



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 566**

51 Int. Cl.:

C08G 81/00 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

D01F 8/00 (2006.01)

A61L 17/00 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

A61L 17/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99118061 .3**

96 Fecha de presentación : **23.09.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **0992529**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2000**

54

Título: **Copolímeros de bloque y artículos quirúrgicos de ellos.**

30

Prioridad: **09.10.1998 US 103761 P**

73

Titular/es: **Tyco Healthcare Group L.P.**
60 Middletown Avenue
North Haven, Connecticut 06473, US

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2009

72

Inventor/es: **Roby, Mark y**
Jonn, Jerry Ying

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2009

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 326 566 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de bloque y artículos quirúrgicos de ellos.

5 **Fundamento**1. **Campo técnico**

10 La presente revelación se refiere a métodos para fabricar copolímeros de bloques de uso en la producción de artículos quirúrgicos tales como suturas, y más particularmente a un método para fabricar copolímeros de bloques bioabsorbibles transesterificando dos o más pre-polímeros.

15 **2. Fundamento de la técnica relacionada**

Los métodos para fabricar monofilamentos que sean suturas quirúrgicas adecuadas incluyen las etapas de extruir al menos un polímero bioabsorbible o no bioabsorbible para proporcionar filamentos, extender o estirar los filamentos solidificados para conseguir orientación molecular y recocer los filamentos extendidos para liberar tensiones internas. Véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N° 3.092.891, 3.106.442, 3.630.205, 4.911.165, 5.217.485 y la Memoria descriptiva de la Patente del Reino Unido N° 1.588.081 y la Solicitud de Patente Europea N° 415.783.

20 Los ejemplos de copolímeros usados para fabricar artículos quirúrgicos tales como suturas incluyen, por ejemplo, copolímeros de dibloques, simbolizados por una estructura de bloques AB, o copolímeros de tribloques, simbolizados por una estructura de bloques ABA, en los que A y B representan cadenas polímeras que tienen unidades repetidas de un tipo dado en los que la cadena A y la cadena B se derivan cada una normalmente de diferentes componentes monómeros de diferentes combinaciones de monómeros. Véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N° 4.826.945 de Cohn *et al.* y 4.438.253 de Casey *et al.*

30 La transesterificación que tiene lugar en poliésteres bioabsorbibles produce un alto grado de redistribución y aleatoriedad que impide que el copolímero transesterificado resultante tenga una estructura de bloques bien definida. Véase, por ejemplo, la Patente de los EE.UU. N° 5.252.701 de Jarrett *et al.* Tal aleatoriedad afecta también a las propiedades del producto quirúrgico final, tales como retención de resistencia *in vivo* así como otras propiedades químicas y físicas tales como solubilidad, fragilidad y velocidad de absorción. Sería deseable tener un método sencillo para fabricar un artículo quirúrgico a partir de un copolímero de bloques bioabsorbible mediante una reacción de transesterificación manteniendo una estructura de bloques bien definida.

40 El documento DE-43 00 420 A se refiere al mezclado de dos componentes polímeros bioabsorbibles (por ejemplo, polilactida y poliéster) y atemperar esta mezcla con el fin de dirigir una transesterificación. La elaboración adicional de las mezclas transesterificadas resultantes puede transcurrir extruyendo, produciendo granulados a partir de ellas así como formando productos finales tales como películas, botellas o bolsas.

45 El documento EP-A-0 108 912 se refiere a copolímeros bioabsorbibles producidos introduciendo bloques de poli(alquilen glicol) en poli(ácido glicólico), a través de la transesterificación de poli(ácido glicólico) con un poli(alquilen glicol) terminado en hidroxilo. A partir de estos copolímeros transesterificados pueden fabricarse suturas monofilamento.

El documento EP-A-0 786 259 describe, entre otros, un método de fabricación de un dispositivo quirúrgico, en particular filamentos, que comprende

50 preparar una composición que contiene una mezcla de un primer polímero absorbible que tiene un primer punto de fusión en un tamaño de partículas en el intervalo de alrededor de 0,5 a aproximadamente 5 micrómetros, y un segundo polímero bioabsorbible que tiene un punto de fusión por debajo del punto de fusión del primer polímero bioabsorbible;

55 calentar la composición a una temperatura superior al punto de fusión del segundo polímero absorbible pero inferior al punto de fusión del primer polímero absorbible; y

60 conformar la composición tratada para formar un dispositivo quirúrgico, preferiblemente extruyendo la composición para formar un filamento; y

enfriar la composición.

Ambos polímeros bioabsorbibles pueden estar presentes también en forma de partículas. También se explica en este documento que las partículas de polímero finas actúan como agente de nucleación durante la elaboración de fibras subsiguiente. Por ejemplo, el dominio cristalino resultante de fibras de polidioxanona tendrá partículas de poliglicolida embebidas en él.

Sumario

Se proporcionan aquí métodos para fabricar un copolímero de bloques bioabsorbible. Los métodos incluyen extrusión en masa fundida de dos componentes polímeros en condiciones de tiempo y temperatura tales como para efectuar transesterificación y formación de un copolímero que tiene estructura de bloques bien definida con poca redistribución entre los bloques. Los componentes polímeros pueden ser cada uno un homopolímero o un copolímero.

Descripción breve de los dibujos

Se describen aquí diversas realizaciones con referencia a los dibujos, en los que

La Fig. 1 es una ilustración esquemática de un aparato que es adecuado para realizar el método descrito aquí para formar un filamento.

La Fig. 2 es una ilustración esquemática de elaboración adicional, incluyendo estiramiento y calentamiento, del filamento resultante.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Se fabrican copolímeros de bloques usando los métodos descritos aquí mezclando glóbulos o polvo de un primer componente polímero con glóbulos o polvo de un segundo componente polímero, cargando los glóbulos o polvo mezclados en un extrusor, extruyendo la mezcla de polímeros y enfriando rápidamente opcionalmente el copolímero extruído. La temperatura y duración del calentamiento dentro del extrusor se controlan para efectuar transesterificación de los dos componentes polímeros mientras se mantiene una estructura de bloques bien definida del copolímero resultante.

La temperatura de extrusión debe ser al menos un mínimo para conseguir transesterificación, aunque no debe ser tan alta como para degradar los materiales de partida poliésteres o para generar redistribución sustancial de la estructura molecular de los poliésteres de partida. El término "redistribución" según se usa aquí se refiere a mezclado del bloque A con el bloque B del copolímero, de manera que se pierda la estructura de bloques convencional y se produzca una estructura aleatoria o segmentada $(AB)_n$. Aunque puede ser inevitable algún grado pequeño de redistribución, como cuestión práctica, una redistribución sustancial convertirá las estructuras de bloques convencionales (por ejemplo, estructuras moleculares de dibloques AB o tribloques ABA, o ABAB o ABABA, etc.) en estructuras de bloques segmentados $(AB)_n$ u otras de tipo aleatorio, y debe evitarse. Generalmente, la temperatura de funcionamiento varía de 50°C a 240°C, preferiblemente de 180°C a 220°C.

El tiempo de permanencia de los dos componentes de partida polímeros dentro del extrusor debe ser suficiente para conseguir transesterificación pero insuficiente para generar una cantidad sustancial de redistribución o pérdida de estructura de bloques en el copolímero resultante. Los tiempos de permanencia adecuados variarán dependiendo de un cierto número de factores tales como la naturaleza precisa de los poliésteres de partida y la temperatura de extrusión, y de la forma física y tamaño de las partículas polímeras. Las condiciones empleadas deben asegurar una fusión completa de la mezcla de polímeros y un buen mezclado de los materiales de partida polímeros. Generalmente, cuanto más alta es la temperatura de extrusión, más corto es el tiempo de permanencia necesario para obtener un grado deseado de transesterificación y viceversa. El tiempo de permanencia estará normalmente en el intervalo de 2 a 20 minutos, preferiblemente de 4 a 10 minutos. El baño de enfriamiento rápido, que se proporciona para enfriar rápidamente el filamento saliente, puede ser un baño de agua mantenida a una temperatura de 25°C a 28°C.

El primero y segundo componentes polímeros deben ser capaces de experimentar transesterificación para producir un copolímero de bloques y pueden incluir cualquier monómero o combinaciones de monómeros conocidos para formar polímeros bioabsorbibles. El primero y segundo componentes polímeros pueden ser homopolímeros bioabsorbibles tales como, por ejemplo, poliglicolida, polilactida, polidioxanona, policaprolactona, poli(óxido de alquileno) o poli(carbonato de trimetileno). Además, un o ambos de los primero y segundo componentes poliésteres pueden ser un copolímero fabricado a partir de una combinación de monómeros de los que se sabe que forman polímeros bioabsorbibles. Los materiales de partida polímeros antedichos son conocidos por los expertos en la técnica y están disponibles comercialmente en algunos casos en forma de glóbulos o polvo. Debe entenderse, por supuesto, que pueden emplearse más de dos materiales de partida polímeros para producir copolímeros de bloques que tienen estructuras ABC, ABCD, etc. No es necesaria generalmente la adición de un catalizador cuando el polímero usado para mezclar contiene catalizador residual. No obstante, pueden usarse pequeñas cantidades de catalizador si se desea, para acelerar la transesterificación con el fin de reducir el tiempo de permanencia.

Generalmente, las temperaturas de funcionamiento específicas usadas para efectuar transesterificación dependerán de la mezcla particular de componentes polímeros y las relaciones usadas. Las temperaturas estarán típicamente entre la temperatura de fusión mínima del polímero de mayor punto de fusión y la temperatura de fusión máxima del polímero de menor punto de fusión. Por ejemplo, en el caso de los componentes polímeros polidio-

ES 2 326 566 T3

xanona y poliglicolida, las temperaturas variarán desde 100°C, es decir, la temperatura de fusión mínima para polidioxanona, hasta 230°C, es decir, la temperatura de fusión máxima de poliglicolida. En caso de usar una cantidad mayor de un componente polímero, la temperatura de funcionamiento se acercará a la temperatura de funcionamiento máxima de ese componente polímero. Así, por ejemplo, en el caso de que poliglicolida sea la cantidad principal de los dos componentes polímeros usados, la temperatura de funcionamiento será más próxima a 230°C.

Manteniendo la temperatura de tratamiento dentro del intervalo de funcionamiento dado antes puede mantenerse la redistribución por debajo del 10%. Es decir, el 90% o más del copolímero de bloques resultante mantendrá la estructura de bloques bien definida dictada por los materiales de partida polímeros, teniendo el 10% o menos una estructura segmentada $(AB)_n$ o de otro tipo. La estructura de bloques del polímero resultante puede medirse por métodos conocidos por los expertos en la técnica tales como, por ejemplo, ^{13}C NMR.

Se conocen aparatos de extrusión adecuados para su uso en el método descrito aquí y se describen, por ejemplo, en las Patentes de los EE.UU. N° 5.217.485 y 5.456.696.

La Fig. 1 ilustra esquemáticamente un aparato particularmente útil para extrusión y enfriamiento rápido de un filamento. La unidad de extrusor 10 es de un tipo conocido o convencional y está equipada con controles para regular la temperatura del cilindro 11 en diversas zonas del mismo, por ejemplo, temperaturas progresivamente más altas en tres zonas consecutivas A, B y C a lo largo de la longitud del cilindro. Los glóbulos o polvo de polímero se introducen en el extrusor a través del secadero-tolva 12. Los polímeros adecuados se discuten posteriormente.

La bomba dosificadora motorizada 13 suministra polímero extruído fundido a una velocidad constante al paquete rotatorio 14 y seguidamente a través de una hilera 15 que posee uno o más orificios de diámetro deseado para proporcionar filamento fundido 16, que entra después en el baño de enfriamiento rápido 17 en el que solidifica el filamento. Se prefiere el baño de enfriamiento rápido, pero es opcional, y contiene preferiblemente agua. Pueden formarse también formas distintas de filamentos por un troquel escogido apropiadamente.

La distancia que recorre el filamento 16 después de salir de la hilera 15 hasta el punto en que entra en el baño de enfriamiento rápido 17, es decir, el espacio de aire, puede variar y puede ser ventajosamente de 0,5 a 100 cm. Si se desea, puede proporcionarse una chimenea (no representada) o escudo para reducir la longitud del espacio de aire, por ejemplo, de 1 a 10 cm, aislando por ello al filamento 16 del contacto con corrientes de aire que podrían afectar de otro modo al enfriamiento del filamento 16 de una manera impredecible. El filamento 16 se hace pasar a través del baño de enfriamiento rápido 17 alrededor de la polea arrastrada 18 y sobre poleas tensoras 19 y 20. Opcionalmente, un frotador (no representado) puede separar agua en exceso del filamento 16 a medida que se separa del baño de enfriamiento rápido 17. Al salir del baño de enfriamiento rápido, el filamento puede hacerse seguir para tratamiento adicional tal como operaciones de envejecimiento y/o estiramiento.

Por ejemplo, con referencia a la Fig. 2, después de hacer pasar el filamento 16 que sale del baño de enfriamiento rápido 17 sobre las poleas tensoras 19 y 20, se envuelve seguidamente alrededor de una primera polea guía 21. Se proporciona un cilindro de presión 22 para impedir el deslizamiento que podría resultar de otro modo de la operación de estiramiento subsiguiente. El filamento 16 que pasa desde la polea guía 21 se estira con el fin de efectuar su orientación y aumentar por ello su resistencia a la tracción. Así, en un tipo de operación de estiramiento, adecuado generalmente para suturas más pequeñas, por ejemplo, de tamaños 4/0 a 8/0, el filamento 16 se extiende a través de la unidad de calentamiento 23, que puede ser una cámara de horno o una cuba de líquido caliente (tal como agua y glicerol), mediante una segunda polea guía 24 que gira a mayor velocidad que la primera polea guía 21, estirando por ello el filamento de tres a nueve veces su longitud original. Cuando la unidad de calentamiento 23 es una cámara de horno, su temperatura se mantiene ventajosamente de 40°C a 140°C, y preferiblemente de 50°C a 120°C. En el caso de estructuras mayores, por ejemplo, tamaños 2 a 3/0, se prefiere que la unidad de calentamiento 23 sea una cuba o baño de líquido caliente que se mantiene a una temperatura de 30°C a 98°C y preferiblemente de 40°C a 90°C.

Después de la operación mencionada antes, se prefiere hacer pasar el filamento 16 a través de una segunda unidad de calentamiento 25, por ejemplo, mantenida a una temperatura de 40°C a 140°C y preferiblemente de 50°C a 120°C, por medio de una tercera polea guía 26 para tratar con calor el filamento 16 antes de las operaciones de equilibración y recocido. Este segundo tratamiento con calor produce relajación en línea, o contracción, del filamento, por ejemplo, para una recuperación del 85 al 97 por ciento, y preferiblemente del 90 al 95 por ciento, de la longitud estirada del filamento. Con el fin de acomodar esta contracción en línea en el filamento, la tercera polea guía se impulsa a una velocidad que es algo menor que la de la segunda polea guía.

Tras el estiramiento y orientación (y, opcionalmente, la segunda etapa de tratamiento con calor descrita anteriormente), el filamento 16 se recoge en una bobina que se pone después aparte durante un período de tiempo suficiente para permitir que el filamento consiga un estado de equilibrio. Mientras que el período de equilibración puede variar dependiendo de la composición de copolímero particular empleada y/o las condiciones en las que se extruye, enfría y orienta el copolímero, en muchos casos el almacenamiento del filamento tras su orientación es durante al menos 2 horas, preferiblemente al menos 24 horas y más preferiblemente al menos 3 días. Se prefiere generalmen-

ES 2 326 566 T3

te almacenar el filamento bobinado a temperatura ambiente, por ejemplo, 18°C-23°C, y un punto de rocío inferior a -12°C.

5 Seguidamente, puede conseguirse recocado por contracción de la sutura, por ejemplo, para una recuperación del 75 al 95 por ciento, y preferiblemente del 80 al 90 por ciento, de su longitud estirada.

10 Para realizar la operación de recocado, la longitud deseada de sutura equilibrada puede bobinarse alrededor de una fileta y ponerse la fileta en una caja de calentamiento por la que se hace circular nitrógeno y que se mantiene a la temperatura deseada, por ejemplo, 70°C. Después de un período adecuado de permanencia en la caja de calentamiento, por ejemplo, de 20 minutos a 24 horas, la sutura habrá experimentado contracción, por ejemplo, hasta el 85% de la longitud estirada para suturas de tamaños 2 a 3/0, hasta el 90% de la longitud estirada para suturas de tamaños 4/0 y 5/0 y esencialmente sin contracción en el caso de suturas de tamaños 6/0 a 8/0. La fileta puede hacerse girar dentro de la caja de calentamiento con el fin de asegurar un calentamiento uniforme del filamento, o la caja puede ser del tipo de aire caliente circulante, en cuyo caso se conseguirá el calentamiento uniforme del filamento sin necesidad de hacer girar la fileta. A continuación, la fileta con su sutura recocida se retira de la caja de calentamiento y, cuando se devuelve a temperatura ambiente, se separa la sutura de la fileta, convenientemente cortando el filamento bobinado en extremos opuestos de la fileta.

20 El filamento formado a partir del copolímero de bloques descrito aquí puede usarse como monofilamento o puede combinarse con otros filamentos para formar una sutura. Por ejemplo, el filamento puede entretejerse, tejerse de punto o trenzarse con filamentos de la misma o diferente composición química para lograr características de absorción óptimas. La hilatura y el trenzado de fibras para formar suturas multifilamentos pueden conseguirse por cualquier técnica conocida, tal como las descritas en las Patentes de los EE.UU. N° 5.019.093 y 5.059.213.

25 Los siguientes ejemplos ilustrarán las características de este método.

Ejemplo I

30 Se preparan como sigue monofilamentos de un copolímero de bloques de poliglicolida (primer bloque) y poli(carbonato de trimetileno/dioxanona) (segundo bloque):

35 Se prepara una mezcla de 60% en peso de glóbulos de poliglicolida y 40% en peso de glóbulos de un copolímero aleatorio de 65% en moles de carbonato de trimetileno/35% en moles de dioxanona. Pueden prepararse glóbulos de los polímeros antedichos por métodos de polimerización convencionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, se describe un método para fabricar partículas de polímero bioabsorbible en la Patente de los EE.UU. N° 5.342.557 de Kennedy. La mezcla de glóbulos se carga después en la tolva de un extrusor tal como se ha descrito antes, y se elabora en las siguientes condiciones para proporcionar una sutura monofilamento de tamaño 3/0.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Condiciones del procedimiento

	Tornillo del extrusor, rpm	3,1
5	Temperatura del cilindro, °C, zona A	195
	Temperatura del cilindro, °C, zona B	200
10	Temperatura del cilindro, °C, zona C	208
	Presión del cilindro, kg/cm ²	98,45
	Temperatura de masa fundida del cilindro, °C	210
15	Tamaño de bomba, cm ³ por revolución	0,16
	rpm de la bomba	12,6
20	Temperatura de la bomba, °C	209
	Presión de la bomba, kg/cm ²	98,45
	Temperatura de masa fundida de la bomba, °C	202
25	Temperatura del bloque, °C	209
	Temperatura de abrazadera, °C	208
30	Temperatura de adaptador, °C	208
	Tipo de filtro	Inoxidable
35	Tamiz del filtro, micrómetros	20
	Diámetro de orificios de hilera, mm	1,25
	Número de orificios de la hilera	1
40	Temperatura de la hilera, °C	208
	Presión de la hilera, kg/cm ²	63,29
45	Temperatura de masa fundida de la hilera, °C	208
	Producción, kg/h por orificio	0,227
	Espacio de aire, cm	5,0
50	Temperatura del baño de enfriamiento rápido, °C	17
	Polea arrastrada, profundidad	20
55	Polea arrastrada, rpm	3

Los filamentos resultantes se enfrían rápidamente, se secan y se guardan en una bobina.

60 Ejemplo II

Se preparan como sigue monofilamentos de un copolímero de bloques de poliglicolida (primer bloque) y poli (glicolida-co-lactida):

65 Se prepara una mezcla de 65% en peso de glóbulos de poliglicolida y 32% en peso de un copolímero aleatorio de 50% en moles de glicolida/50% en moles de lactida. Pueden prepararse glóbulos de los polímeros antedichos por

ES 2 326 566 T3

métodos de polimerización convencionales conocidos en la técnica. La mezcla de glóbulos se carga después en la tolva de un extrusor tal como se ha descrito antes, y se elabora en las siguientes condiciones.

		<u>Condiciones del procedimiento</u>
5	Tornillo del extrusor, rpm	3
10	Temperatura del cilindro, °C, zona A	225
	Temperatura del cilindro, °C, zona B	226
	Temperatura del cilindro, °C, zona C	226
15	Presión del cilindro, kg/cm ²	52,74
	Temperatura de masa fundida del cilindro, °C	226
20	Tamaño de bomba, cm ³ por revolución	0,16
	rpm de la bomba	37
25	Temperatura de la bomba, °C	225
	Presión de la bomba, kg/cm ²	70,32
	Temperatura de masa fundida de la bomba, °C	226
30	Temperatura del bloque, °C	226
	Temperatura de abrazadera, °C	227
35	Temperatura de adaptador, °C	225
	Tipo de filtro	Inoxidable
	Tamiz del filtro, micrómetros	20
40	Diámetro de orificios de hilera, mm	0,25
	Número de orificios de la hilera	40
45	Temperatura de la hilera, °C	228
	Presión de la hilera, kg/cm ²	105,48
	Temperatura de masa fundida de la hilera, °C	226
50	Producción, kg/h por orificio	0,454
	Temperatura de enfriamiento rápido, °C	Enfriamiento rápido con aire - ambiente

55 Los filamentos resultantes se enfrían rápidamente, se secan y se guardan en una bobina.

60 Aunque la descripción anterior contiene muchos elementos específicos y ejemplos, estos elementos específicos y ejemplos no deben considerarse limitaciones del alcance de la invención, sino meramente ejemplos de realizaciones preferidas de la misma.

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un filamento de copolímero de bloques bioabsorbible que comprende:

5 a) proporcionar una mezcla de partículas de un primer componente polímero bioabsorbible y partículas de un segundo componente polímero bioabsorbible;

10 b) extruir dicha mezcla de partículas en condiciones suficientes para transesterificar el primero y segundo componentes polímeros para producir un filamento de copolímero de bloques bioabsorbible.

2. El método de la reivindicación 1ª, en el que el primero y segundo componentes polímeros son ambos homopolímeros.

15 3. El método de la reivindicación 1ª, en el que al menos uno de los primero y segundo componentes polímeros es un copolímero.

20 4. El método de la reivindicación 1ª, en el que el primero y segundo componentes polímeros son polímeros fabricados a partir de uno o más monómeros seleccionados del grupo constituido por glicolida, ácido glicólico, lactida, ácido láctico, caprolactona, dioxanona, poli(óxido de alquileo) y carbonato de trimetileno.

5. El método de la reivindicación 1ª, en el que la etapa de extrusión se efectúa a una temperatura en el intervalo de 50°C a 240°C.

25 6. El método de la reivindicación 1ª, que incluye además la etapa de enfriar rápidamente el filamento de copolímero de bloques.

7. El método de la reivindicación 1ª, que incluye además la etapa de estirar el filamento.

30 8. El método de la reivindicación 7ª, en el que dicho estiramiento se realiza mientras se calienta el filamento a una temperatura de 40°C a 140°C.

9. El método de la reivindicación 7ª, que incluye además las etapas de relajar el filamento estirado.

35 10. El método de la reivindicación 9ª, en el que la relajación se realiza mientras se calienta el filamento a una temperatura de 40°C a 140°C.

40 11. El método de la reivindicación 1ª, que incluye además la etapa de recocer el filamento.

45

50

55

60

65

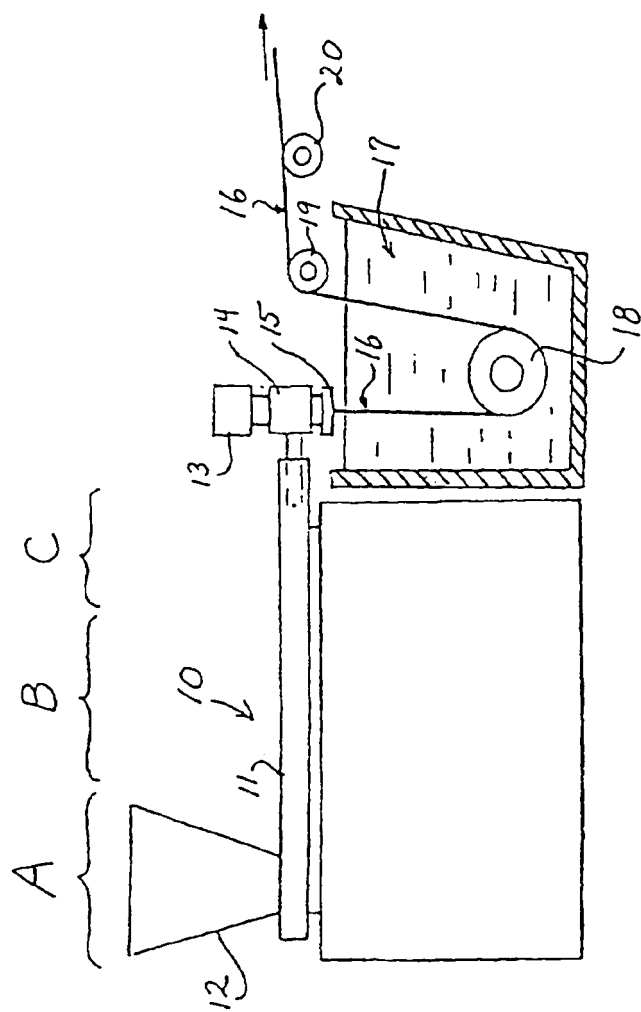


Fig 1

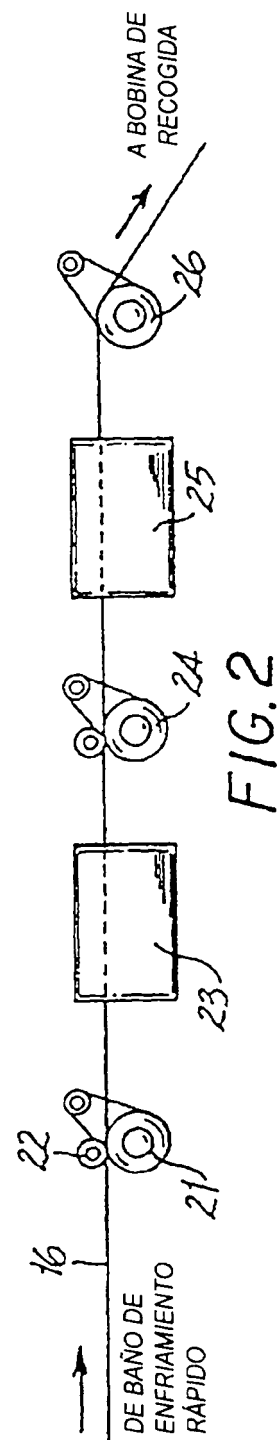


FIG. 2