

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298822

(P2005-298822A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 65/333
C08F 2/16
C08F 10/00
C08F 290/04
C08G 18/50

F 1

C08G 65/333
C08F 2/16
C08F 10/00 510
C08F 290/04
C08G 18/50

テーマコード(参考)

4 J 005
4 J 011
4 J 034
4 J 127

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-110021 (P2005-110021)
(22) 出願日 平成17年4月6日 (2005.4.6)
(31) 優先権主張番号 102004017097.5
(32) 優先日 平成16年4月7日 (2004.4.7)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 597109656
クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
シユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
ラーゼ、50
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史
(74) 代理人 100092244
弁理士 三原 恒男
(74) 代理人 100093919
弁理士 奥村 義道
(74) 代理人 100111486
弁理士 鍛治澤 實

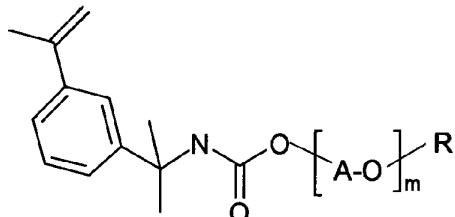
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】共重合性ポリアルキレングリコールマクロモノマー並びにそれらの製造法及び使用法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 不飽和カルボン酸の - アルコキシポリアルキレングリコールエステルと比較して加水分解に対してかなり安定しており、十分に良好な共重合性を有し、かつ必要に応じて、遊離基共重合の前に付加ポリマー、例えばポリウレタン中に配合可能な、遊離基共重合性ポリアルキレングリコールマクロモノマーの提供。

【解決手段】 - アルコキシもしくは - ジヒドロキシ基を有する - (ジメチルイソプロペニルベンジルウレタン) ポリアルキレングリコール(式1)の製造法、並びにポリマーの分散及び架橋のために加水分解安定性マクロモノマーとしてそれらを使用する。



10

[式中、AはC₂～C₄アルキレンであり、mは5～900の数であり、そしてRは、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₁₈アリール、またはジオキソラン環あるいはジオキサン環を含む基、または2個の水酸基を含む基]

【選択図】なし

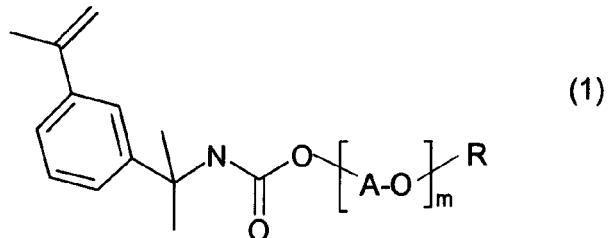
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 1 で表される化合物。

【化 1】



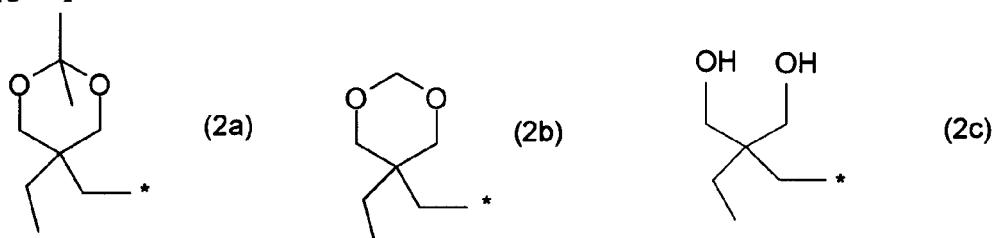
10

「式中、

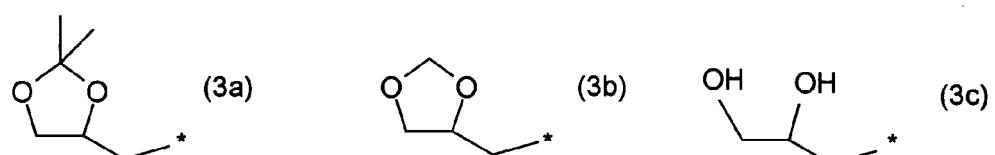
Aは、C₂～C₄アルキレンであり、
mは5～900の整数であり、そして

Rは、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₁₈アリール、または*で示される原子価を介して式1中のアルコキシ基(A-O)の末端酸素原子に結合した以下の式2a、2b、2c、3a、3bまたは3c、すなわち、

【化 2】



20



30

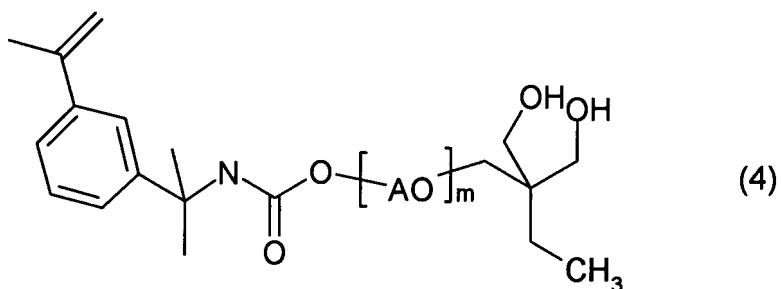
で表される墓であり、そして

Aは、C₃-もしくはC₄-アルキレンのみからはならない]

【請求項2】

次式 4 で表される化合物。

【化 3】



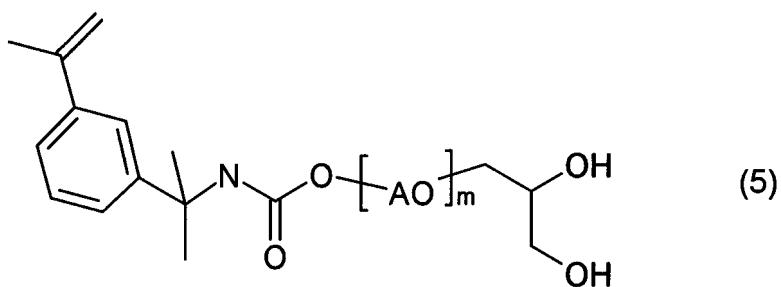
40

[式中、AはC₂～C₄アルキレン基であり、そしてmは5～900の整数であり、但し、Aは、C₂-もしくはC₄-アルキレンのみからはならない]

【請求項3】

次式 5 で表される化合物。

【化4】



[式中、AはC₂～C₄アルキレン基であり、そしてmは5～900の整数であり、但し、AはC₃-もしくはC₄-アルキレンのみからはならない] 10

【請求項4】

- (A-O)_m-単位の少なくとも50モル%がエトキシ単位である、請求項1～3のいずれか一つの化合物。

【請求項5】

水中のオレフィン性不飽和化合物を、式1、4もしくは5の化合物と混合し、そして遊離基開始剤を加えて重合を開始させることによって、前記式1、4もしくは5の化合物の存在下にオレフィン性不飽和化合物の遊離基重合により製造可能な水性分散液。

【請求項6】

式1、4もしくは5の化合物が水中で少なくとも20の曇り点を有する、請求項5の水性分散液。 20

【請求項7】

RがC₁～C₂₀アルキルである、請求項5または6の水性分散液。

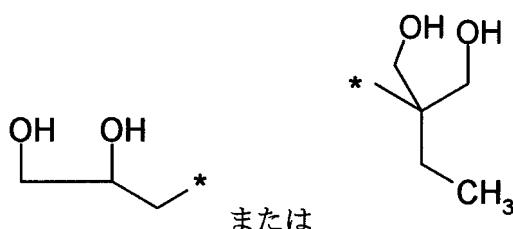
【請求項8】

Rがグリセロールもしくはトリメチロールプロパンのケタールである、請求項5または6の水性分散液。

【請求項9】

Rが次式で表されるものであり、そして式1、4もしくは5中のアルコキシ基(A-O)との結合が*で示される原子価を介して為される、請求項5または6の水性分散液。

【化5】



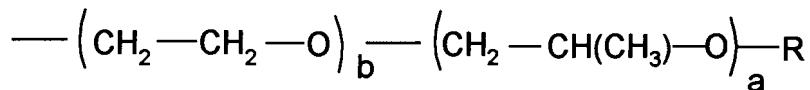
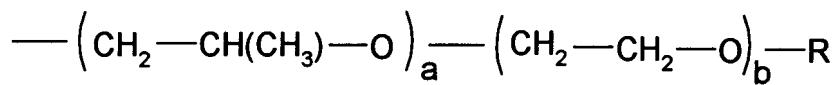
【請求項10】

- (A-O)_m-が、エトキシ基を少なくとも50モル%の割合で含む混合アルコキシ基である、請求項5～9のいずれか一つの水性分散液。 40

【請求項11】

- (A-O)_m-が、次式で表されるアルキレンオキシドブロックポリマーである、請求項5～10のいずれか一つの水性分散液。

【化 6】



[式中、

a は、0 ~ 300、好みしくは 0 ~ 80 の数であり、

b は、5 ~ 300、好ましくは5 ~ 200の数である】

【請求項 12】

- (A - O)_m - が、 8 ~ 240 個のエトキシ単位を有するエトキシ鎖である、請求項 5 ~ 9 のいずれか一つの水性分散液。

【請求項 1 3】

水中のオレフィン性不飽和化合物を式1、4もしくは5の化合物と遊離基重合することによって水性ポリマー分散液を製造するために、式1の化合物を使用する方法。

【請求項 14】

乳化重合もしくは懸濁重合においてエマルション安定化のための添加剤として、請求項1-4もしくは5の化合物を使用する方法。

【請求項 15】

【請求項】水性ポリウレタン分散液を製造するために、式1、4もしくは5の化合物を使用する方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、 - アルコキシもしくは - ジヒドロキシ基を有する - (ジメチルイソプロペニルベンジルウレタン)ポリアルキレングリコール、並びにポリマーを分散、架橋させるための加水分解安定性の又クロモノマーとしてそれらを使用する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

ポリアルキレングリコールは、通常は、以下の反応式に従って、開始剤としてアルコールを用いて、エポキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド）のアニオン性開環重合によって製造される（Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. ed VCH, ISBN 3-527-20100-9参照）。R'-OHがメタノールの場合は、-メトキシ- - -ヒドロキシポリアルキレングリコールが生成する。

[0 0 0 3]

【化 1】



[0 0 0 4]

ポリアルキレングリコールマクロモノマーは、そのポリエーテル鎖の他に、反応性の共重合性末端二重結合を含むポリアルキレングリコールである。これらは、多くの用途を有する、ポリアルキレングリコール側鎖を持つ所謂櫛状ポリマー（comb polymers）の製造に重要である。末端二重結合を有するこれらのポリアルキレングリコールマクロモノマーを製造するためには、W000/012577によると、-アルコキシ-ヒドロキシポリアルキレングリコールを、アクリル酸、メタクリル酸もしくは他の不飽和カルボン酸とのエステル化によって、対応する-アルコキシポリアルキレングリコールエステルに転化する。これを、次いで他のモノマーと共に重合させることができる。

【0005】

この場合の欠点の一つは、 - アルコキシポリアルキレングリコールエステルマクロモノマーと、これの共重合の際に生ずる櫛状ポリマーが、双方とも、貯蔵中にエステルを加水分解して、 - アルコキシポリアルキレングリコール側鎖を解裂する傾向があることである。更に、アクリル酸及びメタクリル酸の - アルコキシポリアルキレングリコールエステルはホモ重合する傾向があり、そのため、これらのエステルの製造及び貯蔵は困難であり、重合開始剤の存在下でしか可能ではない。

【0006】

遊離基共重合性ポリアルキレングリコールマクロモノマーは、水性ポリウレタン分散液の製造及び次の架橋のために非常に重要である。しかし、この目的のためには、ポリアルキレングリコールマクロモノマーは、遊離基共重合性不飽和基の他に、ポリウレタン分散液中への配合を可能にする少なくとも一つの遊離のヒドロキシル基または第一アミノ基を含まなければならない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それゆえ、本発明の課題の一つは、不飽和カルボン酸の - アルコキシポリアルキレングリコールエステルと比較して加水分解に対してかなり安定しており、十分に良好な共重合性を有し、かつ必要に応じて、遊離基共重合の前に付加ポリマー、例えばポリウレタン中に配合可能な、遊離基共重合性ポリアルキレングリコールマクロモノマーを提供することであった。

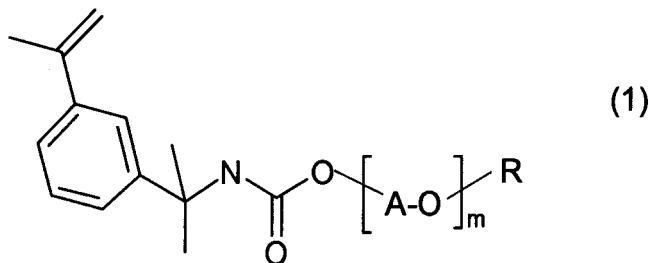
【課題を解決するための手段】

【0008】

それゆえ、本発明は、次式 1

【0009】

【化2】



【0010】

[式中、

A は、 $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、
m は、 5 ~ 900 の整数であり、そして
R は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または * で示した原子価を介して式 1 中のアルコキシ基 (A - O) の末端酸素原子に結合している次式 2 a、 2 b、 2 c、 3 a、 3 b もしくは 3 c の基であり、

【0011】

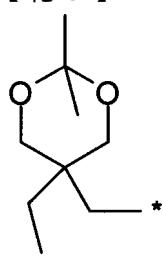
10

20

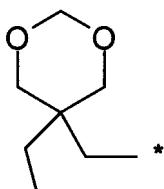
30

40

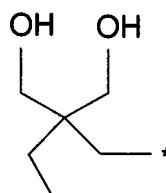
【化3】



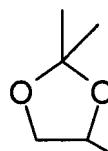
(2a)



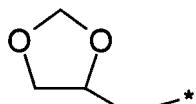
(2b)



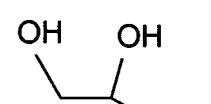
(2c)



(3a)



(3b)



(3c)

10

【0012】

そしてAは、C₃-またはC₄-アルキレンのみからはならない]で表される化合物を提供する。

【0013】

更に本発明は、水中のオレフィン性不飽和化合物を式1の化合物と混合し、そして遊離基開始剤を加えることによって重合を開始させることによって、式1の化合物の存在下にオレフィン性不飽和化合物を遊離基重合することにより製造することができる水性分散液も提供する。

【0014】

更に本発明は、水中のオレフィン性不飽和化合物を式1の化合物と遊離基重合することによって水性ポリマー分散液を製造するために、式1の化合物を使用する方法も提供する。同様に、式1の化合物は、乳化重合及び懸濁重合においてエマルションの安定化のために使用することができる。特に好ましくは、式1の化合物は、ポリウレタン分散液の製造に使用される。

【0015】

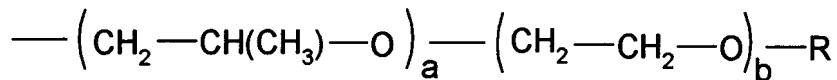
(A-O)_mで表されるアルコキシ鎖においては、アルコキシ単位の合計数は好ましくは5~300、特に8~300である。このアルコキシ鎖は、ホモポリマーであるか、または異なるアルコキシ単位の交互ブロックを有するブロックポリマー鎖であることができる。またこれは、アルコキシ単位のランダムシーケンスを有する鎖であることもできる。前記アルコキシ単位は、好ましくは、エトキシ単位のみであるか、またはエトキシ単位とプロポキシ単位の混合物のいずれかである。

【0016】

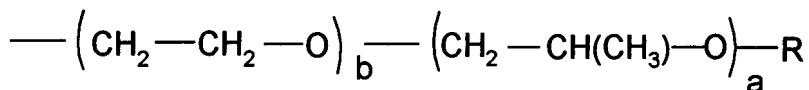
好ましい態様の一つでは、-(A-O)_m-Rは、次式のアルコキシ鎖である。

【0017】

【化4】



30



40

【0018】

[式中、

aは、0~300、好ましくは0~80の数であり、

bは、5~300、好ましくは5~200の数である]

50

更に別の好ましい態様の一つでは、 $- (A - O)_m -$ は、8~300個のエトキシ単位を有するエトキシ基である。

【0019】

更に別の好ましい態様の一つでは、Rは、式2a、2b、3aまたは3bのグリセロールケタールまたはトリメチロールプロパンケタール／アセタール基である。

【0020】

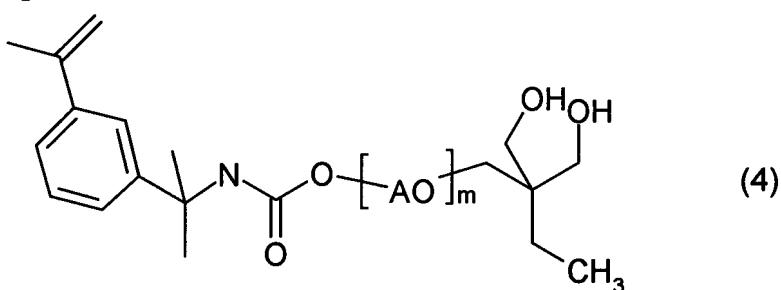
全ての態様の共通の特徴は、好ましくは基(A-O)の少なくとも50モル%、特に60~100モル%が、エトキシ基であることである。

【0021】

本発明の好ましい主題は、式2a、2b及び3a、3bに従う基Rを有する式1の化合物からケタールもしくはアセタール基の加水分解解裂によって生ずる次式4及び5の化合物である。記号A及びmは、式1について記載したものと同じ意味を有する。

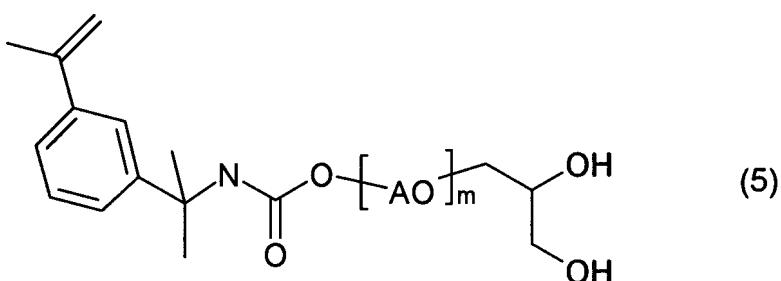
【0022】

【化5】



10

20



30

【0023】

式1、4及び5で表される化合物は、以下に重合性マクロモノマーとも称する。

【0024】

前記重合性マクロモノマーの製造法及び本発明による分散液の典型的な用途は、以下により詳しく説明し、かつ例に基づいて例示する。

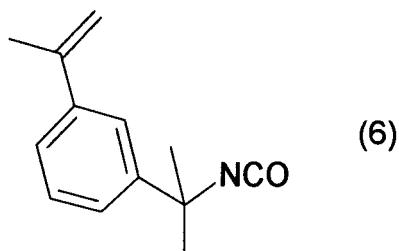
【0025】

前記重合性マクロモノマーは、位置にアルコキシもしくはグリセリルケタール／アセタールまたはトリメチルプロパンケタール／アセタール基を含む $-$ モノヒドロキシ官能性ポリアルキレングリコールから、ウレタンの生成に関して従来公知の触媒の存在下に、ジメチルメタ-イソプロペニルベンジルイソシアネート(式6)との化学量論的な反応によって製造される。式4及び5のジオール官能性マクロモノマーの場合には、ウレタン生成段階の後に、追加的に、位置グリセリルケタール／アセタールもしくはトリメチロールプロパンケタール／アセタール基からのケタール／アセタール基を加水分解により解裂させる。この際、この工程は、ウレタン結合の解裂を伴うことなく行われる。

40

【0026】

【化6】



【0027】

曇り点によって定義される重合性マクロモノマーの水中への溶解度、並びにそれらの親水化及び分散効果の程度は、アルキレンオキシド単位の比率及び数、好ましくはプロピレンオキシドに対するエチレンオキシドの比率及び数によって調節することができる。

【0028】

本発明のマクロモノマーは、それら自体はホモ重合可能ではない。なぜならば、位置 -メチルスチリル基は、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル基とは対照的に、ホモ重合性ではないからである (B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie [高分子化学の概要] volume I p. 55参照)。それゆえ、本発明のマクロモノマーは、貯蔵安定性である。

【0029】

該重合性マクロモノマーとオレフィン性不飽和コモノマーとの遊離基開始共重合により、本発明のコポリマー分散液が生成される。該マクロモノマーと重合することができる適当なモノマーは、例えば次のものである。

- ビニルモノマー、例えばビニルアルコールのカルボン酸エステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソノナン酸のビニルエーテルもしくはイソデカン酸のビニルエーテル、スチレン、及びスチルベン、
- オレフィン性不飽和カルボン酸エステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、及び対応するメタクリル酸エステル、
- オレフィン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸、並びにそれらのナトリウム、カリウム及びアンモニウム塩、
- オレフィン性不飽和スルホン酸及びホスホン酸並びにそれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、例えばアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸並びにそのアルカリ金属またはアンモニウム、アルキルアンモニウムもしくはヒドロキシアルキルアンモニウム塩、アリルスルホン酸及びそのアルカリ金属またはアンモニウム塩、アクリロイルオキシエチルホスホン酸並びにそのアンモニウムまたはアルカリ金属塩、並びに対応するメタクリル酸誘導体、
- オレフィン性不飽和アミン、アンモニウム塩、ニトリル及びアミド、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライド、アクリロニトリル、N-メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、及び対応するメタクリル酸誘導体及びビニルメチルアセトアミド、
- オレフィン、例えばエチレン、プロピレン及びブテン、ペンテン、1,3-ブタジエン、及びクロロブレン、
- ビニルハライド、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン及びフッ化ビニリデン。

【0030】

式4及び5のジオール官能性マクロモノマーの場合は、上記の共重合は、ポリウレタンに該マクロモノマーを混入してから、式4及び5のマクロモノマーをイソシアネート(例えば、トルエンジイソシアネート)及び、必要に応じて、ポリウレタンの製造に慣用の他のポリオールと重縮合することによって行うこともできる。

【0031】

更に本発明は、式1、4及び5の上に定義したマクロモノマーをポリマー分散液の安定

10

20

30

40

50

化に使用する方法にも関する。

【0032】

この目的に関しては、式1、4及び5の化合物は、懸濁もしくは乳化重合にまたは水性ポリウレタン分散液の製造に乳化剤としてそれら単独で使用されるか、あるいは従来公知のアニオン性及び／または非イオン性界面活性剤との混合物として使用される。

【0033】

慣用のアニオン性界面活性剤は、アルキル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホ酸ナトリウム、アルキルスルホ酸ナトリウム、アルキルポリエチレングリコールエーテル硫酸ナトリウムもしくはアンモニウム、アルキルフェノールポリエチレングリコールエーテル硫酸ナトリウムもしくはアンモニウム、及びアルキルポリエチレングリコールエーテルリン酸モノ-、ジ-もしくはトリエステル及びこれらの混合物、並びにアルキルフェノールポリエチレングリコールエーテルリン酸モノ-、ジ-もしくはトリエステル及びこれらの混合物である。

【0034】

本発明のマクロモノマーは、上記の他のコモノマーとの共重合の前と後のいずれにおいても、加水分解に対して非常に安定している。なぜならば、アクリル酸及びメタクリル酸に基づくマクロモノマーとは対照的に、共重合性 - メチルスチリル基がウレタン結合を介してポリアルコキシ鎖に結合しているからである。これは、一方では、水溶液として本発明のマクロモノマーを貯蔵することを可能にし、また他方では、本発明のマクロモノマーから製造されたポリマー分散液は、高められた温度において水の存在下でさえも安定しており、ポリアルコキシ側鎖を解裂しない。

【0035】

以下の例は、本発明をより詳しく例示するものである。

【実施例】

【0036】

例1

商業的に入手可能な500g / モルの分子量を有する - メトキシ - - ヒドロキシポリエチレングリコール(ヒドロキシル価: 113mg KOH / g) 250gを、減圧下に80で1時間乾燥する。次いで、窒素雰囲気下に、ジラウリン酸錫0.25g及び， -ジメチルメタ - イソプロペニルベンジルイソシアネート100.6gを加え、そしてこの混合物を120の温度で5時間攪拌した。80に冷却した後、水7gを加え、そしてこの混合物を更に1時間攪拌した。次いで、このサンプルをロータリーエバボレーターで減圧下に乾燥した。DIN53240に従い測定したヒドロキシル価は、反応後には2.3mg KOH / gに減少した。Kaufmann(DGF C-V11b法)によるヨウ素価は34.1gヨウ素 / 100gであった。H原子の比率を、¹H-NMRによって測定した。このサンプルを、安定化剤を加えずに、70で8週間貯蔵した後に再び試験した。マクロモノマーの重合も加水分解も確認されなかった。

【0037】

¹H-NMRによって測定した貯蔵の前と後の官能基の比率を表1に示す。

【0038】

【表1】

官能基	CH ₃ -O-	ビニルH原子	OCH ₂ CH ₂ O	フェニルH原子	CH ₂ O-CO-NH
¹ Hシグナルの比	3.0	2	44	4.0	2.0
¹ Hシグナルの比 (70°Cで 8週間後)	3.1	2	44.9	4.0	1.98

【0039】

例2

10

20

30

40

50

- メトキシ - - ヒドロキシポリエチレングリコールの代わりに、510 g / モルの分子量を有する - ドデシル - - ヒドロキシポリエチレングリコール(ドデシルアルコールエトキシレート)(ヒドロキシル価: 110 mg KOH / g)を使用したことを除き、例1と同様に行った。反応の結果、ヒドロキシル価は2 mg KOH / gまで減少した。このサンプルを、¹H-NMRによって試験した。このサンプルを、安定化剤を加えずに70℃で8週間貯蔵した後に再び試験した。マクロモノマーの重合も、加水分解も確認されなかった。¹H-NMRによって測定した官能基の比率を表2に示す。

【0040】

【表2】

官能基	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-$	ビニルH 原子	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	フェニル H原子	$\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$
¹ Hシグナルの比率	24	2	28	4.0	2.0
¹ Hシグナルの比率 (70℃で8週間後)	24.5	2	29	4.0	1.96

10

【0041】

例3

500 g / モルの分子量を有する商業的に入手可能な - メトキシ - - ヒドロキシポリエチレングリコールの代わりに、4796 g / モルの分子量を有する商業的に入手可能な - メトキシ - - ヒドロキシポリエチレングリコール(ヒドロキシル価: 11.7 mg KOH / g) 287.6 g を使用し、かつ、-ジメチルメタ-イソプロペニルベンジルイソシアネートの量を12.1 gに減少して当モル量の使用としたことを除き、例1と同様に行った。このサンプルを¹H-NMRによって分析した。反応後のヒドロキシル価は1.5 mg KOH / gであった。ヨウ素価は、5.3 g ヨウ素 / 100 g であった。

20

【0042】

このサンプルを、安定化剤を加えずに70℃で8週間貯蔵した後に再び試験した。マクロモノマーの重合も、加水分解も確認されなかった。

【0043】

¹H-HMRによって測定した貯蔵前と後の官能基の比率を表3に示す。

30

【0044】

【表3】

官能基	$\text{CH}_3-\text{O}-$	ビニルH 原子	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	フェニル H原子	$\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$
¹ Hシグナルの比率	3.0	2.2	452	4.3	2.2
¹ Hシグナルの比率 (70℃で8週間後)	3.1	2.1	462	4.3	2.1

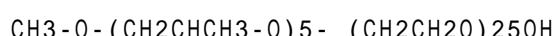
30

【0045】

例4

500 g / モルの分子量を有する商業的に入手可能な - メトキシ - - ヒドロキシポリエチレングリコールの代わりに、1396 g / モルの分子量及び以下の構造、すなわち:

40



を有する - メトキシ - - ヒドロキシポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールブロックコポリマー(ヒドロキシル価: 40.2 mg KOH / g) 279.1 g を使用し、かつ、-ジメチルメタ-イソプロペニルベンジルイソシアネートの量を40.24 g に調節して当モル量の使用としたことを除き、例1と同様に行った。このサンプルを、¹H-NMRで分析した。反応後のヒドロキシル価は1.9 mg KOH / gであり、ヨウ素価は14.8 g ヨウ素 / 100 g であった。これは、二重結合当たり1709 g / モルの分子量の相当する。この生成物は、水中で28℃の曇り点を有する。

50

【0046】

前記サンプルを、安定化剤を加えずに、70℃で8週間貯蔵した後に再び試験した。マクロモノマーの重合も、加水分解も確認されなかった。

【0047】

¹H-NMRで測定した貯蔵の前と後の官能基の比率を表4に示す。

【0048】

【表4】

官能基	ビニルH原子	OCH ₂ CHCH ₃ O	OCH ₂ CH ₂ O	フェニルH原子	CH ₂ O-CO-NH
¹ Hシグナルの比率 [*]	2.0	15	104	4.0	2.0
¹ Hシグナルの比率 (70℃で 8週間後)	1.9	15.4	106	4.1	2.0

^{*} これは、1635g/molの分子量に相当し、理論的に期待される値(1600g/mol)及びヨウ素価によって確認された値(1709g/mol)と良好な一致を示す。

10

20

30

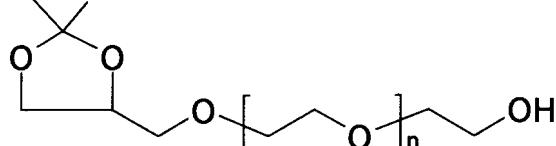
【0049】

例5

500g/molの分子量を有する商業的に入手可能な-メトキシ--ヒドロキシポリエチレングリコールの代わりに、1345g/molの分子量及び以下の構造、すなわち

【0050】

【化7】



【0051】

[式中、n = 27]

を有する-(1,2-O-イソプロピリデングリセロール)-ヒドロキシポリエチレングリコール(ヒドロキシル価:41.7mgKOH/g)336.25gを使用し、そして,-ジメチルメタ-イソプロペニルベンジルイソシアネートの量を50.25gに調節して当モル量の使用としたことを除き、例1と同様に行った。このサンプルを、¹H-NMRで分析した。反応後のヒドロキシル価は2.1mgKOH/gであった。

【0052】

このサンプルを、安定化剤を添加せずに70℃で8週間貯蔵した後に再び試験した。マクロモノマーの重合も、加水分解も確認されなかった。

【0053】

¹H-NMRで測定した貯蔵の前と後の官能基の比率を表5に示す。

【0054】

40

【表5】

官能基	ビニル H原子	イソプロピリデン CH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	フェニル H原子	CH ₂ O-CO-NH
¹ Hシグナルの比率	2.0	6.1	112	4.1	2.1
¹ Hシグナルの比率 (70°Cで8週間後)	1.9	6.0	110	4.1	2.0

【0055】

例6

ケタールの解裂:

10

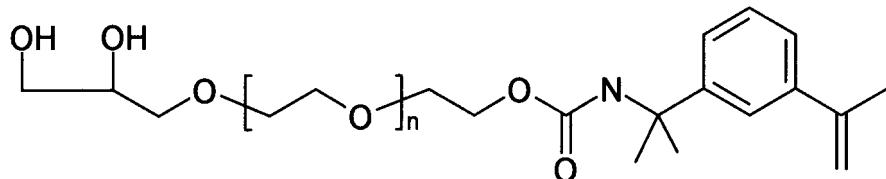
例6の反応生成物100gを、水35g及びリン酸2gで溶解し、そして2時間80で攪拌した。次いでこの混合物を減圧下に脱水し、そして得られた生成物を希水酸化ナトリウム溶液でpH6~7に中和し、再び減圧下に脱水し、そして濾過した。

【0056】

得られた生成物は、以下の構造、すなわち

【0057】

【化8】



20

【0058】

[n = 23]

に一致し、86mg KOH/gのOH価及び17.4gヨウ素/100gのヨウ素価を有した。

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス・ペルマン
　　ドイツ連邦共和国、ブルクハウゼン、ヘキスター・ストラーセ、17
(72)発明者 ユッタ・ツェルニン
　　ドイツ連邦共和国、ブルクキルヒエン、イベンヴェーク、1アーヴィング
(72)発明者 ヨゼフ・カッップフィンガー
　　ドイツ連邦共和国、ファルケンベルク、アルンシュトルファー・ストラーセ、7、ツェルニン
F ターム(参考) 4J005 AA04 BD05
　　4J011 JA06 KA15
　　4J034 BA03 DA01 DB04 DB07 DG03 DG16 DG22 JA13 QC05
　　4J127 AA01 AA03 AA06 AA09 BA051 BA071 BB021 BB101 BB171 BC021
　　BC151 BC161 BD211 BE04Y BE041 BE50Y BE501 BF12X BF121 BF27X
　　BF271 BF48X BF481 BG03X BG031 BG05Y BG051 BG09Y BG091 BG10Z
　　BG101 BG14X BG141 BG19X BG191 BG27Y BG271 FA51 FA57