transición no estaba presente en ninguna de las muestras enfriadas por aire.
- 570 La tenacidad, el alargamiento y el módulo fueron medidos en todas las muestras, excepto las dos muestras sin estirar de 86 dpf. Estos resultados están recogidos en la tabla II. Las propiedades de tracción no son corrientemente medidas en las fibras sin estirar, ya que no proporcionan indicación alguna de las propiedades del producto acabado. Sin embargo, se midieron las propiedades de las fibras sin estirar de 240 dpf, para comparar los dos procedimientos de hilado sin la complicación de la fase de estirado. Estos resultados indican que el módulo inicial y el módulo con el 5% de la muestra 1A enfriada por aire son
- 575
- 580 considerablemente más altos que los de la muestra 2A enfriada por agua. Esto es conforme a la mayor orientación y mayor cristalinidad de la muestra enfriada por aire. La mayor resistencia de rotura de la muestra 1A enfriada por aire, es decir la mayor tenacidad de rotura basada en el denier de rotura, indica que

360697



585 por el procedimiento de enfriamiento con aire se obtiene una fibra más fuerte.

Los datos muestran que las propiedades de tracción de las fibras estiradas de 20 dpf, muestras 3B y 4B, son notablemente distintas. La tenacidad y los módulos de la muestra 590 4B enfriada por aire son más altos que los de la muestra 3B enfriada por agua y el alargamiento de la muestra enfriada por aire es inferior al de la muestra enfriada por agua. Estos resultados son conformes a los más altos factores de orientación de las fibras enfriadas por aire. El módulo inicial inferior 595 de la fibra tratada con enfriamiento por agua indica que esta muestra tiene una rigidez inferior en un 30% aproximadamente a la de la muestra enfriada por aire, ya que la rigidez a la flexión de una fibra redonda, es decir el par necesario para doblar la fibra al radio unitario de curvatura, es proporcio- 600 nal al módulo de tracción inicial y a la 4ª potencia del radio de la fibra. Véanse "Physical Properties of Textile Fibers" por Morton y Hearle, pág. 378, "Mechanics of Deformable Bodies", de Sommerflet, pág. 297, ó "Fórmulas for Stress and Strain", de Roark, pág. 94.

605

E J E M P L O 2

Se hizo una tanda con polipropileno de un índice de fusión de aproximadamente 12 con un sistema de hilado con enfria- 610 miento por agua del tipo ilustrado en la figura 1, empleando un dispositivo de extrusión de 5 cm. y una sola placa de hilera. La placa de hilera contenía 752 agujeros de un diámetro de 0,51 mm. con una densidad de población de filamentos de 10 orificios de hilado por cm² de superficie efectiva de hilado. La longitud del espacio de aire era de 1,3 cm. Como líquido de enfriamiento, se



empleó agua de grifo de una temperatura de aproximadamente 21°
615 C. y de una tensión superficial de aproximadamente 72 dinas
por centímetro. Los filamentos tales como salían del hilado,
enfriados por agua, tenían un denier por filamento de aproxi-
madamente 262 y fueron sacados del tanque de enfriamiento a una
velocidad de aproximadamente 14 m. por minuto. Luego, el hilo
620 fué estirado en frío hasta un denier por filamento de aproxima-
damente 116. Inicialmente, un considerable número de filamentos
se juntó en el espacio de aire. Entonces, se añadió un agente
activo de superficie para reducir la tensión superficial del
agua de enfriamiento a menos de 40 dinas por centímetro, que-
625 dando así eliminado el problema de las uniones de filamentos.

Se hizo una segunda tanda con el mismo equipo, excep-
to que los filamentos enfriados fueron sacados del tanque de en-
friamiento a una velocidad de aproximadamente 38 m. por minuto
para obtener filamentos salidos del hilado de un denier por fi-
630 lamento de aproximadamente 62.5. Se volvió a usar un agente ac-
tivo de superficie para mantener la tensión superficial del lí-
quido de enfriamiento a menos de 40 dinas por centímetro, lo
que evitó la unión de filamentos.

Se hizo una tercera tanda omitiendo el agente activo
635 de superficie, con agua de enfriamiento de una temperatura de
77° C. y una tensión superficial de aproximadamente 63 dinas
por centímetro. No se advirtió cantidad importante alguna de
uniones de filamentos.



E J E M P L O 3

640 Se hizo una tande con polipropileno de un índice de
fusión de aproximadamente 12 en un sistema de hilado con en -
friamiento por agua del tipo ilustrado en la figura 1, emplean
do un dispositivo de extrusión de 6,4 cm. y una placa de hile-
645 ra provista de 1000 orificios de hilado de un diámetro de 0,41
mm. y una densidad de población de filamentos de 8 por centí-
metro cuadrado de superficie efectiva de hilado. La temperatu-
ra de la placa de extrusión era de 302° C. para una temperatu-
ra de fusión de aproximadamente 254° C. y una velocidad de pro-
ducción de aproximadamente 56 kgs. por hora. Los rodillos (31)
650 trabajan a 110° C. y a 30,5 m. por minuto. Como líquido de en-
friamiento, se empleó agua de grifo que contenía una cantidad
de agente activo de superficie suficiente para producir una
tensión superficial de menos de 40 dinas por centímetro, de
una temperatura de trabajo de aproximadamente 41° C. Cuando el
655 espacio de aire era superior a 2,54 cm., los filamentos se
juntaban haciendo impráctica, si no imposible, la producción.
Cuando el espacio de aire se encontraba entre 2,54 cm. y 1,3
cm., se notaron algunos casos de unión de filamentos. Cuando
el espacio de aire era reducido a un campo comprendido entre
660 3,2 mm. y 6,4 mm., el problema de la unión de los hilos quedó
eliminado.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del
procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y
las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en
665 la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden se-
cundario, pudiéndose emplear aquellas que mejor convengan en
tanto no alteren fundamentalmente las particularidades caracte-
rísticas.



670 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

675 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

680 1). Procedimiento para la producción de fibras por hilado en estado de fusión, que comprende la extrusión de un polímero termoplástico fundido por cuando menos una hilera provista de cuando menos 4 aberturas por centímetro cuadrado de superficie efectiva de hilado y la conducción de los filamentos resultantes por un espacio de aire dentro de un líquido de brusco enfriamiento, con lo que los filamentos se solidifican, 685 teniendo dicho espacio de aire una longitud inferior a 2,54 cm, medida entre la superficie de la hilera y la superficie del líquido de brusco enfriamiento, estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la tensión superficial del líquido de brusco enfriamiento es mantenida por debajo de 690 65 dinas por centímetro.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el número de aberturas por centí-



695 metro cuadrado de superficie efectiva de hilado está comprendido entre 5 y 16.

3) Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el número de aberturas por hilera es de cuando menos 100.

700 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que la fibra bruscamente enfriada tiene, por filamento, un denier comprendido entre 4 y 600.

705 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la tensión superficial es mantenida por debajo de 55 dinas por centímetro.

710 6). Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el líquido de brusco enfriamiento es agua y su tensión superficial es mantenida por debajo de 40 dinas por centímetro mediante la adición a la misma de un agente activo de superficie.

7) Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que los filamentos enfriados bruscamente son estirados hasta un denier por filamento comprendido entre 1 y 300.

715 8). Procedimiento, según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de que el número de orificios por centímetro cuadrado de superficie efectiva de hilado está comprendido entre 6 y 12, de que los filamentos enfriados bruscamente tienen un denier comprendido entre 60 y 500 por filamento y son estirados hasta un denier comprendido entre 15 y 100 por filamento.

720 9). Procedimiento según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de que cada hilera tiene cuando menos 500 orificios y de que los filamentos estirados, en forma de haz, son rizados.



725

10). Procedimiento según la reivindicación 9), caracterizado por el hecho de que los filamentos rizados son cortados para obtener fibras de mechón.

730

11). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el espacio de aire tiene una longitud comprendida entre 3,2 y 12,7 mm.

12). Procedimiento según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de que dicha longitud está comprendida entre 4,8 y 6,4 mm.

735

13). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el polímero termoplástico es polipropileno.

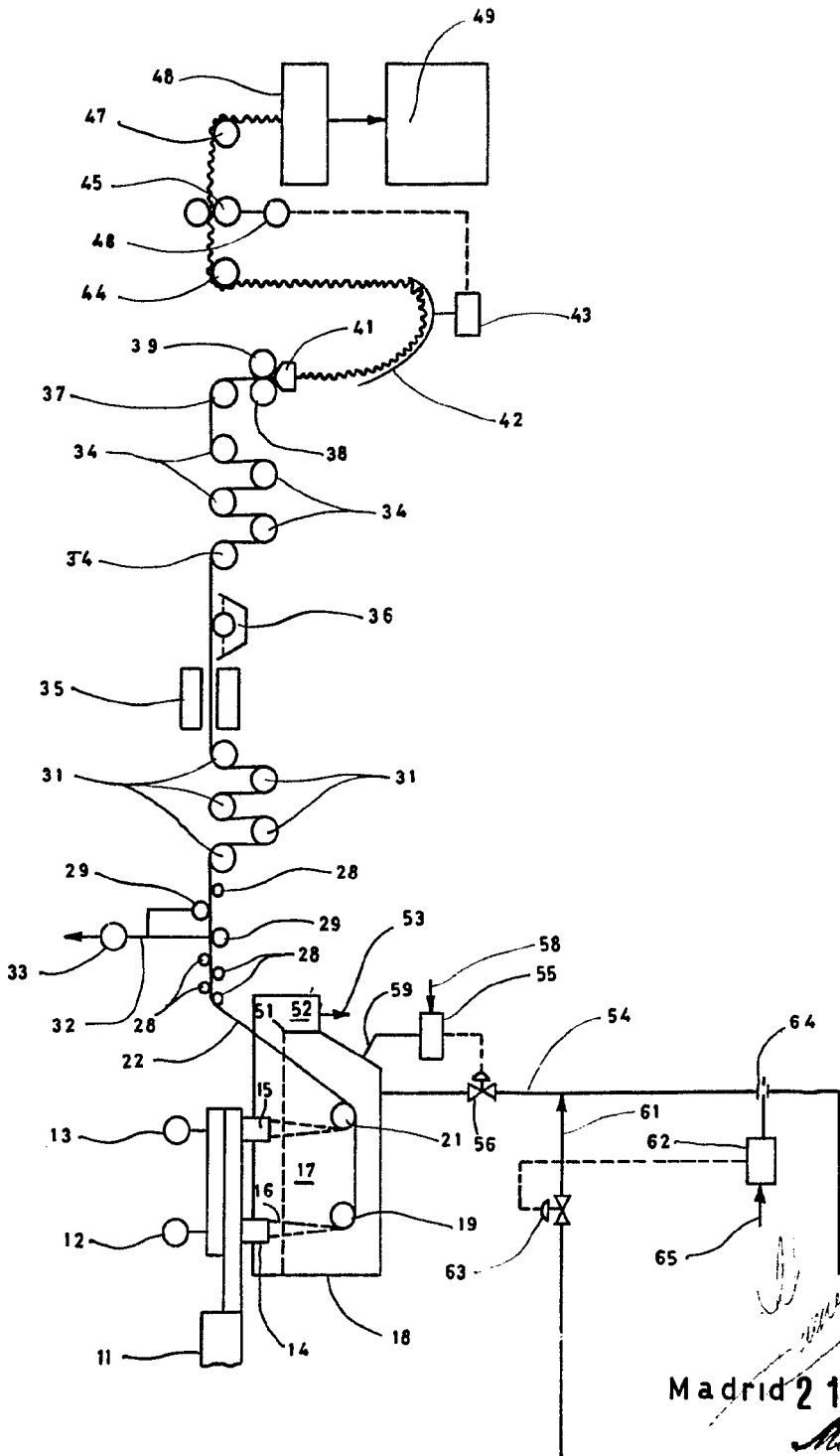
14). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE FIBRAS POR HILADO EN ESTADO DE FUSIÓN".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y cinco hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

MADRID, 21 de Julio de 1.969.

P. A.
Modesto Peto
PP

FIG. 1ª 369697



ESCALA VARIABLE

Madrid 21 JUL. 1969

Modesto Polo

FIG. 9ª

369697

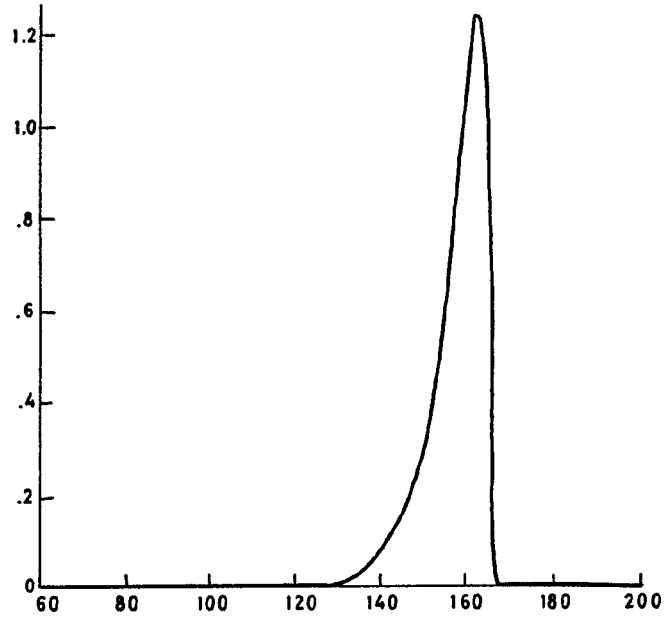
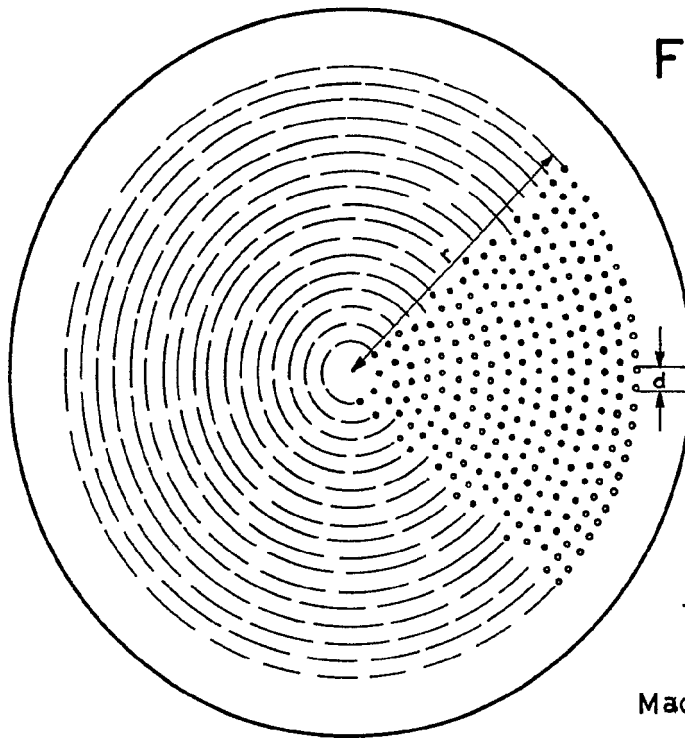


FIG. 2ª



ESCALA VARIABLE

Madrid
Madrid 21 JUL. 1969
Modesto Polo

FIG. 3ª

369697

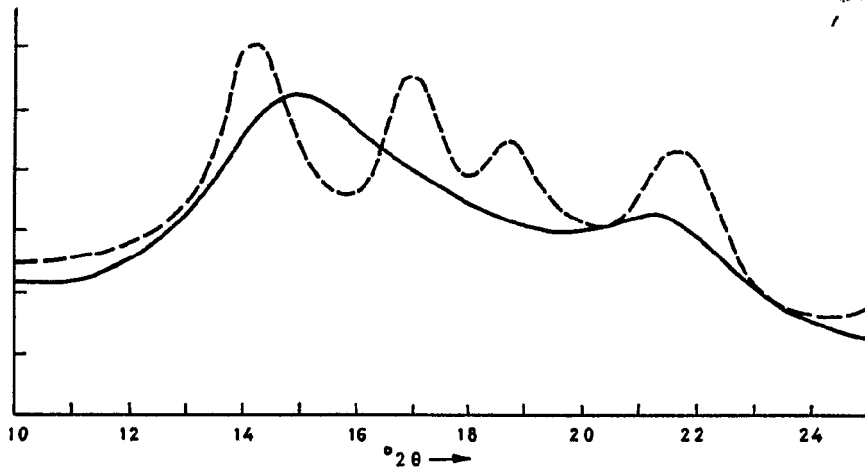
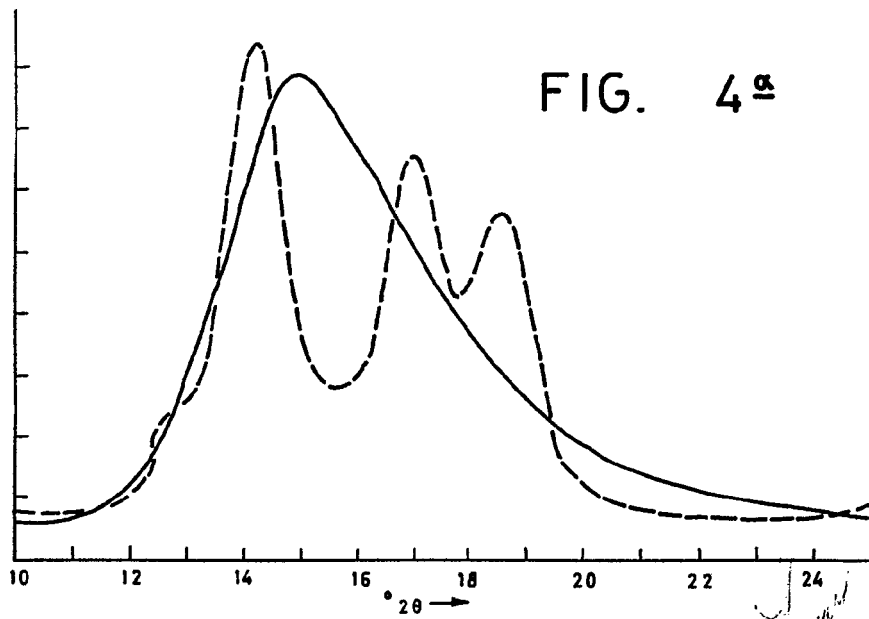


FIG. 4ª



Madrid 21 JUL. 1960

Modesto Polo

ESCALA VARIABLE

FIG. 5ª 369697

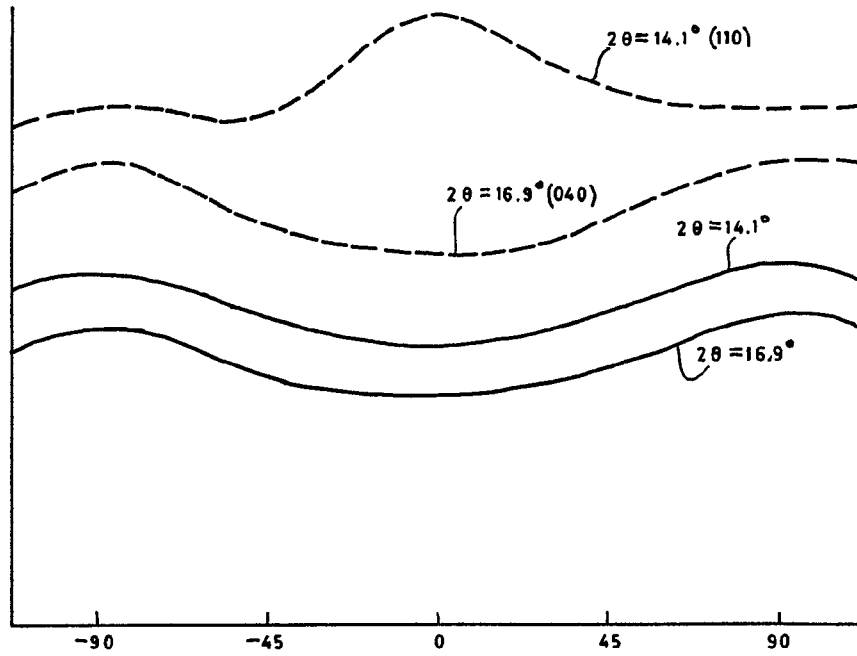
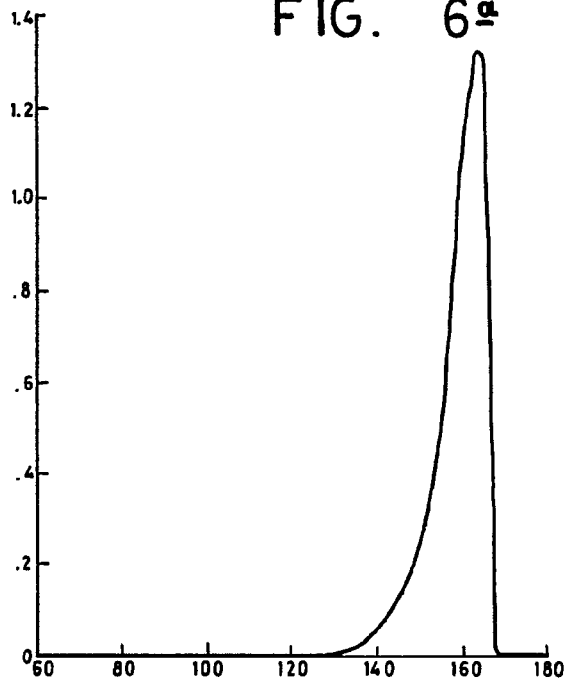


FIG. 6ª



Madrid 21 JUL. 1969
Modesto Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE

FIG. 7ª

369697

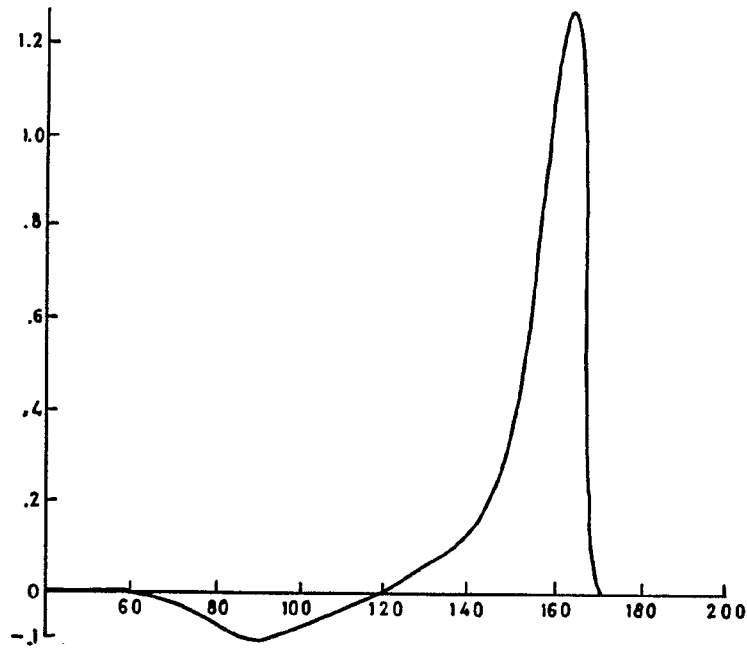
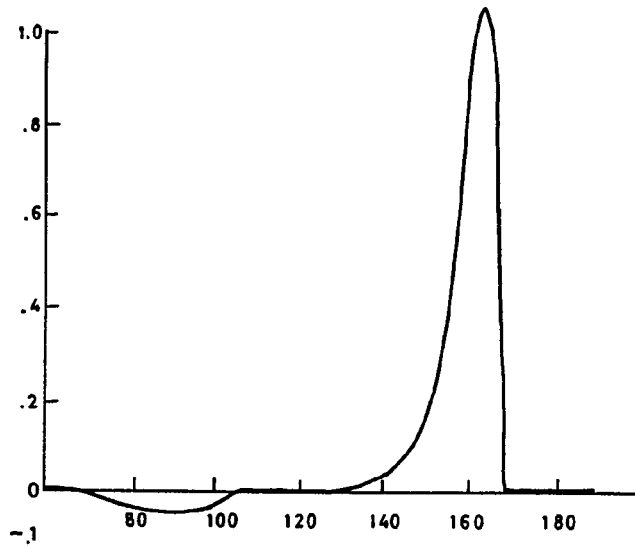


FIG. 8ª



Madrid 21 JUL. 1969

Modesto Polo

ESCALA VARIABLE