



351.085

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE UCB (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN), S.A.  
DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN 4 CHAUSSE DE CHARLE-  
ROI - SAINT-GILLEZ-LES BRUXELLES - BELGICA,

s o b r e :

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE URE-  
TANO LINEAL.

=====

El presente invento se refiere a un nuevo procedimien-  
to de preparación de polímeros de uretano lineales del ti-  
po elastómero que presentan una afinidad tintórea mejorada.

Los poliuretanos elastómeros lineales de cadenas alarga-  
das conocidos con el nombre de poliuretanos segmentados co-  
mo consecuencia de la presencia en la cadena de segmentos  
rígidos y de segmentos flexibles, se utilizan en numerosos  
sectores de la industria para la fabricación de diversos -  
artículos conformados que presentan una elasticidad eleva-  
da, tales como hilos, fibras, revestimientos y películas.

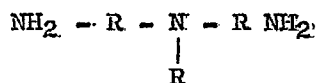


Tales artículos conformados y más particularmente los hilos y fibras elastómeros no son utilizables sino con la condición de que se puedan teñir fácilmente e intensamente por colorantes clásicos.

5.- Si es necesario que los hilos y fibras elastómeros presenten una afinidad tintórea suficiente, las fibras y los hilos teñidos deben también poseer buenas propiedades de solidez con respecto al lavado, blanqueado, luz y otros efectos y poseer además propiedades mecánicas inalterables.

10.- De acuerdo con la técnica anterior, el problema de la afinidad tintórea de los hilos y fibras elastómeros de poliuretanos lineales segmentados se ha resuelto por una elección reflexiva de las materias primas utilizadas para la preparación de los polímeros.

15.- Es conocida por la patente belga 616.044 la utilización en el curso de la reacción de extensión de cadena de los prepolímeros de uretano, una diamina de la fórmula:



20.- en la que R designa un radical alcohilo con 1 a 4 átomos de carbono y mas particularmente la N-metil-bis-(3-amino-propil)-amina.

Las patentes belgas 664.344 y 664.346 se refieren a estructuras de poliuretanos elastómeros cuya unidad recurrente se caracteriza por una parte por un átomo de N terciario y por la otra, como mínimo por dos átomos de N terciarios.

25.- Entre los agentes de alargamiento de cadenas se citan respectivamente la dihidracida de ácido N,N'-piperacina-bis(propiónico) y la N,N'-piperacina-bis( $\gamma$ -propilamina) por ejemplo la 1,4-bis(3-aminopropil)piperacina. Estos agentes

30.-



de alargamiento de cadena son utilizados eventualmente en presencia de otros extensores de cadena.

5.- De acuerdo con la patente belga 668.477, el co-agente de extensión de cadena es un diol tal como la N-metil-bis (2-hidroxi-propil) amina, la N,N'-bis(hidrosetil) piperacina, la N,N'-dietil-N,N'bis ( $\beta$ -hidroxipropil) propileno diamina-1,3.

10.- La patente belga 671.062 menciona la utilización de un co-agente de alargamiento de cadena que posee por lo menos un grupo  $SO_3M$  o un grupo sulfona imida:  $SO_2-\underset{\substack{| \\ M}}{N}-SO_2$ , siendo M H, metal alcalino o  $NH_4$ .

15.- De acuerdo con la patente belga 679.995 la mejora de la afinidad tintórea de los poliuretanos se obtiene por el empleo como co-agente de alargamiento de las cadenas de poliéteres básicos cuyos átomos de N terciarios pueden ser cuaternizados hasta el 90% por ésteres sulfúricos monofuncionales, ésteres sulfónicos aromáticos o por otros compuestos.

20.- Estas diversas técnicas presentan el inconveniente de utilizar productos orgánicos relativamente complejos y poco accesibles comercialmente. Además, las propiedades de resistencia y de solidez de los colorantes al lavado, blanqueado, luz y otros efectos no son siempre suficientes.

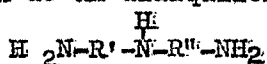
25.- El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de un nuevo polímero elastómero lineal de uretano que presenta propiedades tintóreas mejoradas y una mejor capacidad de retención de los colorantes, todo ello manteniendo inalteradas las otras propiedades tales como las mecánicas.

30.- A partir de este nuevo polímero de uretano lineal, se pueden preparar productos conformados y más particularmente



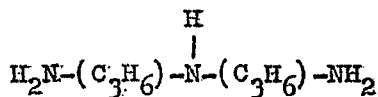
5.- de hilos y de fibras elastómeros que pueden ser teñidos en matices oscuros con ayuda de colorantes conocidos tales como los colorantes ácidos, dispersos, metalíferos y al cromo, presentando siempre una solidez elevada de los tintes al lavado, blanqueado, luz y otros efectos.

El nuevo polímero elastómero lineal de uretano obtenido según el procedimiento del presente invento es el producto de la reacción entre un prepolímero de grupos terminales -isocianato y de un agente de extensión de cadena obtenido por la reacción de un dialquilenotriamina de la fórmula:

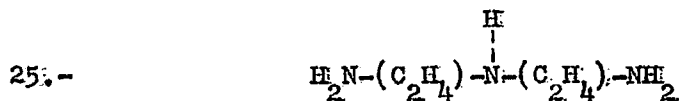


10.- en la que R' y R'' representan grupos alquilenos, idénticos o diferentes conteniendo 1 a 4C en cadena ramificada o no, con un aldehído de fórmula R C H O en el que R representa H, un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo o heterocíclico en una relación molecular comprendida entre 0'8 y 1'2, con preferencia 0'9 a 1'1.

De acuerdo con una realización del invento, el agente de extensión de cadena puede ser el producto de reacción de 1 mol de dipropilenotriamina de fórmula:



o de 1 mol de dietilentriamina de fórmula:



25.- con 0'8 a 1'2 moles y con preferencia 0'9 a 1'1 moles de un aldehído de fórmula R C H O en el que R representa H, un grupo alcoholo, arilo, aralcoholo o heterocíclico.

Entre los aldehídos que pueden ser utilizados en el presente invento, se pueden citar a título de ejemplo no

30.-



limitativos el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, ibutiraldehído, benzaldehído, isobutiraldehído o salicilaldehído. Estos aldehídos pueden ser utilizados solos, o bien en mezclas.

5.- A título de ejemplos no limitativos, se da a continuación el método de preparación de los productos de reacción de dialquilentriaminas con un aldehído, productos utilizados como agentes de extensión de cadena de los prepolímeros de uretano.

10.- Preparación del producto de reacción de la dipropilentríamina con el formaldehído.

Se pesan exactamente 131'24 gr. de dipropilentríamina (correspondiente a 1 mol) en una copa de 400 ml. Se le coloca en un baño de hielo sobre un agitador magnético, con -  
15.- agitación se hace descender la temperatura de este reactivo a 10°C.

Se pesan por otra parte exactamente 84'23 gr de una solución acuosa de formaldehído a 35'65% en peso (correspondiente a un mol de HCOH) en una copa de 250 ml. Esta solución de formaldehído se introduce muy lentamente, gota a -  
20.- gota, en la dipropilentríamina refrigerada y agitada enérgicamente. La reacción es exotérmica y se debe regular la velocidad de adición de la solución de formaldehído y eventualmente interrumpirla, de forma que se evite un calentamiento  
25.- demasiado considerable y no sobrepasar la temperatura de - 20°C.

Después de la adición de la totalidad de la solución de formaldehído a la triamina, el producto de reacción está listo para ser utilizado como agente de extensión de cadena de prepolímeros de uretano.  
30.-



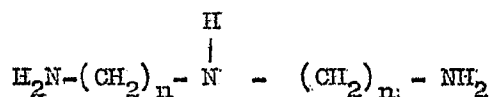
Preparación del producto de reacción de la dietilentríammina con el formaldehído.

5.- El método de preparación es similar al descrito para el producto de reacción de la dipropilentríammina con el formaldehído, teniendo en cuenta en las pesadas el peso molecular diferente de la dietilentríammina; 103'18 gr de dietilentríammina, en estado prácticamente puro, (correspondiente a 1 mol) reaccionan con 84'23 gr de una solución acuosa de formaldehído al 35'65% en peso, es decir, con 30'03 de HCOH -

10.- puro (correspondiente a 1 mol). La solución obtenida después de la reacción total de la solución de formaldehído con la dietilentríammina, se utiliza tal como para la reacción de extensión de cadena de los prepolímeros de uretano.

Las dialkilentríaminas de fórmula general:

15.-



siendo igual a 1, 2, 3 o 4, no pueden ser utilizadas como agente de extensión de cadena de prepolímeros de uretano de grupos isocianato terminales como consecuencia de la presencia en las moléculas de tres posiciones reactivas, Tales compuestos provocan la formación inmediata de geles y de estructuras insolubles gelificadas que no pueden ser utilizadas para la preparación de soluciones trefilables por ejemplo.

20.-

25.- Es sorprendente el constatar que la substitución de las dialquilentríaminas mencionadas anteriormente por los productos de reacción de estos mismos compuestos con un aldehído y utilizados como agente de extensión de cadena, permite por reacción con los prepolímeros de grupos isocianato

30.- terminales, obtener poliuretanos lineales segmentados o so-



luciones que los contienen, exentos de geles.

5.- Tales polímeros o sus soluciones en los disolventes habituales tales como la dimetilformamida, la dimetilacetimida, el dimetilsulfóxidos u otros disolventes conocidos, convienen particularmente para la preparación de hilos o de fibras -- elásticas.

10.- Los productos conformados obtenidos partiendo de tales poliuretanos presentan características tintóreas superiores, manteniendo inalterables las demás características, por ejemplo mecánicas en el caso de hilos elásticos.

Los ensayos de tinte con colorantes ácidos han sido realizados como sigue:

a) - Preparación del hilo.

15.- Se preparan madejitas de 3 gr. de hilo de poliuretano, eventualmente desengrasadas con anterioridad.

b) - Preparación del baño de tinte.

1.- Ensayo de saturación.

20.- Se pesan 4.8 gr. de Azul de Alizarina sólido R, se empasta con agua destilada caliente en la que se añade un poco de ácido acético. Se disuelven separadamente 360 mg. de Alkanol L N utilizado como agente humectante, en un poco de agua destilada caliente y se emplea esta solución para continuar empastando el colorante.

25.- Cuando el colorante está bien empastado, se ajusta el volumen hasta 1 litro de pH 5 en un matraz calibrado (con adición de agua destilada y de ácido acético).

2.- Ensayo llamado industrial.

El método operativo es el mismo que en 1, salvo que se pesan 1.2 gr. de Azul de Alizarina Sólida R.

30.- c) - Procedimiento de tinte.

Se toman 125 ml, de la solución de colorante obtenido

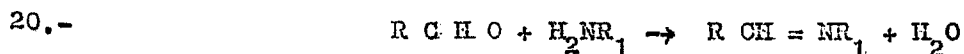


5.- en b): por madejita de 3 gr. es decir una relación colorante/fibra respectivamente de 20/100 y 5/100. Se introduce la solución en el tubo de teñido sobrepasado por una columna de refrigeración trabajando en reflujo y se calienta hasta 50°C. En este momento, se introduce la prueba y se agita continuamente. Se calienta el baño lentamente hasta 100° ( en 45 minutos y se mantiene la temperatura a 100°C durante 1h. 30).

10.- A continuación se saca la muestra y se enjuaga en agua caliente y fría después. La prueba se seca a continuación a 50-60°C en una estufa ventilada. La cantidad de colorante fijado por la fibra se obtiene por la determinación de la concentración final en colorante del baño de tinte consumido. Esta concentración puede ser determinada por medio de un espectómetro clásico.

15.- La naturaleza de los productos de reacción, objeto de la invención, no esta completamente aclarada.

Se conoce la formación de bases de Schiff por reacción entre aldehídos y aminas:



Es muy rápida en presencia de un exceso de amina hasta el punto de que varios autores han podido considerarla como una vía de dosificación de los aldehídos.

25.- Ciertas dificultades de reversibilidad de la reacción con vistas a la titulación de la amina sobrante por vía ácida debieron sin embargo ser allanadas así como el informe Sidney Siggia (Análisis Orgánico Cuantitativo - 2ª edición 1958, Ed. Wiley) que preconiza el uso de ácido salicílico para el dosificado del formaldehído y de algunos aldehídos aromáticos.

30.-



Cuando se trata del producto de reacción de las dialquilentriaminas con los aldehídos, la situación se complica por la polifuncionalidad de la amina pero con todo es verosímil pensar que se obtiene la base de Schiff correspondiente al aldehído escogido, o su producto intermedio hidroxilado. Esta interpretación que no puede evidentemente limitar en nada el alcance del invento es tanto más probable cuanto que las proporciones de aldehído son respectivamente del orden de aproximadamente un mol por un mol de la amina y que las proporciones más importantes del aldehído conduce a la formación de polímeros utilizables como agente de extensión de cadena en la preparación de poliuretanos lineales segmentados.

Los agentes de extensión de cadena utilizados en el procedimiento de la presente invención, pueden ser utilizados solos o en mezcla con uno o varios otros agentes de extensión de cadena del tipo conocido.

Por ejemplo, el segundo agente de extensión de cadenas puede ser escogido entre las diaminas y los glicoles o todo aquel otro agente que contenga por lo menos dos átomos de hidrógeno activos.

Entre las aminas que pueden ser utilizadas en mezcla con los productos de reacción de las dialquilentriaminas y de un aldehído, se pueden citar la etilendiamina, la propilendiamina, la tetrametilendiamina, la p-xililenediamina, la p-fenilenediamina, la didracina y muchas otras.

Entre los glicoles se pueden citar la etilenglicol, el exametilenglicol, el dietilenglicol, etc.

De acuerdo con la invención se puede utilizar una gran variedad de prepolímeros. Los compuestos preferidos, conteniendo hidrógeno activo y utilizables para la preparación



del prepolímero, comprenden los polialquilen-éter-glicoles, los poliéster glicoles, los polyamidaglicoles, los poliactal-glicoles y/o sus combinaciones.

5.- Los macro-glicoles que convienen mejor a la realización del invento poseen un peso molecular comprendido entre 500 y 5000 con preferencia entre 1000 y 300. Para obtener los mejores resultados, estos glicoles o mezclas de éstos utilizadas tienen un punto de fusión inferior a 60°C.

10.- Ejemplos de poliéter-glicoles utilizables de acuerdo con el invento son el polipropileno-éter-glicol, el politetrametilenglicol, el polipropileno-etileno-éter-glicol, el polihexametilenoéter-glicol y el polimonometileno-éter-glicol. El polietileno-éter-glicol se utiliza frecuentemente en mezcla con los otros poliéster o poliéster-glicoles; se utiliza 15.- raramente solo a causa de su solubilidad relativamente elevada en el agua.

Los poliéster-glicoles utilizados de acuerdo con el invento son generalmente preparados haciendo reaccionar cantidades apropiadas de glicoles, con bajo peso, molecular, con 20.- ácidos dicarboxílicos, cloruros de diácidos o de diésteres. Ejemplos de glicoles que convienen al procedimiento del invento son el etilenglicol, el propilenglicol, el tetrametilenglicol, el neopentil-glicol, el xililenglicol y el hexanodiol. Los ácidos dicarboxílicos utilizados para formar 25.- los poliésterglicoles son por ejemplos los ácidos succínico, adípico, súberico, sebácico, azelaico, y tereftálico.

Pueden igualmente ser utilizados poliéster-glicoles mixtos formados utilizando mezclas de glicoles y/o de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular. Los poliactal-glicoles pueden utilizarse igualmente y se preparan por - 30.-



reacción de los alcoholes poliidrídricos, por ejemplo el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexano-diol, el 1,4-butano-beta-dihidroxiéter, el etilenoglicol, con un aldehído tal como por ejemplo el formaldehído, el paraformaldehído, el acetaldehído, el crotonaldehído, o el cloral.

5.- Se pueden también emplear poliesteres-amidas que presentan grupos hidroxilos. Estos son obtenidos a partir de dioles, de polialcoholes, de diaminas o de amino-alcoholes pre-citados, por condensación con ácidos policarboxílicos, ácidos-alcoholes o amino-ácidos carboxílicos.

10.- Estas poliester-amidas pueden ser preparadas por ejemplo a partir de los ácidos succínico, adípico, o sebácido con la etilendiamina o la hexametilen-diamina y un diol tal como el etilenoglicol.

15.- El diisocianato utilizado para la preparación de cada prepolímero puede ser aromático, alifático o cicloalifático.

Los diisocianatos aromáticos, es decir, los diisocianatos en los cuales los grupos isocianatos están unidos directamente a estructuras nucleares aromáticas, son utilizados con preferencia por razón de sus velocidades de reacción generalmente elevadas.

20.- Entre los diisocianatos que convienen al invento, se pueden citar entre otros: los toliilen-diisocianatos, el p-fenilen-diisocianato, el metilen-bis(afenil-isocianato) el 1,6-hexametilen-diisocianato y el 1,4-ciclohexilen-diisocianato.

25.- Pueden utilizarse igualmente mezclas de diisocianatos.

Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilustran el invento.

30.- Ejemplo 1.



a) - Preparación del prepolímero.

Se pesa en un matraz redondo de 3 litros, 900 gr de poli (adipato de propileno glicol) con grupos hidroxilo terminales y de peso molecular 200 y 300 gr. de polipropilenglicol de peso molecular 2000.

El matraz es colocado en una campana dotada de un medio de control del calentamiento.

El matraz está dotado de un tapón taladrado con cuatro orificios, destinados al agitador de acero inoxidable al termómetro, a la entrada de nitrógeno seco y a un tubular destinado a la introducción de los otros reactivos.

La mezcla se lleva a 60°C y se homogeneiza bajo agitación de 200 revoluciones. Se introduce enseguida en la mezcla, en una vez, 300 gr de metileno-bis(4-fenilisocianato) y se reduce la agitación a 100 revoluciones por minuto. Cuando la mezcla es homogénea se eleva progresivamente la temperatura hasta 80°C en 30 minutos aproximadamente. Se corta enseguida la calefacción. La temperatura sube hacia 100°C -- por consecuencia de la reacción exotérmica. Se mantiene esta temperatura (98-100°C) durante hora y media por un control de la calefacción.

Después de esta duración de reacción, una muestra tomada para la dosificación de los grupos isocianato terminales presenta una concentración en grupos isocianato de  $80 \times 10^{-5}$  equivalentes/g.

El matraz se quita de la chimenea calefactora y se refrigera bajo agitación y bajo nitrógeno en un baño de agua hasta una temperatura de 60°C.

El prepolímero así obtenido es adicionado con 400 gr de dimetilformamida. Se agita la solución durante 15 minutos -



de forma que se obtenga una buena homogeneidad.

b) - Extensión de las cadenas del prepolímero:

5.- En un recipiente de 10 l. se introduce 4719,1 gr. de dimetilformamida, 10,77 gr. del producto de reacción de 1 mol de dipropileno-triamina y de 1 mol de formaldehído, tal como se obtiene siguiendo el método descrito anteriormente (correspondiente a 0,05 moles del producto de reacción) 27,045 gr de etileno-diamina (0,45) mol y 2,628 gr de dietanolamina en solución a 1% en la dimetilformamida (0,025 mol).

10.- La solución de aminas así preparadas es sometida a una agitación por medio de un agitador girandá a 500 revoluciones por minuto. La solución de prepolímero preparada de acuerdo con a) se añade lentamente en la solución de aminas a razón de 50 revoluciones por minuto.

15.- Se aumenta progresivamente la velocidad de agitación a 900 revoluciones por minuto a fin de asegurar una agitación suficiente del medio reactivo cuya viscosidad aumenta.

La adición del prepolímero es detenida cuando 1601,56 gr de la solución de prepolímero han sido introducidos.

20.- c) Hilatura.

La solución de poliuretano segmentado obtenida de acuerdo con b) se trefila en un baño de hilatura acuoso conteniendo 15% de dimetilformamida a una temperatura de 90°C. Los filamentos son estirados el 50%, lavados, tratados en un horno a una temperatura de 180°C y finalmente bobinados a una velocidad de 33 metros por minuto.

25.- d) - Propiedades de los filamentos.

La prueba de tintura descrita anteriormente ha sido aplicada sobre filamentos obtenidos siguiendo el modo operativo del ejemplo 1 y sobre filamentos obtenidos siguiendo esta

30.-



1508

misma técnica pero substituyendo el agente de extensión de cadena que es el objeto de esta patente por la N-aminoetil-piperacina, permaneciendo inalterable todas las demás condiciones.

- 5.- Esta última diamina ha sido escogida como testigo, porque su molécula contiene igualmente un solo nitrógeno terciario. Los filamentos testigos, sometidos a los ensayos del tinte con saturación (utilización de un baño al 20% de Azul de Alizarina sólida R en relación al peso de la fibra y a los ensayo de tinte llamados industriales (utilización de un baño al 5% de Azul de Alizarina sólida R en relación con el peso de la fibra), presentan una coloración pálida mientras que los filamentos obtenidos siguiendo el ejemplo 1 - están caracterizados por un tinte oscuro.

- 10.-
- 15.- Además, como la muestra la tabla siguiente, no se observa ninguna reducción de las características mecánicas para los filamentos del ejemplo 1 sometidos a las pruebas de tinte por el Azul Alizarina sólida R, que es un colorante ácido.

20.-

Características	Testigo no teñido	Testigo no teñido desengrasado	Testigo teñido
Título tex.	104	111	116
Carga de ruptura gr.	450	482	493
Tenacidad g/tex	4.3	4.3	4.27
25.- Alargamiento rup. %	596	674	707

- 30.- Las pruebas de solidez a la luz, el lavado medio (60°C con presencia de carbonato) a la transpiración, al agua del mar, al agua clorada (0.5 g/l de cloro activo, pH ≈ 10.3) - aplicadas sobre los hilos teñidos con diferentes colorantes ácidos, entre ellos el Azul alizarina sólida R muestran:



el comportamiento interesante de estos hilos.

	<u>SOLIDEZ</u>	<u>HILOS TEÑIDOS CON COLORANTES ACIDOS</u>
	Luz	Solidez bastante buena a muy buena
	Lavado a 60°C	Solidez bastante buena a excelente
5.-	Transpiracion	Solidez bastante buena a excelente
	Agua del mar	Solidez bastante buena a muy buena
	Cloro	Solidez muy buena a excelente

Ejemplo 2.

10.- El prepolímero preparado según el ejemplo 1 se pone en reacción con 107,74 gr del producto de reacción de 1 mol de dipropileno-triamina y de 1 mol de formaldehído tal como se obtiene siguiendo el método descrito anteriormente (Correspondiente a 0,5 mol del producto de reacción) utilizado como único agente de extensión de cadena.

15.- El proceso de extensión de cadena, el trefilado del, poliuretano obtenido, las pruebas de tinte de los filamentos, la determinación de las propiedades mecánicas y de solidez de los hilos teñidos son análogas a las mencionadas en el ejemplo 1.

20.- El % de colorante fijado sobre la fibra se eleva a 1,2% en el caso de la prueba de tinte llamada industrial (utilización de un baño de tinte al 5% de Azul Alizarina sólida R con relación al peso de la fibra).

25.- Esta cantidad fijada de colorante es ligeramente superior en 0,1% a la fijada por una fibra obtenida de acuerdo con las mismas condiciones de preparación y de trefilado - pero con sustitución del agente de extensión de cadena utilizado en el ejemplo 2 por la N-metiliminobispropilamina considerada como un agente de extensión de cadena satisfactoria.

30.- Ejemplo 3.



Este ejemplo vuelve a tomar las condiciones enumeradas en el ejemplo 1, salvo en los que se refiere al primer agente de extensión de cadena en el cual el formaldehído ha sido sustituido por el acetaldehído en cantidades molares correspondientes.

5.-

Los hilos resultantes, sometidos a las mismas pruebas de tinte, presentan un nivel tintóreo satisfactorio, comparable al del obtenido en el ejemplo 1.

10.-

La cantidad de colorante fijada por la fibra en la prueba de tinte llamada industrial se eleva al 1'8%. Este valor es muy superior al obtenido para una fibra testigo (1,1%) - según se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 4.

15.-

El acetaldehído utilizado en el ejemplo 3 ha sido reemplazado respectivamente por el propionaldehído, el butiraldehído, y el benzaldehído, en cantidades molares correspondientes. Las soluciones de poliuretano lineal segmentado - resultante de la utilización de estos productos de reacción como agentes de extensión de cadena, trefilados siguiendo las condiciones previstas en el ejemplo 1, han dado filamentos caracterizados por propiedades tintóreas mejoradas.

20.-

La cantidad de colorante fijada por las fibras sometidas a la prueba de tinte llamado industrial, está próxima a la unidad en el caso de utilización de productos de reacción de la dipropileno-triamina con el propionaldehído o el butiraldehído.

25.-

En el caso de utilización del producto de reacción de la dipropileno-triamina con el benzaldehído, se constata un % de colorante absorbido por la fibra de 1,8%. Este valor es netamente superior al observado por el testigo (1,1%) -

30.-



citado en el ejemplo 2. Se constata efectivamente que este tipo de fibra se tñe con un matiz muy oscuro. Las características mecánicas de los hilos teñidos no se modifican y corresponde a las previstas en el ejemplo 1.

5.- Los resultados de las pruebas de solidez son igualmente excelentes y comparables a los dados en el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

10.- El producto de reacción de 1 mol de dipropilentríamina y de 1 mol de formaldehído del ejemplo 1 ha sido reemplazado por el producto de reacción de 1 mol de dietilentríamina con 1 mol de formaldehído. Todas las demás condiciones del ejemplo 1 han quedado inalterables.

15.- Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos en el ejemplo 1. Los filamentos se tñen en matices oscuros.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

20.- 1ª.- Procedimiento para la preparación de un polímero de uretano lineal, caracterizado por hacerse reaccionar un prepolímero de grupos terminales isocianato, preparado haciendo reaccionar uno o varios compuestos dihidroxilados de peso molecular comprendido entre 500 y 5000, con un exceso de diisocianato de fórmula OCN-R-NCO en el cual R representa un radical alquileo, ciclo-alquileo, arileo o alcarioleño con un agente de extensión de cadena, constituido por el producto de reacción de una dialquileo-tríamina de fórmula:





5.- en la que R' y R'' son idénticos o diferentes y representan un radical alquileo de cadena recta o ramificada conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, con un aldehído de fórmula RCHO en que R representa un átomo de hidrógeno alquilo, arilo, aralquilo o heterocíclico, en una relación molecular comprendida entre 0'8 y 1'2 y de preferencia entre 0'9 y 1'1.

10.- 2ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero de uretano lineal, según la reivindicación primera caracterizado porque se utiliza como dialquilenotriamina la dietilenotriamina o la dipropilenotriamina.

15.- 3ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero de uretano lineal, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque se utiliza como aldehído el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído, el butiraldehído, el benzaldehído, el isobutiraldehído o el salicilaldehído.

20.- 4ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero de uretano lineal, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque se utiliza el agente de extensión de cadena en mezcla con por lo menos un segundo agente de extensión de cadena.

25.- 5ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero de uretano lineal, según la reivindicación cuarta, caracterizado porque se utiliza como segundo agente de extensión de cadena la etilenodiamida.

6ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero de uretano lineal, según las reivindicaciones de la primera a la quinta, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de un disolvente de los poliuretanos.

30.- 7ª.- Procedimiento para la preparación de un polimero



68

de uretano lineal, según la reivindicación sexta, caracterizado porque se utiliza como disolvente la dimetilformamida, la dimetilacetamida y/o el dimetilsulfóxido.

8\*.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE URETANO LINEAL.

Según se describe en la presente memoria, que consta de diez y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 de Febrero de 1968