(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-534005
(P2004-534005A)
(43)公表日　平成16年11月11日(2004.11.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07D 493/04	C07D 493/04	106B	4C071
C08K 5/1575	C08K 5/1575		4J002
C08L 23/00	C08L 23/00		

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 88 頁）

(21)出願番号　特願2002-574901(P2002-574901)
(86)(22)出願日　平成14年3月14日(2002.3.14)
(85)翻訳文提出日　平成15年9月24日(2003.9.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/007852
(87)国際公開番号　WO2002/076385
(87)国際公開日　平成14年10月3日(2002.10.3)
(31)優先権主張番号　09/815,485
(32)優先日　平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　09/815,732
(32)優先日　平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　09/815,631
(32)優先日　平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

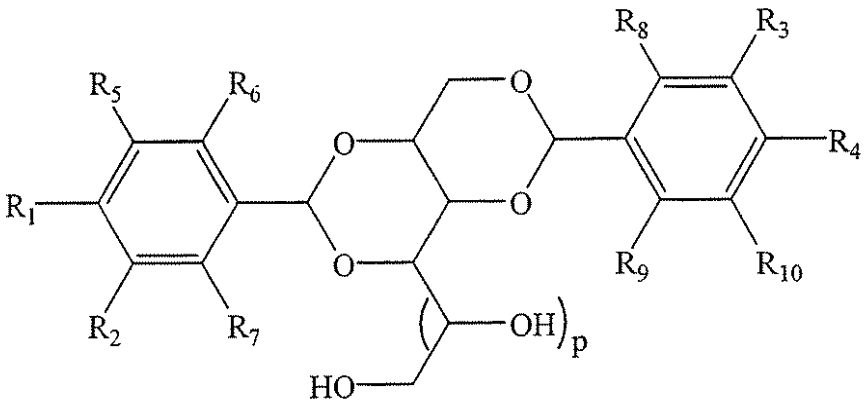
(71)出願人　500524682
ミリケン・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州　２９３０３　スパータンバーグ、ミリケン・ロード　９２０
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100083356
弁理士　柴田　康夫
(74)代理人　100104592
弁理士　森住　憲一
(74)代理人　100122345
弁理士　高山　繁久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非対称ベンズアルデヒドアルジトール誘導体、その製造方法並びにそれを含む組成物及び物品

(57)【要約】
核剤として有効な、特にポリマー材料の光学特性を改善するために有効なプラスチック添加剤を提供する。特に、本発明は、そのベンジル系に様々なタイプのペンダント基、例えば限定するわけではないが、対峙する電子求引基及び電子供与基（極性化合物を形成するための）、混合アルキルハロゲンまたは他のタイプの基、多アルキル置換基、環状ペンダント基などを有する、ある非対称置換ジベンジリデンソルビトールアセタールに関する。このような化合物を含むポリマー組成物は、単に例にすぎないが、食品または化粧品の容器または包装材に利用され得ると考えられる。本発明の非対称ベンジリデンソルビトールアセタールは、水及び有機溶媒用、特に発汗抑制剤ゲルスティックの調製に使用されるゲル化剤としても有効である。

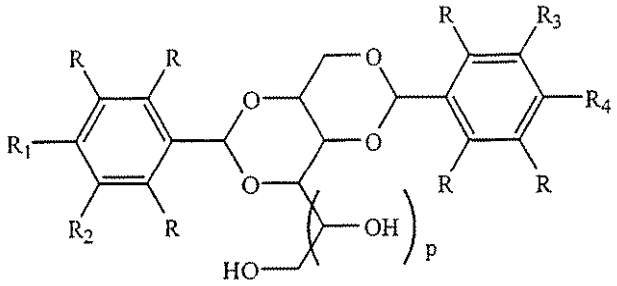
【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも2つのアリーリデン成分を含む非対称アルジトールジアセタールであって、前記アリーリデン成分の1つが1つのニトロペンダント基または少なくとも2つの電子求引ペンダント基を有し、他のアリーリデン成分が少なくとも2つの電子供与ペンダント基を含まなくてはならない、非対称アルジトールジアセタール。
【請求項２】
少なくとも2つのアリーリデン成分を含む非対称アルジトールジアセタールであって、前記アリーリデン成分の少なくとも1つが、3- または 4- 位に1つのハロゲンペンダント基、並びに 3- または 4- 位に低級アルキル基及び低級アルコキシル基から選ばれる1つのペンダント基を有する非対称アルジトールジアセタール。
【請求項３】
式（I）～（V）：
【化１】
(I)



［式中、p は0または1であり、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は各々同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基）及び電子求引基（例えば、フッ素、塩素、ホウ素及びヨウ素を意味するハロゲン）から選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、インダン、テトラリン、ベンジル、置換ベンジル、または環状部を形成するように組み合わせられるいずれか2つの基）及び電子求引基（例えば、窒素及びハロゲン）から選ばれる。
ただし、前記 R_1、R_2、R_3 または R_4 の1つが窒素の場合、化合物中に他のニトロ基は存在しない。
また、1つのニトロ基が存在しなければ、少なくとも2つの電子求引基が存在しなくてはならず、R_1 及び R_2 の対または R_3 及び R_4 の対として、一方の対がこのような電子求引基を含み、他方の対が電子供与基を含むように存在しなくてはならず、このような電子供与基を含む同じ環系はいかなる電子求引基も含んではならない。］；

【化２】

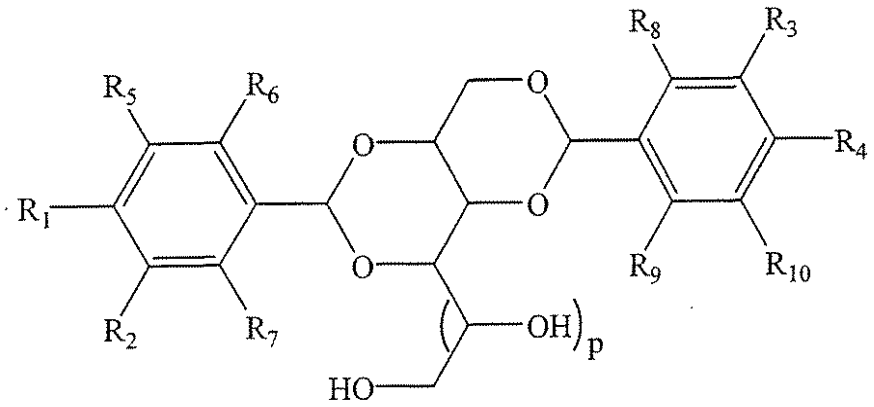
(II)



［式中、R は水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びフッ素から選ばれ；
R_1 及び R_2 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；
R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基（これは一緒に、6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成し得る。）、低級アルコキシル基、ハロゲン及び水素から選ばれ；
ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが、ハロゲンであり；
p は0または1である。］；

【化３】

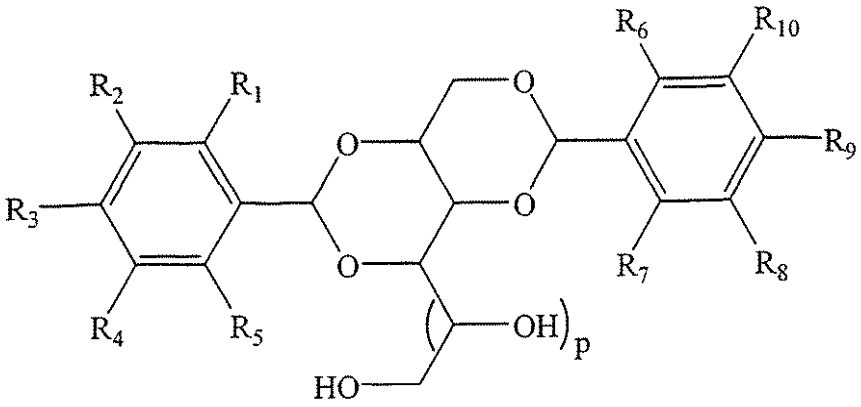
(III)



［式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、ニトロ、ハロゲンまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、フッ素及び1～4個の炭素原子を有するトリフルオロアルキル基からなる群から選ばれる。
ただし、R_1 及び R_2 または R_3 及び R_4 のいずれか1つは、フッ素またはトリフルオロアルキルであり、上述したように、第一環系において前記基の1つがフッ素またはトリフルオロアルキルである場合、同じ第一環系には他のフッ素は存在せず、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素ペンダント基を1つだけ有する場合、他の環系は1つのフッ素ペンダント基を有することができない。
また、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素及びアルキル基を含む場合、他の環系は前記第一環系と同じ位置に同じペンダント基を有することができない。］；

【化４】

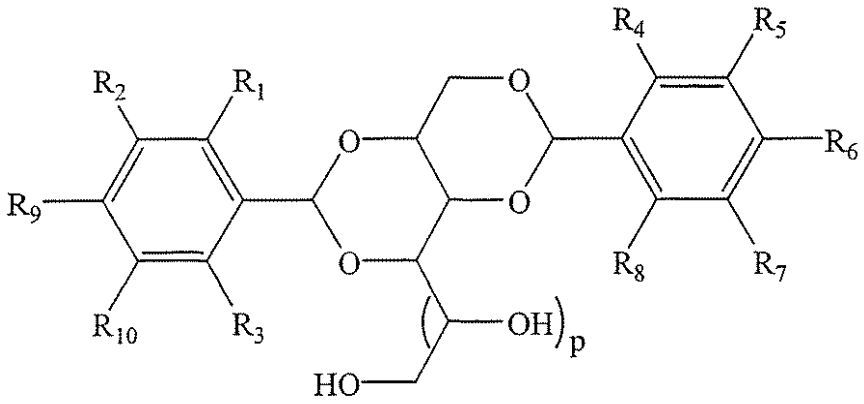
(IV)



または

【化５】

(V)



［式（IV）及び（V）の両方において、式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基、フェニル、ナフチル及び置換ベンジルまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ、ここで前記環状基はメチレンジオキシ、シクロヘキシル及びシクロペンチルから選ばれる。
ただし、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} の少なくとも2つは水素以外の基であり、少なくとも1つの水素基以外のペンダント基が各環に存在し、化合物全体は非対称である。］
の少なくとも1つに適合するアルジトールジアセタール化合物。

【請求項４】
請求項１に記載の少なくとも1つの化合物を含むポリオレフィン組成物。

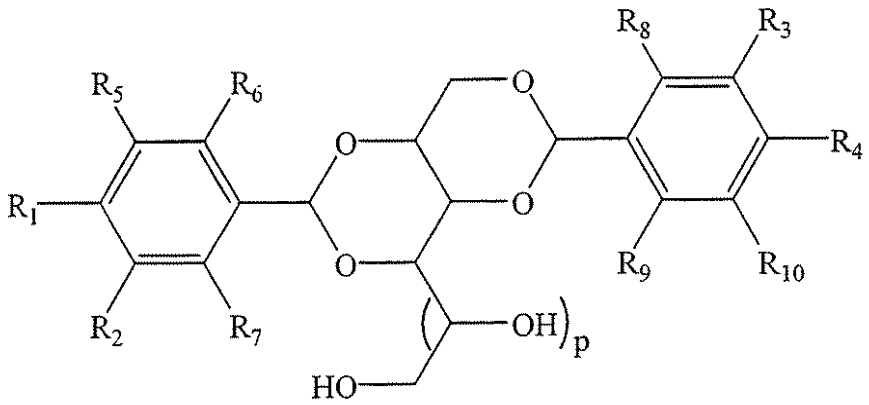
【請求項５】
請求項２に記載の少なくとも1つの化合物を含むポリオレフィン組成物。

【請求項６】
請求項３に記載の少なくとも1つの化合物を含むポリオレフィン組成物。

【請求項７】
少なくとも1つのポリオレフィン及び少なくとも請求項１に記載の化合物を含む溶融ポリオレフィン組成物。

【請求項８】
少なくとも1つのポリオレフィン及び少なくとも請求項２に記載の化合物を含む溶融ポリオレフィン組成物。

【請求項９】
少なくとも1つのポリオレフィン及び少なくとも請求項３に記載の化合物を含む溶融ポリオレフィン組成物。
【請求項１０】
固体重合形の少なくとも1つのポリオレフィン成分及び少なくとも請求項１に記載の化合物を含む固体ポリオレフィン物品。
【請求項１１】
固体重合形の少なくとも1つのポリオレフィン成分及び少なくとも請求項２に記載の化合物を含む固体ポリオレフィン物品。
【請求項１２】
固体重合形の少なくとも1つのポリオレフィン成分及び少なくとも請求項３に記載の化合物を含む固体ポリオレフィン物品。
【請求項１３】
少なくとも請求項１に記載の化合物を含む粉状組成物。
【請求項１４】
少なくとも請求項２に記載の化合物を含む粉状組成物。
【請求項１５】
少なくとも請求項３に記載の化合物を含む粉状組成物。
【請求項１６】
前記ポリオレフィン組成物中のジアセタール化合物の全量の割合が、組成物全体の重量に基づいて約0.01～約2重量％である、請求項４に記載のポリオレフィン組成物。
【請求項１７】
前記ポリオレフィンが少なくとも1つの脂肪族モノオレフィンを含む請求項４に記載の組成物。
【請求項１８】
前記少なくとも1つの脂肪族モノオレフィンが、エチレン、プロピレン、ビニルシクロヘキサン、1-ブテン及びメチルペンテンからなる群から選ばれる、請求項１７に記載の組成物。
【請求項１９】
式（I）～（V）：
【化６】
(I)

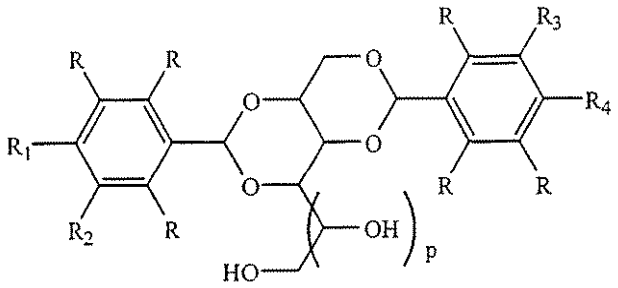


［式中、p は0または1であり、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は各々同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基）及び電子求引基（例えば、フッ素、塩素、ホウ素及びヨウ素を意味するハロゲン）から選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、インダン、テトラリン、ベンジル、

置換ベンジル、または環状部を形成するように組み合わせられるいずれか2つの基）及び電子求引基（例えば、窒素及びハロゲン）から選ばれる。
ただし、前記 R_1、R_2、R_3 または R_4 の1つが窒素の場合、化合物中に他のニトロ基は存在しない。
また、少なくとも2つの電子求引基（前記ニトロ基以外で）が存在しなくてはならず、R_1 及び R_2 の対または R_3 及び R_4 の対として、一方の対がこのような電子求引基を含み、他方の対が電子供与基を含むように存在しなくてはならず、このような電子供与基を含む同じ環系はいかなる電子求引基も含んではならず；
前記ゲル化剤のための溶媒を少なくとも含む。］

【化７】

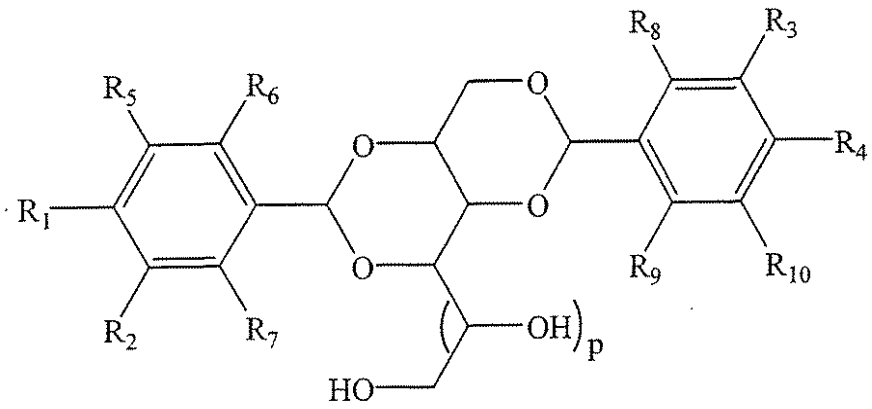
(II)



［式中、R は水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びフッ素から選ばれ；
R_1 及び R_2 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；
R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基（これは一緒に、6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成し得る。）、低級アルコキシル基、ハロゲン及び水素から選ばれ；
ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが、ハロゲンであり；
p は0または1である。］

【化８】

(III)

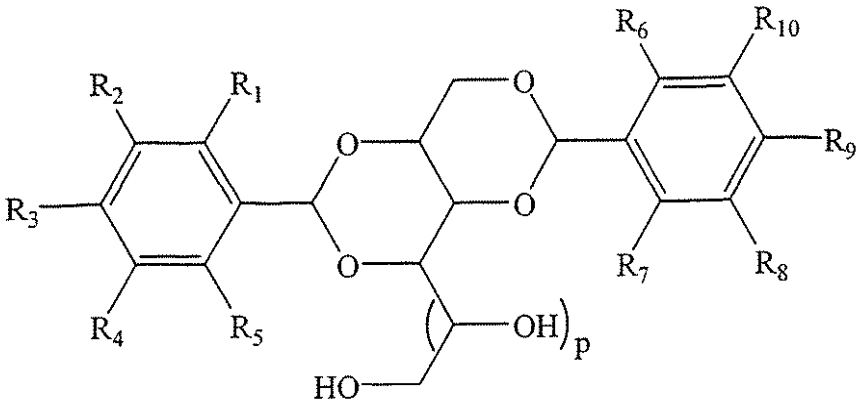


［式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、ニトロ、ハロゲンまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、フッ素及び1～4個の炭素原子を有するトリフルオロアルキル基からなる群から選ばれる。

ただし、R_1 及び R_2 または R_3 及び R_4 のいずれか1つは、フッ素またはトリフルオロアルキルであり、上述したように、第一環系において前記基の1つがフッ素またはトリフルオロアルキルである場合、同じ第一環系には他のフッ素は存在せず、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素ペンダント基を1つだけ有する場合、他の環系は1つのフッ素ペンダント基を有することができない。
また、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素及びアルキル基を含む場合、他の環系は前記第一環系と同じ位置に同じペンダント基を有することができない。］

【化９】

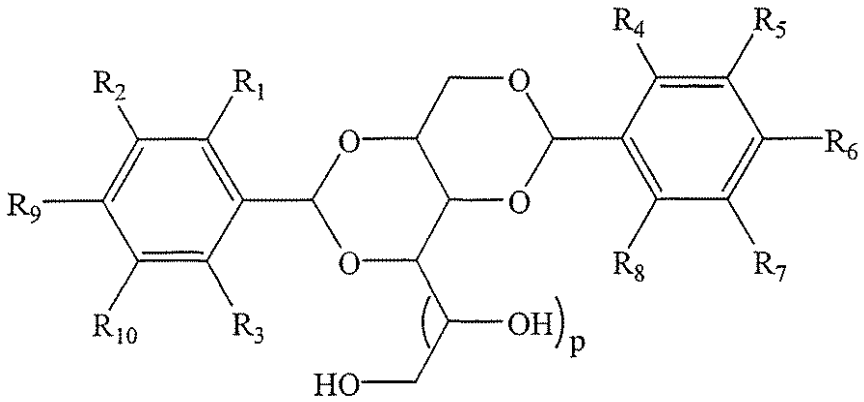
(IV)



または

【化１０】

(V)



［式（IV）及び（V）の両方において、式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基、フェニル、ナフチル及び置換ベンジルまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ、ここで前記環状基はメチレンジオキシ、シクロヘキシル及びシクロペンチルから選ばれる。
ただし、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} の少なくとも2つは水素以外の基であり、少なくとも1つの水素基以外のペンダント基が各環に存在し、化合物全体は非対称である。］
の少なくとも1つの構造に適合する少なくとも1つのゲル化剤化合物を含む固体ゲル化組成物。

【請求項２０】
溶媒が、一価アルコール、多価アルコール、プロピレンカーボネート、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、DMSO、DMF、NMP、水及びそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項１９に記載の固体ゲル。

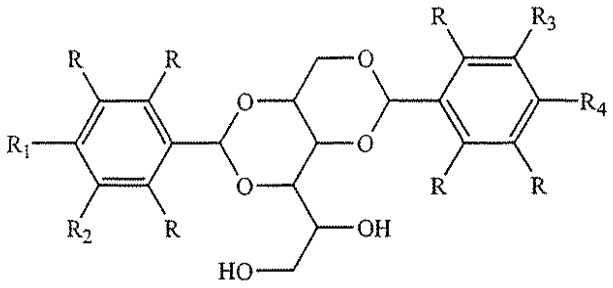
【請求項２１】
溶媒が、プロピレンカーボネート、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、イソプロパノール、イソブタノール、モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,4-ジヒドロキシ-2-メチルペンタン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項２０に記載の固体ゲル。
【請求項２２】
溶媒が、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、硝酸化芳香族化合物、ケトン、アミン、ニトリル、エステル、アルデヒド及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項１９に記載の固体ゲル。
【請求項２３】
請求項３の式（I）～（V）の構造で定義された少なくとも2つの異性体化合物、及び少なくとも1つの他の反応生成物を含む反応生成物混合物で、前記少なくとも1つの他の反応生成物が対称アルジトール化合物である反応生成物混合物。
【請求項２４】
請求項３の式（I）～（V）の構造で定義された少なくとも2つの異性体化合物、及び少なくとも1つの他の反応生成物を含む反応生成物混合物で、前記少なくとも1つの他の反応生成物が対称アルジトール化合物である反応生成物混合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、核剤として有効な、特にポリマー材料の光学特性を改善するために有効なプラスチック添加剤に関する。特に本発明は、そのベンジル系に様々なタイプのペンダント基、例えば、限定するわけではないが、対峙する電子求引及び電子供与基（極性化合物を形成する）、混合アルキルハロゲンまたは他のタイプの基、多アルキル置換基、環状ペンダント基などを有する、ある非対称置換ジベンジリデンソルビトールアセタールに関する。このような化合物を含むポリマー組成物は、単に例にすぎないが、食品または化粧品の容器及び包装材に利用され得ると考えられる。本発明の非対称ジベンジリデンソルビトールアセタールは、水及び有機溶媒用の、特に発汗抑制剤ゲルスティックの調製に使用されるゲル化剤としても有効である。
【背景技術】
【０００２】
以下に引用した全ての米国特許は、その全体を引用してここに組み込む。
ある種の添加剤を配合することによりポリオレフィンの透明性及び物理特性を改善するために、多数の試みが行われてきた。ある用途では、優れた透明性及び透過特性が要求されている。この用途は、保管、包装及び／または被覆された物品などの識別を容易にするために第一に透明性を有する必要がある、ある種のプラスチックプレート、シート、フィルム、容器及び注射器を含む。このような市販されているプラスチック添加剤は、「溶融感受性」及び「溶融非感受性」の二種類に分類される。溶融感受性添加剤は、ポリオレフィンベース樹脂の通常加工温度より低いまたはそれに近い融点を有し、ジベンジリデンソルビトール（DBS）系を含む。溶融非感受性添加剤は、通常加工温度で溶融せず、例えば安息香酸ナトリウム及び有機リン酸塩を含む。
【０００３】
Hamada らの米国特許第 4,016,118 号は、0.1～0.7%のジベンジリデンソルビトール（DBS）を添加剤として含むポリオレフィンプラスチック組成物が、置換安息香酸塩を含む組成物と比較して、改善された透明性及び減少された成形収縮を示すことを教示している。ソルビトールベース透明化技術は、改善された透明性、加工工程におけるプレートアウトの減少及び改善された感覚刺激特性（例えば臭い、味など）に対する必要性により更に発

展してきた。これらの欠点を克服するために、芳香環が様々な基で置換されている DBS の多くの誘導体が提案されてきた。

【０００４】

米国特許第 4,371,645 号で Mahaffey は、一般式：

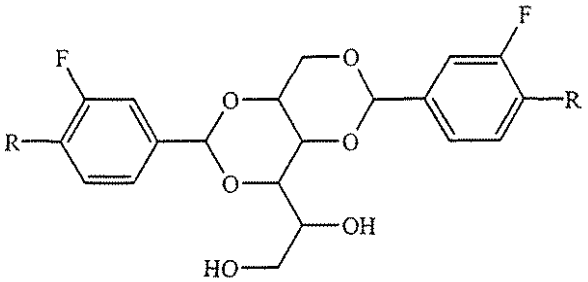
【化１】



［式中、R、R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、水素、低級アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、モノ-及びジ-アルキルアミノ、アミノ、ニトロ並びにハロゲンから選択され、R_1、R_2、R_3 及び R_4 の少なくとも1つは塩素または臭素である。］

で示される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。開示されている置換 DBS 誘導体の効果的な濃度は、全組成物量の0.01～約2重量％の範囲である。透過特性の更なる改善は、米国特許第 4,808,650 号で Titus らによって開示されている。この特許では、一般式：

【化２】



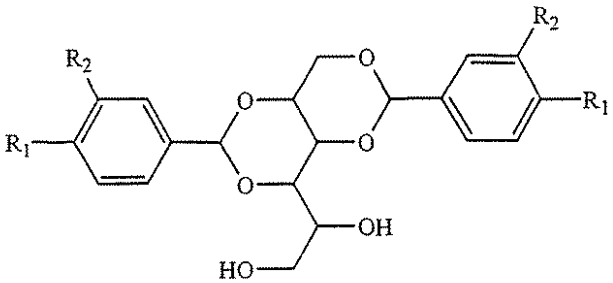
［式中、R は水素またはフッ素である。］

で示される一または二置換 DBS 誘導体が、ポリオレフィンの改善された透明応用例を提供している。

【０００５】

米国特許第 5,049,605 号で Rekers は、一般式：

【化３】



［式中、R_1 及び R_2 は、独立して、5個までの炭素原子を有する炭素環も形成し得る1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基から選ばれる。］

で示される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。また、ジベンジリデンソルビトールの上記群を含むポリオレフィンプラスチックも開示している。米国特許第 5,696,186 号で Videau は、ポリオレフィンの核剤／透明剤として使用するための、ベンゼン環上がアルキル基（メチル、エチルなど）またはハロゲン（フッ素、塩素など）で置換

された DBS 誘導体を開示している。

【０００６】

ジベンジリデンソルビトール（DBS）は、Roehl らの米国特許第 4,154,816 号；Luebbe らの米国特許第 4,816,261 号；McCall の米国特許第 4,743,444 号に開示されているように、様々な溶媒系のゲル化剤としてよく知られている。Oh らの米国特許第 5,609,855 号及び Juneja らの PCT 出願 WO/92/19221 は、ジ(メタ-フルオロベンジリデン)ソルビトール及びジ(メタ-クロロベンジリデン)ソルビトールが、特に、制汗剤ゲルスティック調剤中のゲル化剤として有効であることを開示している。これら2つの DBS 系それぞれは、制汗剤配合の酸性環境下、有効な硬いゲルを形成し、改善されたゲル安定性を示す。

【発明の開示】

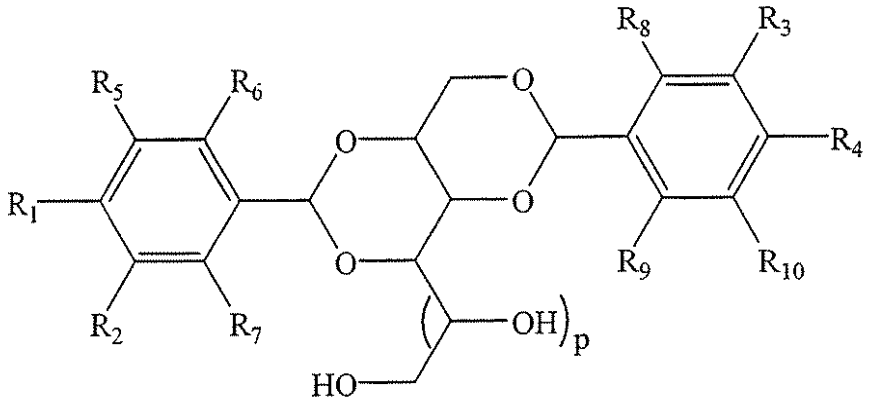
【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明により、脂肪族ポリオレフィン並びに少なくとも1つの脂肪族オレフィン及び1つ以上のエチレン性不飽和コモノマーを含むコポリマーから選ばれるポリマー、並びに少なくとも1つのアルジトール（例えば、ソルビトール、キシリトール及びリビトール）のジアセタールを含む、改善された透明性を有するポリオレフィンプラスチック組成物が提供される。ここでアルジトールのジアセタールは、以下の式（I）、（II）、（III）または（IV）：

【化４】

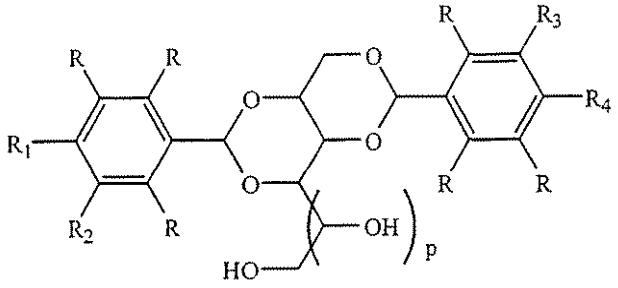
(I)



［式中、p は0または1であり、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は各々同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基）及び電子求引基（例えば、フッ素、塩素、ホウ素及びヨウ素を意味するハロゲン）から選ばれ；R_1、R_2、R_3 及び R_4 は同じまたは異なって、電子供与基（例えば、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、または環状部またはメチレンジオキシ環を形成するように組み合わせられるいずれか2つの基）及び電子求引基（例えば、窒素及びハロゲン）から選ばれる。ただし、前記 R_1、R_2、R_3 または R_4 の1つが窒素の場合、化合物中に他のニトロ基は存在しない。また、少なくとも2つの電子求引基（上記ニトロ基以外の）が存在しなくてはならず、R_1 及び R_2 の対または R_3 及び R_4 の対として、一方の対がこのような電子求引基を含み、他方の対が電子供与基を含むように存在しなくてはならず、このような電子供与基を含む同じ環系はいかなる電子求引基も含んではならない。］；

【化５】

(II)

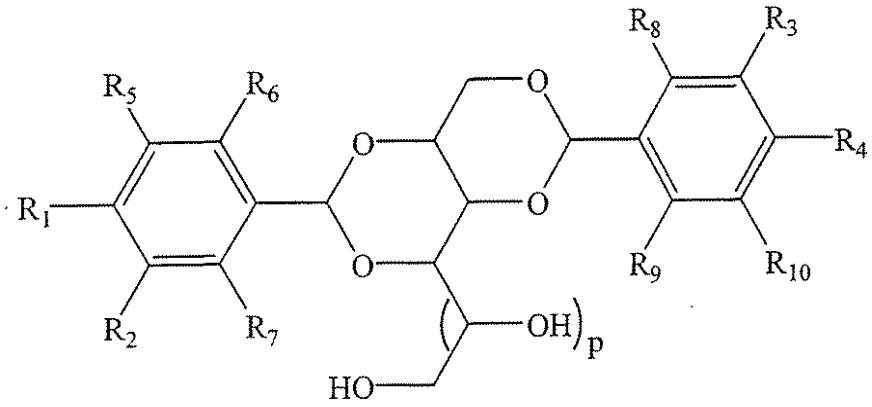


［式中、R は水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びフッ素から選ばれ；R_1 及び R_2 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基（これは一緒に、6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成し得る。）、低級アルコキシル基、ハロゲン及び水素から選ばれ；ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが、ハロゲンであり；p は0または1である。］；

【０００８】

【化６】

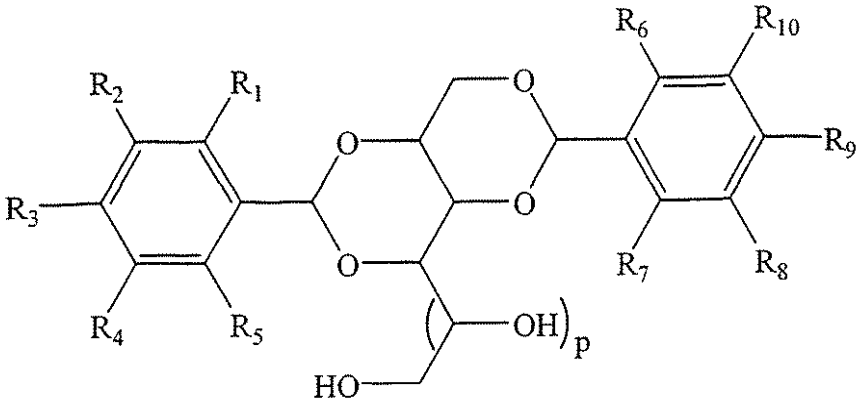
(III)



［式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、ニトロ、ハロゲンまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ；R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、フッ素及び1～4個の炭素原子を有するトリフルオロアルキル基からなる群から選ばれる。ただし、R_1 及び R_2 または R_3 及び R_4 のいずれか1つは、フッ素またはトリフルオロアルキルであり、上述したように、第一環系において前記基の1つがフッ素またはトリフルオロアルキルである場合、同じ第一環系には他のフッ素は存在せず、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素ペンダント基を1つだけ有する場合、他の環系は1つのフッ素ペンダント基を有することができない。また、前記第一環系が 3- または 4- 位にフッ素及びアルキル基を含む場合、他の環系は前記第一環系と同じ位置に同じペンダント基を有することができない。］；

【化７】

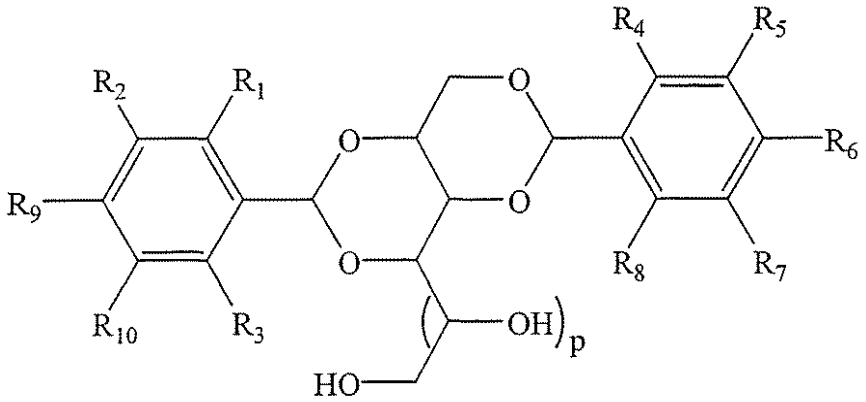
(IV)



または

【化８】

(V)



［式（IV）及び（V）の両方において、式中、p は1または2であり、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基、フェニル、ナフチル及び置換ベンジルまたは環状基を形成するように組み合わせられ得るいずれか2つの隣接基から選ばれ、ここで前記環状基はメチレンジオキシ、シクロヘキシル及びシクロペンチルから選ばれる。ただし、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9 及び R_{10} の少なくとも2つは水素以外の基であり、少なくとも1つの水素基以外のペンダント基が各環に存在し、化合物全体は非対称である。］

の少なくとも1つに適合する。

【０００９】

必ずではないが好ましくは、ベンジリデンの置換基の1つ及び1つだけは、上記構造を置換した 3,4-ジメチルである。このような化合物の重要な特性は、それらが非対称で、上記の基本定義を満足することである。しかしながら、3,4-二置換が、対象ポリオレフィン及びゲル化溶媒中、総合的に最も優れた性能を示すことがわかっている。

【００１０】

上記式（I）の構造において、好ましくは、電子供与基を有する環（及び電子求引基を有する環）は、このような基による 3,4-二置換であるが、このような限定は要求されていない。このような本発明の化合物（このような化合物を含むポリオレフィン組成物だけでなく）は、本発明の範囲、特に最も広義の範囲内において、少なくとも2つのアリーリデン成分を含む非対称アルジトールジ-アセタールを、個別にそして組み合わせて包含し、ここで、前記アリーリデン成分の1つは、1つのニトロペンダント基または少なくとも2つの電子求引基を有し、他のアリーリデン成分は、少なくとも2つの電子供与ペンダント基

を含む。このような化合物は、構造において、及び熱可塑性プラスチック添加剤としての用途において新規である。

【００１１】

構造（II）で定義される各化合物は、単独で本発明の化合物であり、その上、少なくとも2つのアリーリデン化合物を含む非対称アルジトールジ-アセタール化合物として広く記載されており、ここで、前記ベンジリデン成分の1つは、3- または 4- 位に1つのハロゲンペンダント基並びに低級アルキル基及び低級アルコキシル基から選ばれる1つのペンダント基を少なくとも含む。

本明細書を通して、アルジトールのジアセタールに関する用語「非対称」は、このようなアルジトールアセタールが、異なったアルデヒドに由来する 1,3- 及び 2,4-アセタール結合を含むことを意味する。

上記の構造式に関して、1,3:2,4 異性体のみが説明されているが、この構造は利便性のためだけに提供されており、本発明は 1,3:2,4 型異性体のみに限定されず、全ての異性体及びアルジトール部に2つのベンジリデンアセタール置換基を有する化合物を同様に含み得ることを認識するべきである。

【００１２】

しかしながら、上述したように、上記のほとんどの式の構造に適合する化合物は、対象ポリオレフィン中、個々に、またはある方法で様々な比で組み合わせて利用され得る。特に、他の最もあり得る対称ジベンジリデンアルジトール化合物と同様、上記式の構造を有する異性体化合物の反応生成物混合物が、本発明の望ましい非対称化合物の製造において形成されるということが予期される。望ましい非対称化合物を製造するために必要な反応は、異なったベンズアルデヒド反応体の利用を必要としていることに注目することは重要である。このような反応において、常に異なったジアセタール化合物が製造される。例えば、以下の実施例１は、同時に 1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3:2,4-ビス(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトールの混合物が生成することを示している。更に、以下の実施例９は、同時に 1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物が生成することを示している。このような DBS 化合物（実施例１及び９だけではなく各例における）の類似した溶解性のため、反応生成物混合物から各化合物を分離することは非常に困難であることが分かっている。従って、このような混合物が望ましい本発明の非対称化合物を含むだけでなく、このような混合物も本発明の組成物である。よって、用語「ジアセタール組成物」と同様「反応生成物混合物」は、望ましい非対称物を含むこのような本発明の混合物を包含することを意図している。

【００１３】

このようなジアセタール組成物（及び本発明の非対称化合物自体）を製造するために、出発物質は、望ましいアルジトール（例えば、D-ソルビトール）及びアリールアルデヒドを含む少なくとも2つの異なった置換ベンズアルデヒド（または1つは未置換でもよい）を含まなくてはならない。一般に、上記のように、アルジトールのベンズアルデヒド反応体に対するモル比は、ジアセタール形成のために、少なくとも1：2である。この非対称化合物製造の特定状態において、同じ一般モル比に従う（所望により、いずれかの反応体をより多くまたはより少なく使用できる）；しかしながら、ベンズアルデヒド成分は、非対称生成物に必要な少なくとも2つの異なったベンズアルデヒド反応化合物の総量として測定される。従って、ベンズアルデヒド成分は、用いた個々の反応体の少なくとも2つの異なった量に分けられる。所望なら、このような量の分割は、ベンズアルデヒドのモル比の1：25～25：1の範囲で異なり得る。しかしながら、より好ましくは1：5～5：1、更に好ましくは1：4～4：1、更に好ましくは1：3～3：1、更に好ましくは1：2～2：1、最も好ましくは

実質上1：1のモル比である。

【００１４】

異なったベンズアルデヒド及びアルジトールのこのような所望の反応では、収率約25％で各化合物が得られることが、当業者なら理論上予想し得る。しかしながら、予想に反して、予想した収率より多い収率（合わせて約60～80％に上昇）で、非対称物は生成されるようである。このような「反応生成物」混合物は、予想外に、対象ポリオレフィン中に優れた透明性、核形成性などの特性を提供するのに有効であることがわかっている。一方で、本発明の各化合物の「物理的な」混合物（他の本発明の化合物または他のタイプの DBS 透明剤との）も、対象ポリオレフィン中で非常に望ましい透明性、核形成などを生じ得る。従って、約25～90％の（a）及び約25～90％の他の化合物（または（b）と同様のもの）の選ばれた混合物も、非常に有効である。

【００１５】

従って、本発明の好ましいジアセタールは、一般に、ソルビトールと少なくとも2つの置換ベンズアルデヒド（またはアリールアルデヒド）との縮合生成物であると考えられる。適当な置換反応体の例は、3,4-ジクロロベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3,4-ジフルオロベンズアルデヒド、3,4-ジエチルベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、2,4-ジフルオロベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、3,4-ジエチルベンズアルデヒド、3-ニトロベンズアルデヒド、4-ニトロベンズアルデヒド、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド、3,4-ジエトキシベンズアルデヒド、2,4-ジエトキシベンズアルデヒド、6-ホルミルテトラリン、5-ホルミルインダン、3,4-メチレンジオキシベンズアルデヒド（ピペロナール）、4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、3-フルオロ-4-メチルベンズアルデヒド、4-フルオロ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-フルオロ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジフルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、4-フルオロ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド、3-フルオロ-4-メトキシ-ベンズアルデヒド、4-クロロ-3-メチルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド、4-クロロ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-クロロ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-メトキシベンズアルデヒド、3-クロロ-4-メトキシ-2-メチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、2,4-ジエチルベンズアルデヒド、4-ニトロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロ-3-メチルベンズアルデヒド、4-クロロ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジイソプロピルベンズアルデヒド、2,4-ジ-t-ブチルベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド、2,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド、2,4-ジエトキシベンズアルデヒド、4-n-ペンチルベンズアルデヒド、3-メチル-4-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-メトキシ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシ-3-メチルベンズアルデヒド、4-エトキシ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド及び 3-イソプロピル-4-メトキシベンズアルデヒドなどを含む。

【００１６】

これら可能な置換ベンズアルデヒドと共に（従って、対象ジアセタール上での対峙するベンジリデン基として）使用される他のアルデヒドの更なる例は、これらに限定するわけではないが、ベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、4-クロロ-ベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、3-フルオロベンズアルデヒド、3-トリフルオロメチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3,5-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,3-ジメチルベンズ-アルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド、3,4-ジフルオロベンズアルデヒド、3,4-ジクロロ-ベンズアルデヒド、3,4-ジブロモベンズアルデヒド、2,3,4-トリメチルベンズアルデヒド、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド、3,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフサアルデヒド、3,4-ジオキシメチレンベンズアルデヒド、5-ホルミルインダン、6-ホルミルテトラリン及び他のベンズアルデヒド、例えば上記のハロゲン-ア

ルキル置換タイプを含む。

【００１７】

従って、限定ではない本発明の好ましいジアセタールは、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジフルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジフルオロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(5-インダニリデン)ソルビトール、1,3-0-(5-インダニリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-ニトロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-ニトロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-ニトロベンジリデン):2,4-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン):2,4-0-(4-ニトロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)キシリトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)キシリトール、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3-フルオロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-フルオロ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-クロロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-クロロベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-クロロ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(5',6',7',8'-テトラヒドロ-2-ナフチリデン)ソルビトール、

【００１８】

1,3-0-(5',6',7',8'-テトラヒドロナフチリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)-2,4-0-(5',6',7',8'-テトラヒドロ-2-ナフチリデン)ソルビトール、1,3-0-(5',6',7',8'-テトラヒドロナフチリデン):2,4-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-クロロベンジリデン):2,4-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-フルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3-フルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3-フルオロベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-トリフルオロメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-t-ブチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールを含む 1,3-0-(4-トリフルオロメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(4-イソプロピルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-イソプロピルベ

ンジリデン)ソルビトール、1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(2-ナフチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(2-ナフチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールを含む。以下に示すように、これらの化合物は、少なくとも2つの異なったベンズアルデヒド（例えば上述した）及びアルジトール（例えばソルビトール）の反応によって形成される異なった化合物の混合物中で、各成分として製造され得る。

【００１９】

本発明の組成物は、ゲル化剤として上記ジアセタール0.2～10%を含む溶媒ゲルを含む。ここで有用な溶媒は、例にすぎないが、低級一価アルコール、多価アルコール及びそれらの混合物を含む。溶媒の一部として水も含み得る。しかしながら、溶媒は一般に最終組成物の5重量%未満の量で水を含む。本発明に使用され得る溶媒の例は、液状ポリエチレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール）、液状ポリプロピレングリコール（例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール）、液状ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマー、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、イソプロパノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、2,4-ジヒドロキシ-2-メチルペンタン、トリメチレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなど及びそれらの混合物を含む。ここで使用されるものとして、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーは、これらの化合物のアルキルエーテル誘導体（例えば、エチル、プロピル及びブチルエーテル誘導体）を含む。このような化合物の例は、ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーのブチルエーテル誘導体、例えば PPG-5-buteth-7 である。

【００２０】

これらの溶媒は、例えば、引用してここに組み込まれている Schamper らの米国特許第 4,518,582 号及び Luebbe らの欧州公開特許第 107,330 号に十分に開示されている。ここで使用するのに好ましい溶媒は、液状ポリエチレングリコール、液状ポリプロピレングリコール、液状ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマー、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール及び 2,4-ジヒドロキシ-2-メチルペンタン（時には、ヘキシレングリコールと呼ばれる）並びにそれらの混合物を含む。特に好ましい溶媒は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール及びそれらの混合物を含む。

【００２１】

本発明において有用な他の有機溶媒は、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、硝酸化芳香族化合物、ケトン、アミン、ニトリル、エステル、アルデヒド及びそれらの混合物を含む。本発明に使用され得る溶媒の例は、キシレン（o-、m- 及び p- 置換）、2-クロロトルエン、フルオロベンゼン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）及び 1-メチル-2-ピロリジノン（NMP）を含む。

【００２２】

本発明のジアセタールは、酸触媒の存在下、1 mol のソルビトールと約 1 mol ずつの2つの異なったベンズアルデヒドとの反応によって生成され得る。反応が行われる温度は、反応で出発物質として使用されるベンズアルデヒドの特性、例えば融点または沸点によって幅広く変わる。反応媒体は、水性媒体または非水性媒体であり得る。本発明のジアセタールを調製するために使用され得る1つの非常に有利な方法は、引用してここに組み込まれている、Murai ら（新日本理化株式会社）の米国特許第 3,721,682 号に開示されている方法に類似している。この特許の開示はジベンジリデンソルビトールに限定されているが、本発明のジアセタールは、同特許に開示されている方法によって都合よく調製され得ることが分かっている。DBS 系を調製する別の方法は、Scrivens らの米国特許第 5,731,47

4 号、透明剤としてのアルキル基またはハロゲンを有する DBS を開示している Kobayashi らの米国特許第 4,902,807 号並びにジ(メタ-フルオロベンジリデン)ソルビトール、ジ(メタ-クロロベンジリデン)ソルビトール及びジ(メタ-ブロモベンジリデン)ソルビトールを開示している Gardlik らの米国特許第 5,106,999 号で知られている。

【００２３】

このような一般法に従うが、予想に反して意外にも、上記式（I）の構造に一般に適合する化合物を形成するための本発明の2つの異なったアルデヒド（それに結合する異なったペンダント基を有する）、一例として上述したような、1つは 3,4- 位に電子供与基を有し、他方は 3,4- 位に電子求引基を有するベンズアルデヒド（3- 及び 4-ニトロベンズアルデヒドを除く）の組み合わせは、非統計的収率で主として非対称ジアセタール化合物を生ずるように反応することが分かっている。理論上、このような反応から生じ得る4つの生成物の各収率が25%に相対的に近づく総収率が予想される（例えば、25%の非対称 3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、25%の非対称 3,4-ジクロロジベンジリデンソルビトール並びに各25%の 1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトールの非対称生成物）。しかしながら上述したように、反応生成物混合物は、かなり多量（約63重量%）の極性非対称ジアセタールである。残余の生成物は存在するが、その理論上の収率と比較するとずっと低い割合である。このような結果は容易には理解しがたいが、特定の科学理論に限定されることを意図しないが、このような現象は、上記非対称化合物に伴う安定の故に生ずると考えられる。

【００２４】

更に、このような式（I）極性非対称化合物は、ポリオレフィン組成物（特に、好ましくはポリプロピレン）に優れた透明特性を与えることが示された。実際、この化合物で透明化されたポリプロピレン製品のヘイズ特性は、約6%未満のレベルで測定された。また、特定の科学理論に限定されることを意図しないが、このような優れた透明化効果は、対象ポリオレフィン自体の中で、これら非対称ジアセタールの実質上の均一配向によって与えられると考えられている。上記式（II）～（V）の他の化合物も、熱可塑性プラスチック中で同様に、ヘイズ、核生成または他の良好な特性を示す。

【００２５】

上記式（I）の構造により生じる現象を続けて説明すると、ポリオレフィン及び透明剤の溶融組成物をまず製造すると、固体物品製造のための後の冷却の際、透明剤は高温で繊維状ネットワークを形成し、低温でポリプロピレンがそのネットワーク上に再結晶すると思われる。このような繊維ネットワークの配向が均一なほど、最終固体物品中では結晶化ポリマーがより均一に配向するようである。強い電子求引能を示す透明化合物の一端、及びこのような点でずっと弱くまたはより重要なことに電子供与能を示す他端により、より強い求引性端は、電子供与能を示す化合物の末端をおそらく引き寄せる（またはその末端に引き寄せられる）であろうことが理論化されている。従って、溶融ポリマー中で、このような配列が容易に起こり、それによって対象ポリマーの再結晶のために必要な繊維ネットワーク中での均一な配列が、実質上提供されると考えられる。このような場合、幾つかの対称化合物が存在するが、最終固体ポリオレフィン物品中で望ましい低いヘイズ特性を結局与える透明剤の提供は望まれていないにも関わらず、望ましい均一な非対称化合物の精製が、強く望まれていることが分かっている。もちろん、他の3つの反応生成物からの必要な分離方法と関連する問題のため、製造はより困難であるが、好ましくは非対称物単独（及び二種類が生成される場合は非対称物の一種類のみ）の純粋な形成が強く望まれている。また、他の本発明の化合物は、同様にある類似した利益を与える。

【００２６】

上記方法によって調製された本発明のソルビトールジアセタールは、（ジアセタールの前記予想される反応生成物混合物に加えて）不純物として副生したモノアセタール及びトリアセタールを少量でまたは多量でさえ含み得る。ポリオレフィン中へのジアセタールの配合より先に、これら不純物を除去することは必ずしも必要ではないが、そうすることが望

まれており、このような精製は、それによって製造される樹脂の透明性を高めるため役立ち得る。ジアセタールの精製は、例えば、比較的非極性の溶媒で抽出することによるトリアセタール不純物の除去により達成され得る。不純物の除去により、生成物は精製されるので、添加剤組成物中のジアセタールの量は、必ずしもそうではないが、好ましくはジアセタール組成物の少なくとも90%、そして95%以上にさえなる。

【００２７】

本発明の組成物中のジアセタールの割合は、組成物の透明性を向上するために十分な量であり、供給された組成物の全重量に基づいて、一般的に約0.01～約2重量%、好ましくは約0.1～約1重量%である。ジアセタール組成物の含有量が約0.01重量%未満の場合、得られる組成物は透明特性に関して十分に改良され得ない。ジアセタール組成物の含有量が約2重量%を超える場合、更なる利益はもたらされない。

【００２８】

本発明のポリオレフィンポリマーは、少なくとも1つの脂肪族オレフィン及び1つ以上のエチレン性不飽和コモノマーからなる脂肪族ポリオレフィン及びコポリマーを含み得る。一般に、存在する場合、コモノマーは少量、例えばポリオレフィンの総重量に基づいて、約10%またはそれ未満、または約5%またはそれ未満である。このようなコモノマーは、ポリオレフィンの透明性向上を補助するのに役立ち得、またはポリマーのほかの特性を向上するように機能し得る。例は、アクリル酸及び酢酸ビニルなどを含む。その透明性が本発明によって都合良く向上され得るオレフィンポリマーの例は、2～約6個の炭素原子を有する脂肪族モノオレフィンの平均分子量約10,000～2,000,000、好ましくは30,000～300,000のポリマー及びコポリマー、例えばポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性エチレンプロピレンコポリマー、ポリ(1-ブテン)、ビニルシクロヘキサン、1-ヘキセン、1-オクテン及びポリメチルペンタンである。本発明のポリオレフィンは、任意に側鎖を含み得る、基本的には直鎖の規則的ポリマー、例えば一般的な低密度ポリエチレンとして示され得る。

【００２９】

本発明のソルビトールアセタールの核形成特性及び透明特性から利益を得る他のポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリアミドなど含む。

本発明の組成物中で使用されるオレフィンポリマーまたはコポリマーは結晶性であり、その中に含まれる微結晶により生じる光回折が、ポリマーの透明性を悪化させる原因と考えられている。ジアセタール組成物が、対象ポリオレフィン中の微結晶の大きさを小さくしてポリマーの透明性を向上すると考えられている。

【００３０】

本発明の組成物は、オレフィンポリマーまたはコポリマーに直接、ジアセタール組成物を所定量添加し、適当な方法で撹拌することによって得られる。別の方法では、ポリオレフィンマスターバッチ中にジアセタール組成物を約20重量%程度含む濃縮物を調製し、続いて樹脂と混合し得る。更に、本発明のアルジトール誘導体（及び他の添加剤）は、いかなる標準ポリオレフィン添加剤の形状としても、例えばこれらに限定するわけではないが、粉末、小球、塊、懸濁液など、特にポリオレフィン（例えばポリエチレン）ワックス、グリセリンのステアレートエステル、モンタンワックス、鉱油などのような分散助剤を含む形状中として存在し得る。基本的に、いずれの形状も、混合、凝集、圧縮及び／または押出しにより作られるこのような組み合わせを含む配合または組成によって提供され得る。

【００３１】

透明着色剤または可塑剤（例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルセバケート、鉱油またはジオクチルアジペート）のような他の添加剤は、それらが生成物の透明性向上に悪影響を及ぼさない限りは、本発明の組成物に添加し得る。実際、上に例示したような可塑剤は、ジアセタール組成物による透明性向上を助長し得ることが分かっている。

【００３２】

他の添加剤に関して、上述したジアセタール組成物を、既知の透明性向上効果を有する他の通常の添加剤、例えばパラ-t-ブチル安息香酸、その塩及び低分子量ワックス状ポリプロピレンなどと組み合わせて使用することも望ましい。ポリオレフィン組成物中に、Hamada らによる米国特許第 4,016,118 号及び Rekers による米国特許第 5,049,605 号などに開示されている前記ジベンジリデンソルビトール添加剤と組み合わせて、本発明の特定のジアセタール組成物を供給することは望ましい。このような応用例において、一般的に、少なくとも10%、好ましくは約25%または約50%またはそれ以上の透明向上成分が本発明のジアセタール組成物であり、残余が他の既知の透明剤、可塑剤などである。

【００３３】

本発明の組成物は、望ましい本発明の非対称化合物または反応生成組成物を、ポリマーまたはコポリマーに添加し、得られた配合物を適当な方法で単に混合することによって得られる。その後、その組成物は、これらに限定するわけではないが、射出成形、射出吹込成形、射出延伸吹込成形、射出回転成形、押出成形、押出吹込成形、シート押出成形、フィルム押出成形、キャストフィルム押出成形、発泡押出成形、熱成形（例えばフィルム、吹込フィルム、二軸配向フィルム）、薄肉射出成形などを含む多くの異なった技術によって加工製品に製造され、加工される。

【００３４】

他の添加剤は、それらが本発明の主な利点を損なわなければ、本発明の組成物中に使用され得る。融点を低下させ、それによって溶融加工における分散及び分布を高めるため、これらの添加剤または類似構造物と核剤を予め混合することは有利である。このような添加剤は、当業者に既知であり、可塑剤、滑剤、触媒中和剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、他の核剤などを含む。これら添加剤の幾つかは、向上された審美性、より簡単な加工並びに加工または最終使用条件での向上された安定性を含む、更なる有益な特性の向上をもたらし得る。

【００３５】

特に、ある感覚受容性向上添加剤は、所望の物品の表面に達する分解ベンズアルデヒドの移動を減少させるために添加され得る。用語「感覚受容性向上添加剤」は、酸化防止剤（ポリオレフィン中に存在する、ポリオレフィン及び場合により対象アルジトール誘導体の分解を防ぐための）、酸中和剤（相当量の残留酸のアルジトール誘導体攻撃能を防止するための）、及びベンズアルデヒド掃去剤（例えば、ヒドラジド、ヒドラジンなどで、悪質な味及び臭いのベンズアルデヒドの対象ポリオレフィン表面への移動を防ぐための）としてのこのような化合物及び組成物を包含し意味する。このような化合物及び組成物は、望ましい感覚受容性向上を与えるため、いかなる量でも添加され得る。しかしながら、その量は、対象ポリオレフィン自体のヘイズ特性に評価できるほどの影響を及ぼすべきではない。従って、総ポリオレフィン成分の約20～約2,000 ppm の少量が望ましい。

【００３６】

本発明の組成物は、それらが優れた透明性及び物理特性のフィルム、シート及び他の加工物品を与えるので、化粧品、食品などの包装材料及び保存容器の透明性向上のための添加剤として適している。

【００３７】

本発明の好ましい態様

以下の実施例は、更に本発明の説明をするが、本発明を限定したり、添付の請求項を限定したりすると解釈するべきではない。これら実施例で与えられた部及びパーセントは、別途記載のない限り、重量によるものである。

【００３８】

非対称化合物調製

（実施例１）

非対称 3,4-ジクロロ/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL の

シクロヘキサン、3,4-ジクロロベンズアルデヒド（40 g、0.2306 mol）、3,4-ジメチルベンズアルデヒド（37 g、0.27 mol）、80 mL のメタノール及び2.5 g の水を入れた。次いで、p-トルエンスルホン酸（3 g）を加熱と同時に添加した。その後、反応は、温度を上昇して還流しながら行った。ディーン-スタークトラップから水を連続的に除去し、必要に応じて更なる溶媒を添加した。6時間後、反応混合物を冷却し、メタノール（40 mL）中 KOH 3.3 g で中和した。その後、500 mL の水を添加し、シクロヘキサン層を共沸除去し、残留白色固体を得、ろ過した。その後、白色固体を水及び熱メタノールで洗浄し、オーブンで乾燥した。生成物は、約63%の 1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール、25%の 1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール並びに残部（12%）の 1,3:2,4-ビス(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトールを含み、91%の収率で得られた（赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下、「標準分析」と総称）によって決定）。20℃/min での固体の DSC 分析では、約266～268℃で溶融転移を示した。

【００３９】

（実施例２）

非対称 3,4-ジクロロベンジリデン/6-テトラヒドロナフチリデンソルビトールの調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、40.3 g（0.2306 mol）の 3,4-ジクロロベンズアルデヒド、36.9 g（0.2306 mol）の 6-ホルミルテトラリン、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び100 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びメタノールで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、72.6 g（61%）の白色粉体を得た。GC によって判断した DBS の純度は、約99%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(6-テトラヒドロナフチリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(6-テトラヒドロナフチリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトールの混合物（60.4%）、1,3:2,4-ビス(6-テトラヒドロナフチリデン)ソルビトール（25%）並びに 1,3:2,4-ビス(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール（12.6%）であることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、255.8～256.7℃で溶融転移を示した。

【００４０】

（実施例３）

非対称 3,4-ジフルオロ/3,4-ジメチル[50/50]DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、40.4 g（0.2306 mol）の 3,4-ジクロロベンズアルデヒド、30.93 g（0.2306 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び100 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及び熱メタノールで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、78.29 gの白色粉体を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(3,4-ジフルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジフルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（60.7%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（21.2%）並びに 1,3:2,4-ビス(3,4-ジフルオロベンジリデン)ソルビトール（18.0%）であることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、226～236℃の範囲で溶融転移を示した。

【００４１】
（実施例４）
3,4-ジメトキシ/3,4-ジクロロ[50/50]DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド（38 g、0.2306 mol）、3,4-ジクロロベンズアルデヒド（40 g、0.2306 mol）、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、白色固体を得た。物質の標準分析により、それは、約52%の 1,3-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン)ソルビトールの混合物、約48%の 1,3:2,4-ビス(3,4-ジクロロベンジリデン)ソルビトールであり、3,4-ジメトキシ DBS は存在しないことが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、250～252℃の範囲で溶融転移を示した。
【００４２】
（実施例５）
3,4-ジクロロベンジリデン/5-インダニリデン[50/50]DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、ソルビトール（25.2 g、0.138 mol）、氷（23.6 g）、及び濃塩酸（44.5 g）を入れた。15分間撹拌後、24.2 g（0.139 mol）の 3,4-ジクロロベンズアルデヒド及び 5-ホルミルインダン（18.5 g、0.138 mol）を混合物として添加した。更に48時間撹拌後、冷水（200 mL）及び KOH（72.0 g）の溶液を添加した。生成した固体をろ過し、熱水及び熱メタノールで洗浄し、真空乾燥した。標準分析により、生成物は純度98%の非対称ジアセタールであることがわかった。生成物の分布は、分析での明白な類似揮発性により、正確には決定できなかった。20℃/min での固体の DSC 分析では、256～258℃の範囲で溶融転移を示した。
【００４３】
（実施例６）
4-ニトロ/3,4-ジメチル[50/50]DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、25.4 g（0.139 mol）の D-ソルビトール、15.4 g の水、34.8 g の濃塩酸を撹拌しながら入れた。続いて、20.8 g（0.138 mol）の 4-ニトロベンズアルデヒド及び18.5 g（0.138 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒドを混合物とし、均一な混合物に添加した。物質の固型塊が、反応の一時間以内に形成し、撹拌できなくなった。得られた固体のろ過を可能にするため、200 mL の冷水及び 56.2 g の KOH を添加した。黄色のろ液の pH を測定すると約14であった。その後、残った固体を300 mL の熱水と200 mL の熱メタノールで洗浄し、黄褐色固体の 4-ニトロ/3,4-ジメチル非対称 DBS（46.5 g）混合物を得た。この混合物の成分は、標準分析により決定すると、15.1%の 3,4-ジメチルジベンジリデンソルビトール、18.9%の 4-ニトロジベンジリデンソルビトール並びに62.4%の混合非対称物 [1,3-0-(4-ニトロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-ニトロベンジリデン)ソルビトール] であった。DSC 分析により、224～227℃の溶融転移であることがわかった。
【００４４】
（実施例７）
非対称 4-ニトロ/3,4-メチレンジオキシ DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、25.2 g（0.138 mol）のソルビトール及び34.7 g の

濃塩酸を入れた。続いて、21.0 g（0.139 mol）の 4-ニトロベンズアルデヒド及び20.9 g（0.139 mol）のピペロナール(3,4-メチレンジオキシベンズアルデヒド)を混合物とし、均一な混合物に添加した。2時間後、反応混合物は黄色に変わり、一部がフラスコ壁面に付着し始めた。更に7時間混合した後、200 mL の冷水及び56.8 g の KOH を添加し、更に8時間撹拌した。続いて、得られた固体を集め、洗浄し（沸騰水及び沸騰メタノールで）、ろ過した。黄緑色のろ液の pH を測定すると約14であった。この手順により、約28 g の 4-ニトロ/3,4-メチレンジオキシ非対称 DBS 混合物を得た。この混合物の成分は、標準分析により決定すると、9.06%のビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトール、16.63%のビス(4-ニトロジベンジリデン)ソルビトール並びに74.31%の混合非対称物[1,3-0-(4-ニトロベンジリデン):2,4-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン):2,4-0-(4-ニトロベンジリデン)ソルビトール] であった。DSC 分析により、194～204℃の溶融転移であることがわかった。

【００４５】

（実施例８）

非対称 3,4-ジクロロ/3,4-ジメチル DBX の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、40.00 g（0.263 mol）のキシリトール、600 mL のシクロヘキサン、46 g（0.263 mol）の 3,4-ジクロロベンズアルデヒド、35.2 g（0.263 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び100 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、108.9 g（98%）の非対称 3,4-ジクロロ/3,4-ジメチル DBX を得た。ガスクロマトグラフィー分析によって、その純度は98%と決定された。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(3,4-ジクロロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)キシリトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジクロロベンジリデン)キシリトールの混合物（78.7%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)キシリトール（14.7%）並びに 1,3:2,4-ビス(3,4-ジクロロベンジリデン)キシリトール（6.6%）からなることが示された。2℃/min の加熱速度で融点測定装置で測定して、248.2～251.9℃の溶融転移であることが分かった。

【００４６】

（実施例９）

非対称 4-フルオロ-3-メチル/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、41.62 g（0.2285 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、31.56 g（0.2285 mol）の 4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、30.65 g（0.2285 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、73.19 g の非対称 4-フルオロ-3-メチル/3,4-ジメチル[50/50] DBS を得た。ガスクロマトグラフィー分析によって判断したその純度は、約95%であった。ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下の「標準分析」）での物質分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（49.8%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（29.2%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（20.8%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、232.9、239.0及び244.1℃で複数の溶融転移を示した。

【００４７】
（実施例１０）
非対称 4-フルオロ-3-メチル/4-クロロ DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、31.85 g（0.2306 mol）の 4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、32.41 g（0.2306 mol）の 4-クロロベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、86.39 g の非対称 4-フルオロ-3-メチル/4-クロロ[50/50] DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-クロロベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(4-クロロベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（53.0%）、1,3:2,4-ビス(4-クロロベンジリデン)ソルビトール（27.6%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（19.4%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、224.6℃に溶融転移ピークを示した。
【００４８】
（実施例１１）
非対称 4-フルオロ-3-メチル/3-フルオロ-4-メチル DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、31.85 g（0.2306 mol）の 4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、31.85 g（0.2306 mol）の 3-フルオロ-4-メチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、72.45 g の非対称 4-フルオロ-3-メチル/3-フルオロ-4-メチル[50/50] DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3-フルオロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3-フルオロ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（57.8%）、1,3:2,4-ビス(3-フルオロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール（31.9%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（10.3%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、261.7℃に溶融転移ピークを示した。
【００４９】
（実施例１２）
非対称 4-フルオロ-3-メチル/ベンズアルデヒド DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、31.85 g（0.2306 mol）の 4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、24.47 g（0.2306 mol）の ベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、60.39 g の非対称 4-フルオロ-3-メチル/ベンズアルデヒド[50/50] DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベ

ンジリデン):2,4-0-ベンジリデンソルビトール及び 1,3-0-ベンジリデン:2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（50.9%）、1,3:2,4-ビス(ベンジリデン)ソルビトール（18.2%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（30.8%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、200.9及び211.2℃で複数の溶融転移を示した。

【００５０】

（実施例１３）

非対称 4-フルオロ-3-メチル/3-クロロ-4-フルオロ DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、31.85 g（0.2306 mol）の 4-フルオロ-3-メチルベンズアルデヒド、36.56 g（0.2306 mol）の 3-クロロ-4-フルオロベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、84.74 g の非対称 4-フルオロ-3-メチル/3-クロロ-4-フルオロ[50/50] DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3-クロロ-4-フルオロベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3-クロロ-4-フルオロベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（52.8%）、1,3:2,4-ビス(3-クロロ-4-フルオロベンジリデン)ソルビトール（22.4%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-フルオロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（24.7%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、238.9℃に溶融転移ピークを示した。

【００５１】

（実施例１４）

非対称 4-クロロ-3-メチル/3-クロロ-4-メチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、53.46 g（0.3458 mol）の 4-クロロ-3-メチルベンズアルデヒド、17.82 g（0.1152 mol）の 3-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、85.31 g の非対称 4-クロロ-3-メチル/3-クロロ-4-メチル[75/25] DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン):2,4-0-(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3-クロロ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物（38.2%）、1,3:2,4-ビス(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール（5.3%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール（56.6%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、267.4℃に溶融転移ピークを示した。

【００５２】

（実施例１５）

非対称 3-ブロモ-4-エチル/3,4-ジメチル DBS の調製

機械的撹拌器を備えた開放反応器に、25 g（0.14 mol）のソルビトール、濃塩酸（34.8 g）、0.38 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れ、撹拌した。5分後、32 g（0.12 mol）の粉砕 2-(3-ブロモ-4-エチルフェニル)-1,3-ジオキサン及び 3,4-ジメチルベンズアルデヒド（21 g、0.16 mol）を最初の配合物と一緒に混合した。8時間の撹拌反応後、200 m

L の冷水及び KOH（72 g）を添加した。その後、得られた固体をろ過し、塩基性の水（800 mL、少量の KOH 含有）、続いて熱メタノール（800 mL）、続いて室温のトルエン（500 mL）で洗浄した。脱イオン水（400 mL）を添加すると白い沈殿物が形成し、その後、それを吸引ろ過によって乾燥し、メタノール（800 mL）中で撹拌することによって洗浄し、淡黄褐色固体として 3-ブロモ-4-エチル/3,4-ジメチル DBS 混合物を得た。物質の標準分析により、それは、ビス(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン)ソルビトール（10.3%）、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（34.8%）、並びに残部の非対称混合物 1,3-0-(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン)ソルビトールからなることが示された。3℃/min で Electrothermal 9300 Melting Point Apparatus により加熱すると、256.7～257.5℃で溶融転移を示した。

【００５３】

（実施例１６）

非対称 3-ブロモ-4-イソプロピル/3,4-ジメチル DBS の調製

機械的撹拌器を備えた開放反応器に、20.1 g（0.137 mol）のソルビトール、濃塩酸（34.8 g）及び0.34 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れ、撹拌した。5分後、33.3 g（0.117 mol）の粉砕 2-(3-ブロモ-4-イソプロピルフェニル)-1,3-ジオキサン及び 3,4-ジメチルベンズアルデヒド（21.0 g、0.157 mol）を最初の配合物と一緒に混合した。8時間の撹拌反応後、200 mL の冷水及び KOH（72 g）を添加した。その後、得られた固体をろ過し、塩基性の水（800 mL、少量の KOH 含有）、続いて沸騰メタノール（800 mL）で洗浄し、淡黄褐色固体として 3-ブロモ-4-イソプロピル/3,4-ジメチル DBS の非対称混合物（6.9 g）を得、それは融点230.6～236.3℃を示した。物質の標準分析により、それは、ビス(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール（1.8%）、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（65.1%）、並びに残部の非対称混合物 1,3-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトールからなることが示された。

【００５４】

（実施例１７）

非対称 3-ブロモ-4-メチル/3,4-ジメチル DBS の調製

機械的撹拌器を備えた開放反応器に、25 g（0.14 mol）のソルビトール、濃塩酸（34.8 g）、0.38 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れ、撹拌した。5分後、30.3 g（0.117 mol）の粉砕 2-(3-ブロモ-4-メチルフェニル)-1,3-ジオキサン及び21 g（0.157 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒドを最初の配合物と一緒に混合した。8時間の撹拌反応後、200 mL の冷水及び KOH（72 g）を添加した。得られた固体をろ過し、塩基性の水（800 mL、少量の KOH 含有）、続いて熱メタノール（800 mL）、続いて室温のトルエン（500 mL）で洗浄した。得られた溶液を 400 mL の脱イオン水に注ぐと、白色沈殿が生じるので、それを集め、吸引ろ過により乾燥し、メタノール（2 L）中で撹拌することにより洗浄し、淡黄褐色固体として 3-ブロモ-4-メチル/3,4-ジメチル DBS を得た。物質の標準分析により、それは、ビス(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール（15.2%）、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（24.5%）、並びに残部の非対称混合物 1,3-0-(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン)ソルビトールからなることが示された。3℃/min で Electrothermal 9300 Melting Point Apparatus により加熱すると、271.9～274.5℃で溶融転移を示した。

【００５５】

（実施例１８）

4-クロロ/3-ブロモ-4-イソプロピル非対称 DBS の調製

機械的撹拌器を備えた開放反応器に、12.6 g（0.0692 mol）のソルビトール、濃塩酸（15 mL）、7.8 g の水、15.7 g（0.0692 mol）の 3-ブロモ-4-イソプロピルベンジルアルデ

ヒド、9.69 g（0.069 mol）の 4-クロロベンズアルデヒド及び 0.2 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れ、反応物を24時間一緒に撹拌した。反応中、白色固体沈殿物が生成し、反応完了後、KOH（10 g）の水溶液（250 mL）で中和した。得られた固体をろ過で集め、沸騰水中、続いて沸騰シクロヘキサン中で撹拌することによって洗浄し、白色粉体として 4-クロロ/3-ブロモ-4-イソプロピル非対称 DBS 混合物を得た。これは、212.5～218.9℃の溶融転移を示した。物質の標準分析により、それは、ビス(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール（14%）、ビス(4-クロロベンジリデン)ソルビトール（45%）、並びに残部の非対称混合物 1,3-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン):2,4-0-(4-クロロベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(4-クロロベンジリデン):2,4-0-(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトールからなることが示された。

【００５６】

（実施例１９）

非対称 4-フルオロ/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、28.61 g（0.2306 mol）の 4-フルオロベンズアルデヒド、30.93 g（0.2306 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸、及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、72.96 g の非対称 4-フルオロ/3,4-ジメチル DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下、「標準分析」と総称）によって、それは、1,3-0-(4-フルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（50.8%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（27.3%）及び 1,3:2,4-ビス(4-フルオロベンジリデン)ソルビトール（21.5%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、214.0及び230.7℃で複数の溶融転移を示した。

【００５７】

（実施例２０）

非対称 3-トリフルオロメチル/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、40.15 g（0.2306 mol）の 3-トリフルオロメチルベンズアルデヒド、30.93 g（0.2306 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸、及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、71.21 g の非対称 3-トリフルオロメチル/3,4-ジメチル DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(3-トリフルオロメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3-トリフルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（49.4%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（35.4%）並びに 1,3:2,4-ビス(3-トリフルオロメチルベンジリデン)ソルビトール（15.2%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、220.8及び250.3℃で複数の溶融転移を示した。

【００５８】

（実施例２１）

非対称 3-フルオロ/3,4-ジメチル DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、28.61 g（0.2306 mol）の 3-フルオロベンズアルデヒド、30.93 g（0.2306 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、72.02 g の非対称 3-フルオロ/3,4-ジメチル DBS を得た。GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(3-フルオロベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-0-(3-フルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（54.6%）、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（25.4%）並びに 1,3:2,4-ビス(3-フルオロベンジリデン)ソルビトール（19.7%）からなることが示された。20℃/min での固体の DSC 分析では、216.3及び235.1℃で複数の溶融転移を示した。

【００５９】

（実施例２２）
非対称 3-フルオロ/ベンジル DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、32.76 g（0.2306 mol）の 3-フルオロベンズアルデヒド、30.93 g（0.2306 mol）のベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸及び210 mL のメタノールを入れた。反応物は、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、78.29 g の非対称 4-フルオロ/ベンジル DBS を得た。メタノールで洗浄した後、GC によって判断したその純度は、約95%であった。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロベンジリデン):2,4-0-ベンジリデンソルビトール及び 1,3-0-ベンジリデン:2,4-0-(4-フルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（42.3%）、1,3:2,4-ビス(4-フルオロベンジリデンソルビトール)（26.2%）並びに 1,3:2,4-ビス(ベンジリデン)ソルビトール（11.9%）からなることが示された。3℃/min で Electrothermal 9300 Melting Point Apparatus により加熱すると、193.7～195.2℃で溶融転移を示した。

【００６０】

（実施例２３）
4-フルオロ/4-エトキシ非対称 DBS の調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、29 g（0.23 mol）の 4-フルオロベンズアルデヒド、35 g（0.23 mol）の 3,4-エトキシベンズアルデヒド、80 mL のメタノール及び2.5 g の水を入れた。次いで、その系をアルゴンでフラッシュし、撹拌しながら油浴で加熱した。蒸気温度が40℃に達した時点で、3.00 g の p-トルエンスルホン酸の40 mL メタノール溶液を添加した。反応物を撹拌し、還流下加熱し（約120℃）、約1.0 g の 3-エトキシジベンジリデンソルビトールを種晶として入れた。シクロヘキサンは反応系に戻しながら、トラップからメタノール／水相を連続的に排出した。約45分後、白色沈殿物が形成した。続いて蒸気温度70℃に加熱した後、グリセロール（10 g）を添加した。蒸気温度が80℃に達した後、100 mL のメタノールをゆっくり添加した（同様に約300 mL のシクロヘキサンを添加）。その後、濃厚になりつつ白色沈殿物が形成し続けた。80℃の最終蒸気温度に達した後、反応系をこの高い温度で1時間撹拌した。続いて、反応系を室温まで冷却し、メタノール中、水酸

化カリウムで中和し、沸騰水で洗浄した。その後、シクロヘキサン層を除去し、残った生成物をろ過し、白色固体として 4-フルオロ/4-エトキシ非対称 DBS 混合物を得た。物質の標準分析により、それは、1,3-0-(4-フルオロベンジリデン):2,4-0-(4-エトキシベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(4-エトキシベンジリデン):2,4-0-(4-フルオロベンジリデン)ソルビトールの混合物（49.5%）、1,3:2,4-ビス(4-フルオロベンジリデン)ソルビトール（24.5%）並びに 1,3:2,4-ビス(4-エトキシベンジリデン)ソルビトール（24.4%）からなることが示された。2℃/min での固体の DSC 分析では、211.3及び212.4℃で複数の溶融転移を示した。

【００６１】

（実施例２４）

4-t-ブチル/3,4-ジメチル DBS の調製

D-ソルビトール（27 g、0.15 mol）、シクロヘキサン（500 mL）、4-t-ブチルベンズアルデヒド（24 g、0.15 mol）、3,4-ジメチルベンズアルデヒド（20 g、0.15 mol）、メタノール（80 mL）、水（2.5 g）及び p-トルエンスルホン酸（3.0 g、16 mmol）を、機械的撹拌器、ディーン-スタークトラップ、冷却器及び温度計を備えた2リットル反応釜に添加した。この系をアルゴンでフラッシュし、7時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。灰色ゲル様固体をろ過し、シクロヘキサンで3回洗浄し、真空乾燥し、1,3:2,4-ジアセタール化合物の混合物を得た。この混合物は、赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下、「標準分析」と総称）によって、1,3-0-(4-t-ブチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-0-(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトールの非対称混合物（29%）、5%のビス(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール及び66%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールを含むことが示され、172～178℃で溶融転移を示した。

【００６２】

（実施例２５）

3,4-ジメトキシ/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた2リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42 g（0.23 mol）のソルビトール、2.5 g の水、80 mL のメタノール、38 g（0.23 mol）の 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、31 g（0.23 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.3 g の p-トルエンスルホン酸及び700 mL のシクロヘキサンを入れた。この系をアルゴンでフラッシュし、5時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。その後、水を添加し、シクロヘキサン層を共沸除去し、ろ過によって残った白色固体を集めた。沸騰水及び沸騰メタノールで洗浄後得られた生成物は、ガスクロマトグラフィーによる標準分析で、1,3-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメトキシベンジリデン)ソルビトールの非対称混合物（40%）並びに残部（60%）のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールからなる 3,4-ジメトキシ/3,4-ジメチル非対称 DBS 混合物であることが示された。溶融転移は、254.1～257.5℃の範囲と決定された。

【００６３】

（実施例２６）

4-イソプロピル/3,4-ジメチル DBS の調製

D-ソルビトール（27 g、0.15 mol）、シクロヘキサン（500 mL）、4-イソプロピルベンズアルデヒド（22 g、0.15 mol）、3,4-ジメチルベンズアルデヒド（20 g、0.15 mol）、メタノール（80 mL）及び水（2.5 g）を、機械的撹拌器、ディーン-スタークトラップ、冷却器及び温度計を備えた2リットル反応釜に添加した。この系をアルゴンでフラッシュし、7時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した

。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。ゲル様固体をろ過し、シクロヘキサンで1回洗浄し、真空乾燥し、4種の 1,3:2,4-ジアセタール化合物の混合物を得た。この混合物は、標準分析により、1,3-0-(4-イソプロピルベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-0-(4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトールの非対称混合物（39%）、10%のビス(4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール並びに51%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールを含むことが示された。その溶融転移は、226～229℃の範囲と決定された。

【００６４】

（実施例２７）

2-ナフチル/3,4-ジメチル DBS ソルビトールの調製

機械的撹拌器を備えた1リットル反応フラスコに、21.8 g（0.12 mol）のソルビトール、24 g の水、46 mL の濃塩酸及び0.5 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れた。この混合物を、約10分間撹拌し、その時点で 2-ナフサアルデヒド（15.6 g、0.1 mol）の 20 mL 水溶液及び 3,4-ジメチルベンズアルデヒド（13.4 g、0.1 mol）を添加した。この混合物を4時間撹拌した。その後、この反応混合物に冷水及び KOH を添加した。固体を真空ろ過により集め、水及びメタノールで洗浄し、黄色固体を得た。この固体は、標準分析により、2種の非対称混合物、1,3-0-(2-ナフチリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-0-(2-ナフチリデン)ソルビトールであることが示された。

【００６５】

（実施例２８）

3,4-メチレンジオキシ/3,4-ジメチル DBS の調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた2リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42 g（0.23 mol）のソルビトール、2.5 g の水、80 mL のメタノール、35 g（0.23 mol）のピペロナール、31 g（0.23 mol）の 3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3.3 g の p-トルエンスルホン酸及び700 mL のシクロヘキサンを入れた。この系をアルゴンでフラッシュし、5時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。その後、水を添加し、シクロヘキサン層を共沸除去し、ろ過によって残った白色固体を集めた。沸騰水及び沸騰メタノールで洗浄後、得られた生成物は、標準分析により、1,3-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン):2,4-0-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3-0-(3,4-ジメチルベンジリデン):2,4-0-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールの非対称混合物（50%）、25%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール並びに25%のビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールからなる 3,4-メチレンジオキシ/3,4-ジメチル非対称 DBS 混合物であることが示された。その溶融転移は、248.1～249.7℃の範囲と決定された。

【００６６】

ポリオレフィン配合及び試験

1 kg バッチの対象ポリプロピレンを、以下の表に従って製造した。

【表１】

ポリプロピレン組成物１の表

成分	量
ポリプロピレンランダムコポリマーフレーク（3%エチレン）（MF=12）	1000 g
Irganox（登録商標）1010、主酸化防止剤（Ciba 製）	500 ppm
Irgafos（登録商標）168、副酸化防止剤（Ciba 製）	1000 ppm
ステアリン酸カルシウム、酸掃去剤	800 ppm
本発明のジアセタール（及びジアセタール組成物）	表示の通り

【００６７】
ベース樹脂（ランダムコポリマー、以下「RCP」）及び全添加剤を秤量し、ウェレックス（Welex）ミキサーで1分間、約1600 rpm で混合した。次いで、4つの加熱部において約204～232℃の傾斜温度である Killion 一軸押出機で、全試料を溶融配合した。押出しダイの出口における溶融物温度は、約246℃であった。軸の直径は2.54 cm であり、長さ／直径の比は24：1であった。溶融させて、溶融ポリマーを60メッシュ（250ミクロン）篩でろ過した。その後、対象ポリプロピレンのプラックを、25トンアーバーグ（Arburg）射出成形機を用いて作製した。バレルモルダーを190～260℃、好ましくは210～240℃、最も好ましくは約220～230℃の温度範囲に設定した。プラックを約51 mm×76 mm×1.27 mm の寸法に、鏡面仕上した型で作製した。型冷却循環水は、約25℃の温度に調節した。

【００６８】
組成は以下の通りとする以外は、同じ基本方法により、HP 及び LLDPE プラスチックのプラックを作製した。

【表２】
直鎖低密度ポリエチレン組成物の表

成分	量
Dowlex（登録商標）2517 直鎖低密度ポリエチレン（既に酸化防止剤及び酸掃去剤を含む）	1000 g
ステアリン酸ナトリウム	500 ppm
本発明のジアセタール（及びジアセタール化合物）	表示の通り

【００６９】
ヘイズ値を、BYK Gardner XL-211 ヘイズメーターを用いて、ASTM 標準試験方法 D1003-61「透明プラスチックのヘイズ及び光透過率のための標準試験方法」によって測定した。対象プラックを溶融し、ポリマー再形成が生じる温度を記録することによって、核形成能を、ポリマー再結晶温度（核形成添加剤の存在によって与えられるポリマー形成の速度を示す）として測定した。アスタリスク（*）は、未測定を意味する。

【表３】

実験表１
上記式（I）に適合した化合物についての結果

試験プラック番号	上記の DBS 実施例番号	添加量（ppm）	ヘイズ（％）	Tc（℃）
1	1	1000	37.9	*
2	1	1500	16.3	*
3	1	2000	9.1	*
4	1	2500	7.1	*
5	1	3000	6.5	113.1
6	1	3500	6.4	113.4
7	1	5000	6.3	113.3
8	2	1500	34.5	*
9	2	3500	11.1	110.7
10	3	1500	14.3	*
11	3	2500	9.0	*
12	3	3500	7.1	112.6
13	4	1500	29.5	*
14	4	3500	12.1	108.9
15	5	2500	11.9	*
16	5	3500	12.3	111.3
17	6	1500	14.2	*
18	6	3500	10.4	109.9
19	7	1000	22.0	*
20	7	1500	26.5	105.8
21	8	3500	48.0	103.0

従って、極性非対称 DBS 誘導体（反応生成物混合物中）は、ポリプロピレンプラックにおいて、好ましいヘイズ値及び再結晶温度を示した。

【００７０】

【表４】

実験表２

上記式（II）に適合した化合物についての結果

試験プラック番号	添加剤（上記の実施例番号）	濃度（%）	ヘイズ（%）	樹脂等級	部分厚（mil）	樹脂再結晶温度（℃）
22	なし	--	55.8	RCP	50	96.1
23	9	0.15	15.7	RCP	50	*
24	9	0.20	8.6	RCP	50	*
25	9	0.25	6.8	RCP	50	112.3
26	9	0.35	6.4	RCP	50	112.5
27	なし	--	95.2	RCP	100	94.3
28	9	0.15	44.6	RCP	100	*
29	9	0.20	33.9	RCP	100	*
30	9	0.25	31.1	RCP	100	*
31	9	0.35	29.1	RCP	100	*
32	10	0.25	9.7	RCP	50	114.5
33	10	0.35	8.0	RCP	50	115.3
34	10	0.50	7.3	RCP	50	115.7
35	11	0.25	7.5	RCP	50	113.9
36	11	0.35	6.6	RCP	50	113.5
37	11	0.5	6.3	RCP	50	*
38	14	0.15	25.0	RCP	50	108.5
39	14	0.25	9.4	RCP	50	111.8
40	14	0.35	6.1	RCP	50	112.3
41	14	0.50	5.4	RCP	50	112.6
42	なし	--	90.1	LLDPE	50	99.6
43	10	0.25	44.6	LLDPE	50	
44	10	0.35	47.2	LLDPE	50	108.9
45	11	0.25	51.0	LLDPE	50	
46	11	0.35	51.7	LLDPE	50	108.4
47	12	0.20	86.1	LLDPE	50	*
48	12	0.25	59.6	LLDPE	50	*
49	12	0.35	47.9	LLDPE	50	106.1
50	13	0.20	81.7	LLDPE	50	*
51	13	0.25	57.8	LLDPE	50	*
52	13	0.35	46.8	LLDPE	50	*

従って、本発明の非対称ハロゲン化及びアルキル化アルジトール誘導体は、対象熱可塑性プラスチックにおいて、対照品と比較して、非常に改良された光学及び核形成特性を与えた。

【００７１】
【表５】
実験表３
上記式（III）に適合した化合物についての結果

試験プラック番号	添加剤（上記の実施例番号）	濃度（％）	ヘイズ（％）
63	なし	--	60.0
64	19	1500	17.1
65	19	2500	9.0
66	19	3500	7.5
67	20	1500	21.0
68	20	3500	7.2
69	21	1500	14.6
70	21	3500	6.1
71	23	1500	31.7
72	23	3500	26.1

従って、本発明の1つのフルオロペンダント基またはフッ素化ペンダント基を含む非対称アルジトール誘導体は、対象熱可塑性プラスチックにおいて、対照品と比較して、非常に優れた特性を与えた。

【００７２】
【表６】
実験表４
上記式（IV）または（V）に適合した化合物についての結果

試験プラック番号	添加剤（上記の実施例番号）	濃度（％）	ヘイズ（％）
73	なし	--	70.0
74	24	1500	50.7
75	24	2500	22.6
76	24	3500	11.1
77	25	1500	12.2
78	25	3500	9.1
79	26	1500	25.7
80	26	2500	11.2
81	26	3500	7.9
82	27	1500	30.6
83	28	1000	16.2
84	28	2500	9.7
85	28	3500	16.6

従って、本発明の非対称アルジトール誘導体は、このような添加剤が存在しない対照品と比較して、ポリプロピレンに改良された透明性を与えた。

【００７３】
ゲル形成及び試験
認められている単純な方法で、本発明のアルジトール誘導体を含む固体ゲルも作製した。特に、ある有機溶媒をある濃度で添加剤と組み合わせ、約77℃（100°F）～149℃（300°F）の高い温度で、好ましくは約110℃またはそれに近い温度で、ただしゲル化させるために選んだ溶媒の沸点を超えることなく、5～120分間十分に混合した。次いで、得られた溶液を、ゲルスティック作製のため、型に注ぎ、室温まで冷却した。以下に示した溶媒は、本発明のアルジトール誘導体を用いたゲル形成に使用し得る可能なタイプを網羅している

わけではなく、従って、このような目的のための好ましい溶媒として単に記したにすぎない。ゲルが実際に形成するか、そして他の形成したゲルと同様の硬さ特性かを決定するために、以下の例について、触感によって経験的に分析した。

【００７４】

【表７】

実験表５

上記式（I）に適合した化合物によるゲル化の結果

例番号	溶媒	添加剤（上記の実施例番号）	DBS 濃度（重量％）	ゲル生成（Y/N）	ゲル特性（硬／軟）
86	1,2-プロパンジオール	1	1	Y	軟
87	1,2-プロパンジオール	1	3	Y	硬
88	2-クロロトルエン	1	1	Y	硬
89	2-クロロトルエン	1	3	Y	硬
90	1,2-プロパンジオール	8	1	Y	軟
91	1,2-プロパンジオール	8	3	Y	硬
92	2-クロロトルエン	8	1	Y	硬
93	2-クロロトルエン	8	3	Y	硬

従って、本発明の非対称フッ素またはフッ素化アルジトール誘導体は、対象溶媒中、それらの濃度に応じて、溶媒に優れたゲル化能を与えた。

【００７５】

【表８】

実験表６

上記式（II）に適合した化合物によるゲル化の結果

例番号	溶媒	添加剤（上記の実施例番号）	DBS 濃度（重量％）	ゲル生成（Y/N）	ゲル特性（硬／軟）
94	1,2-プロパンジオール	10	1	Y	硬
95	1,2-プロパンジオール	10	3	Y	硬
96	1,3-プロパンジオール	10	1	Y	硬
97	1,3-プロパンジオール	10	3	Y	硬
98	2-クロロトルエン	10	1	Y	硬
99	2-クロロトルエン	10	3	Y	硬
100	ベンゾニトリル	10	1	Y	硬
101	ベンゾニトリル	10	3	Y	硬
102	1,2-プロパンジオール	11	1	Y	軟
103	1,2-プロパンジオール	11	3	Y	軟
104	1,3-プロパンジオール	11	1	Y	硬
105	1,3-プロパンジオール	11	3	Y	硬
106	2-クロロトルエン	11	1	Y	軟
107	2-クロロトルエン	11	3	Y	硬
108	ベンゾニトリル	11	1	Y	軟
109	ベンゾニトリル	11	3	Y	硬
110	1,2-プロパンジオール	12	1	Y	軟
111	1,2-プロパンジオール	12	3	Y	硬
112	1,3-プロパンジオール	12	1	Y	軟
113	1,3-プロパンジオール	12	3	Y	硬
114	2-クロロトルエン	12	1	Y	軟
115	2-クロロトルエン	12	3	Y	硬
116	ベンゾニトリル	12	1	Y	軟
117	ベンゾニトリル	12	3	Y	硬
118	1,2-プロパンジオール	14	1	Y	軟
119	1,2-プロパンジオール	14	3	Y	硬
120	1,3-プロパンジオール	14	1	Y	軟
121	1,3-プロパンジオール	14	3	Y	硬
122	2-クロロトルエン	14	1	Y	軟
123	2-クロロトルエン	14	3	Y	硬
124	ベンゾニトリル	14	1	Y	軟

従って、本発明の非対称ハロゲン化及びアルキル化アルジトール誘導体は、対象溶媒中、それらの濃度に応じて、溶媒に優れたゲル化能を与えた。

【００７６】

【表９】

実験表７
上記式（III）に適合した化合物によるゲル化の結果

例番号	溶媒	添加剤（上記の実施例番号）	DBS 濃度（重量％）	ゲル生成（Y/N）	ゲル特性（硬／軟）
126	1,2-プロパンジオール	19	1	Y	軟
127	1,2-プロパンジオール	19	3	Y	硬
128	1,3-プロパンジオール	19	1	Y	軟
129	1,3-プロパンジオール	19	3	Y	硬
130	2-クロロトルエン	19	1	Y	硬
131	2-クロロトルエン	19	3	Y	硬
132	ベンゾニトリル	19	1	N	--
133	ベンゾニトリル	19	3	Y	硬
134	1,2-プロパンジオール	20	1	Y	軟
135	1,2-プロパンジオール	20	3	Y	硬
136	1,3-プロパンジオール	20	1	Y	軟
137	1,3-プロパンジオール	20	3	Y	硬
138	2-クロロトルエン	20	1	Y	硬
139	2-クロロトルエン	20	3	Y	硬
140	ベンゾニトリル	20	1	N	--
141	ベンゾニトリル	20	3	Y	硬

従って、本発明の非対称フッ素またはフッ素化アルジトール誘導体は、対象溶媒中、それらの濃度に応じて、溶媒に優れたゲル化能を与えた。

【００７７】

【表１０】

実験表８
上記式（IV）または（V）に適合した化合物によるゲル化の結果

例番号	溶媒	添加剤（上記の実施例番号）	DBS 濃度（重量％）	ゲル生成（Y/N）	ゲル特性（硬／軟）
142	プロピレングリコール	24	1	Y	軟
143	プロピレングリコール	25	1	Y	軟
144	プロピレングリコール	28	1	Y	硬

従って、本発明の非対称アルジトール誘導体は、ある溶媒に良好なゲル化能を与えた。

もちろん、請求項の意図及び範囲内に含まれる、本発明の多くの他の態様及び修正が存在する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
3 October 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/076385 A2

(51) International Patent Classification[7]: A61K

(21) International Application Number: PCT/US02/07852

(22) International Filing Date: 14 March 2002 (14.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

09/815,485	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,732	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,631	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,486	23 March 2001 (23.03.2001)	US

(71) Applicant: **MILLIKEN & COMPANY** [US/US]; 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).

(72) Inventors: **DOTSON, Darin, L.**; 4150 Shepard Road, Spartanburg, SC 29301 (US). **BURKHART, Brian, M.**; 4 Braelock Court, Greenville, SC 29615 (US). **ANDERSON, John, D.**; 334 West Autumn Ridge Rd., Moore, SC 29369 (US). **JONES, Jeffrey, B.**; 138 Coastline Drive, Inman, SC 29349 (US). **SHEPPARD, Shawn, R.**; 348 Annabel Drive, Spartanburg, SC 29316 (US). **MEHL, Nathan, A.**; 253 Preston Drive, Moore, SC 29369 (US).

(74) Agent: **PARKS, William, S.**; Milliken & Company, Legal Department (M-495), 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/076385 A2

(54) Title: ASYMMETRIC BENZALDEHYDE ALDITOL DERIVATIVES, METHODS OF MAKING THEREOF, AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain asymmetric substituted dibenzylidene sorbitol acetals having various types of pendant groups on the benzyl systems thereof, such as, without limitation, opposing electron withdrawing and electron donating groups (to form dipolar compounds), mixed alkyl-halogen or other types groups, multi-alkyl substitutions, cyclic pendant groups, and the like. Polymer compositions comprising such compounds are also contemplated which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive asymmetric dibenzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

ASYMMETRIC BENZALDEHYDE ALDITOL DERIVATIVES, METHODS OF MAKING THEREOF, AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

Field of the Invention

This invention relates to plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials. More particularly, this invention relates to certain asymmetric substituted dibenzylidene sorbitol acetals having various types of pendant groups on the benzyl systems thereof, such as, without limitation, opposing electron withdrawing and electron donating groups (to form dipolar compounds), mixed alkyl-halogen or other types groups, multi-alkyl substitutions, cyclic pendant groups, and the like. Polymer compositions comprising such compounds are also contemplated which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive asymmetric dibenzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

Background of the Prior Art

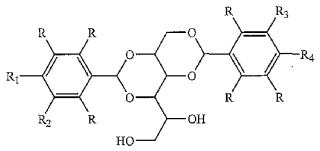
All U.S. Patents cited below are herein entirely incorporated by reference.

Numerous attempts have been made to improve the clarity and physical properties of polyolefins through the incorporation of certain kinds of additives. Certain applications require good clarity or transparency characteristics. These include certain types of plastic plates, sheets, films, containers, and syringes that need to exhibit clarity primarily to facilitate identification of articles, etc., stored, wrapped, and/or covered therewith. Such commercially available plastic additives fall into two categories termed "melt sensitive" and "melt insensitive". Melt sensitive additives possess melting points below or near the normal processing temperatures of polyolefin-based resins and include dibenzylidene sorbitol (DBS) systems. Melt insensitive additives do not melt at normal processing temperatures and include sodium benzoate and salts of organic phosphates as examples.

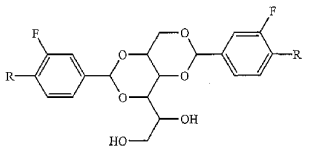
U.S. Pat. No 4,016,118 to Hamada, et al. teaches that a polyolefin plastic composition containing 0.1% to 0.7% dibenzylidene sorbitol (DBS) as an additive will show improved transparency and reduced molding shrinkage over compositions containing a substituted

benzoic acid salt. Additional advancements in sorbitol-based clarification technology have been driven by the need for improved transparency, reduction of plate-out during processing, and improved organoleptic properties (e.g., odor, taste, etc.). In order to overcome these deficiencies, many derivatives of DBS in which the aromatic rings are substituted with various groups have been proposed.

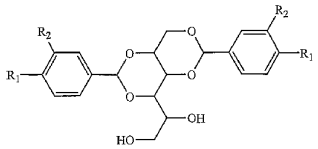
Mahaffey, in U.S. Pat. No. 4,371,645 discloses a series of dibenzylidene sorbitols having the general formula:



wherein R, R_1, R_2, R_3, and R_4, are selected from hydrogen, lower alkyl, hydroxy, methoxy, mono- and di-alkylamino, amino, nitro, and halogen, with the proviso that at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is chlorine or bromine. Effective concentrations of the disclosed substituted DBS derivatives range from 0.01 to about 2 percent by weight of the total composition weight. Further improvements in transparency characteristics are disclosed by Titus, et al. in U.S. Pat. No. 4,808,650. In this patent mono and disubstituted DBS derivatives having the formula:



in which R may be hydrogen or fluorine provide improved clarity applications in polyolefins. Rekers, in U.S. Pat. No. 5,049,605 discloses a series of dibenzylidene sorbitols having the general formula:



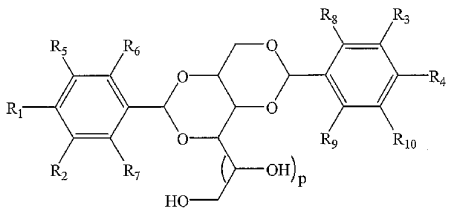
in which R_1 and R_2 are independently selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbons which can also form a carbocyclic ring containing up to 5 carbon atoms. Also disclosed are polyolefin plastics containing the above group of dibenzylidene sorbitols. Videau, in U.S. Patent No. 5,696,186 discloses substituted DBS derivatives with an alkyl group (methyl, ethyl, or the like) or halogen (fluorine, chlorine, or the like) on the benzene rings for use as nucleation/clarification agents in polyolefins.

Dibenzylidene sorbitol (DBS) is a well known gelling agent for a variety solvent systems as disclosed in U.S. Pat. No. 4,154,816, Roehl et al.; U.S. Pat. No. 4,816,261, Luebbe et al.; and U.S. Pat. No. 4,743,444 to McCall. U.S. Pat. No. 5,609,855 to Oh et al. and PCT Patent Application WO/92/19221 to Juneja et al. disclose that di(meta-fluorobenzylidene) sorbitol and di(meta-chlorobenzylidene) sorbitol are extremely useful as gelling agents in the preparation of antiperspirant gel sticks. These two respective DBS systems form effective hard gels and show improved gel stability in the acidic environment of antiperspirant formulations.

Detailed Description of the Invention

According to the present invention, a polyolefin plastic composition having improved transparency is provided which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated comonomers and at least one di-acetal of an alditol (such as sorbitol, xylitol, and ribitol) conforming to at least one of the following structures (I), (II), (III), or (IV):

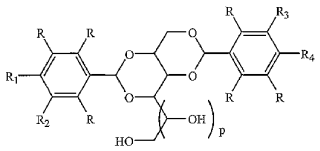
(I)



wherein p is 0 or 1, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are each the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon

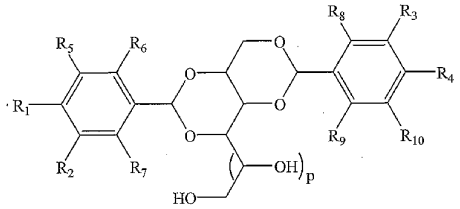
atoms, lower alkoxy groups, and electron withdrawing groups, such as halogens (meaning fluorine, chlorine, bromine, and iodine); R_1, R_2, R_3, and R_4 are the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, or any two are combined to form a carbocyclic or methylenedioxy ring, and electron withdrawing groups, such as nitro and halogens; with the first proviso that if one of said R_1, R_2, R_3, or R_4 groups is nitro, then no other nitro groups are present anywhere on the compound; with a second proviso that at least at least two electron withdrawing groups (other than the nitro group, above) must be present and must be present as either the pair of R_1 and R_2 or the pair of R_3 and R_4 such that if one pair comprises such electron withdrawing groups, the other pair must comprise electron donating groups and the same ring system comprising such electron donating groups must not comprise any electron withdrawing groups;

(II)



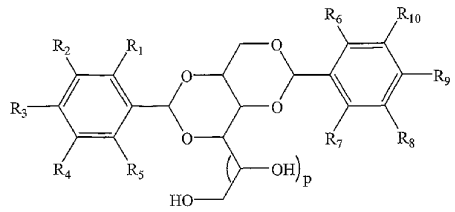
wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, and R_2, are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogens; R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms and which together may form a carbocyclic ring containing up to 6 carbon atoms, lower alkoxy groups, halogens, and hydrogen; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is halogen; and p is 0 or 1;

(III)



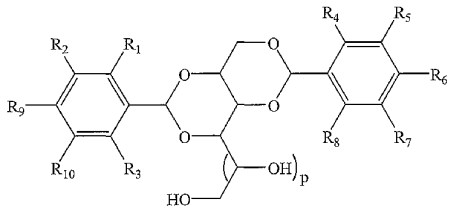
wherein p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, nitro, halogen, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, fluorine, and trifluoroalkyl groups containing 1-4 carbon atoms; with the proviso that either one of R_1 and R_2 or R_3 and R_4 is fluorine or trifluoroalkyl, as defined above, such that if one of said groups is a fluorine or trifluoroalkyl on a first ring system, then no other fluorines are present on the same first ring system, and, if said first ring system has only one fluorine pendant group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot have a single fluorine pendant group; and with a second proviso that if said first ring system comprises a fluorine in the 3- or 4-position, and an alkyl group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot exhibit the same pendant groups in the same positions as said first ring system;

(IV)



or

(V)



wherein for both (IV) and (V), p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, phenyl, naphthyl, and substituted benzyl, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group, wherein said cyclic group is selected from methylenedioxy, cyclohexyl, and cyclopentyl; with the provisos that at least two groups of R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are a group other than hydrogen, that at least one pendant group other than hydrogen is present on each ring, and that the entire compound is asymmetric.

Preferably, though not necessarily, one and only one of the benzylidene substituents is 3,4-dimethyl substituted for these above-listed structures. The important characteristic of such compounds is that they are asymmetric and meet the basic definitions set forth above. The 3,4-disubstitution, however, has been found to provide the best overall performance within target polyolefins and gelling solvents.

For the structure of Formula (I), above, preferably, the electron donating group-containing ring (and electron withdrawing group-containing ring) must be 3,4-disubstituted with such groups, although such a limitation is not required. Such inventive compounds (and not just the polyolefin compositions comprising such compounds) are also encompassed individually and in combination within the scope of this invention, particularly in its broadest sense an asymmetric alditol di-acetal comprising at least two arylidene components wherein one of said arylidene components possesses either a single nitro pendant group or at least two electron drawing pendant groups and the other arylidene component must comprise at least

two electron donating pendant groups. Such compounds are novel in structure and in utilization as thermoplastic additives.

The individual compounds as defined for Structure (II) are inventive compounds alone as well, broadly stated as asymmetric alditol di-acetal compounds comprising at least two arylidene components wherein one of said benzylidene components at least possesses one halogen pendant group in either the 3- or 4-position and one pendant group selected from lower alkyl and lower alkoxy in the 3- or 4- position.

Throughout this specification, the term "asymmetrical" as it pertains to di-acetals of alditols is intended to mean wherein such alditol acetals possess 1,3- and 2,4- acetal linkages derived from different aldehydes.

It should be appreciated with regard to the structural formula set forth above that while only the 1,3:2,4 isomer is represented, this structure is provided for convenience only and the invention is not limited to only isomers of the 1,3:2,4 type, but may include any and all other isomers as well so long as the compound contains two benzylidene acetal substitutents on the alditol moiety.

However, as noted above, the compounds conforming with the structures of most of the formulae above, may also be utilized individually within the target polyolefin formulations or combined in some manner and in any proportions as well. More particularly, it is contemplated that reaction product mixtures of isomeric compounds confirming to the structure of the formulae listed above as well as other most likely symmetrical dibenzylidene alditol compounds will be formed during production of the desired asymmetric compounds of this invention. It is important to note that the reaction necessary to produce the desired asymmetric diacetals requires the utilization of different benzaldehyde reactants. In such a reaction, invariably different diacetal compounds will be produced. For example, Example 1, below, below shows the production of a mixture of 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, and 1,3:2,4-bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol simultaneously. Furthermore, Example 9, below, shows the production of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol simultaneously. Due to the similar solubilities of such

DBS compounds (in each instance, not just in Examples 1 and 9), it has been found to be extremely difficult to separate these individual compounds from the reaction product mixture. Such a mixture thus not only includes the desired inventive asymmetric compound or compounds, but such a mixture is an inventive composition as well. Hence, the terms "diacetal compositions", as well as "reaction product mixtures" (as well as their singular forms) are intended to encompass such an inventive mixture including the desired asymmetrics.

In order to produce such diacetal compositions (and thus the inventive asymmetric compounds themselves), the starting materials must include the desired alditol (such as D-sorbitol), and at least two different substituted benzaldehydes (or one could be unsubstituted), including arylaldehydes. Generally, as noted above, the molar ratio of alditol to benzaldehyde reactant is at least 1:2 for diacetal formation. In this specific situation of producing asymmetric compounds, the same general molar ratio is followed (with the ability to use more or less of either type of reactant if desired); however, the benzaldehyde component is measured as a total amount of the at least two different benzaldehyde reactant compounds necessary for asymmetric production. Thus, the benzaldehyde component is split into at least two different measurements of the individual reactants utilized. Such a split of amounts can be as disparate as a range of from 1:25 to 25:1 of molar ratios of benzaldehydes, if desired. More likely, and more desired, however, is a range of from 1:5 to 5:1, preferably from 1:4 to 4:1, more preferably from 1:3 to 3:1, still more preferably from 1:2 to 2:1, and most preferably a molar ratio of substantially 1:1.

With such a required reaction of different benzaldehydes and alditol, one of ordinary skill in the art would theoretically expect that approximately 25% yield of each possible compound is realized. However, it appears that the asymmetrics unexpectedly are produced in greater yields (in combination upwards of from about 60 to 80%), well above the expected yield. Such a "reaction product" mixture has been found, unexpectedly, to be useful in providing excellent clarifying, nucleating, etc., properties within the target polyolefin. On the other hand, "physical" mixtures of individual inventive compounds (with other inventive compounds or with other types of DBS clarifiers) may also be followed to produce highly desirable clarity, nucleation, and the like, within target polyolefins. Thus, selected mixtures of from about 25 to 90% of (a) and from about 25 to 90% of another compound [or the same with (b)] are highly effective as well.

The preferred diacetals of the present invention are thus generally considered condensation products of sorbitol and at least two substituted benzaldehydes (or arylaldehydes). Examples of suitable substituted reactants include 3,4-dichlorobenzaldehyde, 3,4-dimethylbenzaldehyde, 3,4-difluorobenzaldehyde, 3,4-diethylbenzaldehyde, 2,4-dichlorobenzaldehyde, 2,4-difluorobenzaldehyde, 2,4-dimethylbenzaldehyde, 3,4-diethylbenzaldehyde, 3-nitrobenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 2,4-dimethoxybenzaldehyde, 3,4-diethoxybenzaldehyde, 2,4-diethoxybenzaldehyde, 6-formyltetralin, 5-formylindan, 3,4-methylenedioxybenzaldehyde (piperonal), 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde, 3-fluoro-4-methylbenzaldehyde, 4-fluoro-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-fluoro-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-difluoro-3-methylbenzaldehyde, 4-fluoro-3,5-dimethylbenzaldehyde, 3-fluoro-4-methoxy-benzaldehyde, 4-chloro-3-methylbenzaldehyde, 3-chloro-4-methylbenzaldehyde, 4-chloro-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-chloro-2,4-dimethylbenzaldehyde, 3-chloro-4-methoxybenzaldehyde, 3-chloro-4-methoxy-2-methylbenzaldehyde, 3,4-dimethylbenzaldehyde, 4-methylbenzaldehyde, 2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4,5-trimethylbenzaldehyde, 2,4-diethylbenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, 2,4-dichloro-3-methylbenzaldehyde, 4-chloro-3,5-dimethylbenzaldehyde, 2,4-diisopropylbenzaldehyde, 2,4-di-*t*-butylbenzaldehyde, 2,4-dimethoxybenzaldehyde, 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde, 2,4-diethoxybenzaldehyde, 4-n-pentylbenzaldehyde, 3-methyl-4-methoxybenzaldehyde, 4-methoxy-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-methoxy-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-dimethoxy-3-methylbenzaldehyde, 4-ethoxy-3,5-dimethylbenzaldehyde, and 3-isopropyl-4-methoxybenzaldehyde, and the like. Further examples of other aldehydes to be used in conjunction (and thus as the opposing benzylidene group on the target diacetal) with these possible subsituted benzaldehydes include, again, without limitation, benzaldehyde, 4-methyl benzaldehyde, 4-ethylbenzaldehyde, 4-propylbenzaldehyde, 4-butylbenzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde, 4-chloro-benzaldehyde, 4-bromobenzaldehyde, 3-fluorobenzaldehyde, 3-trifluoromethylbenzaldehyde, 3,4-dimethylbenzaldehyde, 3,5-dimethylbenzaldehyde, 2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,3-dimethylbenz-aldehyde, 2,5-dimethylbenzaldehyde, 3,4-difluorobenzaldehyde, 3,4-dichloro-benzaldehyde, 3,4-dibromobenzaldehyde, 2,3,4-trimethylbenzaldehyde, 2,4,6-trimethylbenzaldhyde, 3,4,5-trimethylbenzaldehyde, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde, 3,4-dioxymethylene benzaldehyde, 5-formylindan, 6-formyltetralin, and other benzaldehydes, such as the above-listed halogen-alkyl substituted types.

Non-limiting preferred diacetals of the present invention thus include 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-difluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, , 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethoxybenzylidene) sorbitol, , 1,3-O-(3,4-dimethoxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(5-indanylidene) sorbitol, , 1,3-O-(5-indanylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-nitrobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-nitrobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-nitrobenzylidene):2,4-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene):2,4-O-(4-nitrobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) xylitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) xylitol, 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3-fluoro-4-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-fluoro-4-methylbenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(4-chlorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-chlorobenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-chloro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3-chloro-4-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-chloro-4-methylbenzylidene):2,4-O-(4-chloro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(5',6',7',8'-tetrahydro-2-napthylidene) sorbitol, 1,3-O-(5',6',7',8'-tetrahydronapthylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-Chloro-3-methylbenzylidene)-2,4-O-(5',6',7',8'-tetrahydro-2-napthylidene) sorbitol, 1,3-O-(5',6',7',8'-tetrahydronapthylidene):2,4-O-(4-chloro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-bromo-4-ethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-bromo-4-methylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-chlorobenzylidene):2,4-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-fluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-fluorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3-fluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3-

fluorobenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-diemthylbenzylidene):2,4-O-(4-trifluoromethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-trifluoromethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, include 1,3-O-(4-t-butylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(t-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethoxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethoxybenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(4-isopropylbenzylidene):-2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-isopropylbenzylidene) sorbitol, 1,3-O-(3,4-dimethylbeznylidene):2,4-O-(2-naphthylbenzylidene) sorbitol, and 1,3-O-(2-naphthylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol. As noted below, these compounds may be produced as individual components within mixtures of different compounds formed through the reaction of the at least two different benzaldehydes (such as those listed above) and alditols (such as sorbitol).

The compositions of the present invention also include solvent gels containing 0.2% to 10% of the above diacetals as a gelling agent. Solvents useful herein include, as merely examples, lower monohydric alcohols, polyhydric alcohols, and mixtures thereof. Water may also be included as a portion of the solvent. However, the solvent will generally comprise water at levels no greater than 5% by weight of the final composition. Examples of solvents which may be utilized in the present invention include liquid polyethylene glycols (e.g., diethylene glycol, triethylene glycol), liquid polypropylene glycols (e.g., dipropylene glycol, tripropylene glycol), liquid polypropylene polyethylene glycol copolymers, ethanol, n-propanol, n-butanol, t-butanol, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,2-butylene glycol, isopropanol, isobutanol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethylether, 1,3-butylene glycol, 2,3-butylene glycol, 2,4-dihydroxy-2-methylpentane, trimethylene glycol, glycerine, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, and the like, and mixtures thereof. As used herein, polyethylene glycols, polypropylene glycols, and polypropylene polyethylene glycol copolymers include alkyl ether derivatives of these compounds (e.g., ethyl, propyl, and butyl ether derivatives). Examples of such compounds are butyl ether derivatives of polypropylene polyethylene glycol copolymers, such as PPG-5-buteth-7.

These solvents are fully described, for example, in U.S. Pat. No. 4,518,582 to Schamper et al. and European Published Application 107,330 to Luebbe et al. incorporated herein by reference. The preferred solvents for use herein include liquid polyethylene glycols, liquid polypropylene glycols, liquid polypropylene polyethylene glycol copolymers, propylene glycol, 1,3-butylene glycol, and 2,4-dihydroxy-2-methylpentane (sometimes referred to as hexylene glycol), and mixtures thereof. Particularly preferred solvents include propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, triethylene glycol, hexylene glycol, and mixtures thereof.

Other organic solvents useful herein include aromatics, halogenated aromatics, nitrated aromatics, ketones, amines, nitriles, esters, aldehydes, and mixtures thereof. Examples of solvents which may be utilized in the present invention include xylenes (o-, m-, and p-substituted), 2-chlorotoluene, fluorobenzene, nitrobenzene, benzonitrile, dimethylsulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF), and 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP).

The diacetals of the present invention may be prepared by the reaction of one mole of sorbitol with about 1 mole each of two different benzaldehydes in the presence of an acid catalyst. The temperature employed in the reaction will vary widely depending upon the characteristics, such as melting points or boiling points, of the benzaldehydes employed as a starting material in the reaction. The reaction medium may be an aqueous medium or a non-aqueous medium. One very advantageous method that can be employed to prepare diacetals of the invention is similar to that described in U.S. Pat. No. 3,721,682, to Murai et al. (New Japan Chemical Company Limited), the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. While the disclosure of the patent is limited to dibenzylidene sorbitols, it has been found that the diacetals of the present invention may also be conveniently prepared by the method described therein. Additional methods for preparing DBS systems can be found in U.S. Pat. No. 5,731,474 to Scrivens et al., U.S. Pat. No. 4,902,807 to Kobayashi et al. which discloses DBS having an alkyl group or halogen for use as clarifying agents, and U.S. Pat. No. 5,106,999 to Gardlik et al. which discloses the preparation of di(meta-fluorobenzylidene) sorbitol, di(meta-chlorobenzylidene) sorbitol, and di(meta-bromobenzylidene) sorbitol.

Although such general methods can be followed, it has been unexpectedly and surprisingly found that the inventive combination of two different aldehydes (with different pendant groups attached thereto) to form a compound that conforms generally to the structure of Formula (I), above, as one example, thus especially with one benzaldehyde possessing electron donating groups in the 3,4- position and the other possessing electron withdrawing

groups in the 3,4- position (except 3- and 4-nitrobenzaldehyde), as described above, react in such a manner as to produce a non-statistical yield of a majority of asymmetric diacetal compounds. Theoretically, a total yield relatively close to a 25% individual yield of the four possible products from such a reaction is expected [thus 25% of the symmetrical 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol, 25% of the symmetrical 3,4-dichlorodibenzylidene sorbitol, and 25% each of the asymmetric products of 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol]. However, as noted in the specific example above, the resultant product mixture has an appreciable majority (about 63% by weight) of the dipolar asymmetric diacetals. The remaining products are present, but in much lower proportions as compared to their theoretical yields. Although such a result is not readily understood, without intending to be limited to any specific scientific theory, it is believed that such a phenomenon results due to the stability accorded the above-noted asymmetric compounds.

Furthermore, it has been determined that such Formula (I) dipolar asymmetric compounds provide excellent clarifying properties to polyolefin compositions (such as, preferably polypropylene). In fact, the haze characteristics of polypropylene articles clarified therewith have measured at levels below about 6%. Again, without intending to be limited to any specific scientific theory, it is believed that such excellent clarity results are provided by the substantially uniform orientation of these asymmetric diacetals within the target polypropylene itself. The other compounds of Formulae (II)-(V), above, also exhibit certain haze, nucleating, or other type of acceptable characteristics within thermoplastics as well.

Continuing with the phenomena available with the structures of Formula (I), above, it appears that, upon an initial production of a molten composition of polyolefin and clarifying agent, during the subsequent cooling to produce a solid article the clarifying agents form a fibrous network at high temperatures, on which the polypropylene recrystallizes at lower temperatures. The more uniform orientation of such a fibrous network, seemingly the more uniform orientation of crystallized polymer within the final solid article. With one end of the clarifying compound exhibiting a strong ability to withdraw electrons, and the other much weaker in such a respect or, more importantly, exhibiting a capacity to donate electrons, it has been theorized that the stronger withdrawing end will most likely attract (or be attracted to) the end of compound exhibiting electron donating abilities. Thus, within the molten polymer, it is believed that such an arrangement occurs readily, thereby providing a substantially uniform arrangement within the necessary fibrous network for recrystallization of the target

polymer. In such an instance, although some non-asymmetric compounds are present, it has been found that purification of the desired uniform asymmetric compound is highly desired, although it is not required to provide a clarifying agent that ultimately provides a desirable low haze characteristics within the final solid polyolefin article. Of course, preferably a pure formulation of asymmetric alone (and only one type of asymmetric, as two will be produced) is highly desired, although rather difficult to produce due to problems associated with the requisite separation procedures from the other three reaction products. Again, the other inventive compounds provide certain similar benefits as well.

The inventive sorbitol diacetals prepared by the above techniques may contain a minor or even a major portion of by-product monoacetal and triacetal as impurities (in addition to the aforementioned expected reaction product mixture of diacetals). Although it may not always be necessary to remove these impurities prior to incorporation of the diacetal into the polyolefin, it may be desirable to do so and such purification may serve to enhance the transparency of the resin produced thereby. Purification of the diacetal may be accomplished, for instance, by removal of the triacetal impurities by the extraction thereof with a relatively non-polar solvent. By removal of the impurities, the product may be purified so that the amount of diacetal in the additive composition contains, preferably, though not necessarily, at least about 90 percent and even up to 95 percent of the diacetal composition or more.

The proportion of diacetal in the composition of this invention is an amount sufficient to improve the transparency of the composition, generally from about 0.01 to about 2 percent by weight, preferably about 0.1 to about 1 percent by weight, based upon the total weight of the composition may be provided. When the content of the diacetal composition is less than about 0.01 percent by weight, the resulting composition may not be sufficiently improved in respect to transparency characteristics. When the content of diacetal composition is increased beyond about 2 percent by weight, no additional advantage can be observed.

The polyolefin polymers of the present invention may include aliphatic polyolefins and copolymers made from at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated comonomers. Generally, the comonomers, if present, constitute a minor amount, e.g., about 10 percent or less or even about 5 percent or less, of the entire polyolefin, based upon the total weight of the polyolefin. Such comonomers may serve to assist in clarity improvement of the polyolefin, or they may function to improve other properties of the polymer. Examples include acrylic acid and vinyl acetate, etc. Examples of olefin polymers whose transparency

can be improved conveniently according to the present invention are polymers and copolymers of aliphatic monoolefins containing 2 to about 6 carbon atoms which have an average molecular weight of from about 10,000 to about 2,000,000, preferably from about 30,000 to about 300,000, such as polyethylene, linear low density polyethylene, polypropylene, crystalline ethylenepropylene copolymer, poly(1-butene), vinyl cyclohexane, 1-hexene, 1-octene, and polymethylpentene. The polyolefins of the present invention may be described as basically linear, regular polymers that may optionally contain side chains such as are found, for instance, in conventional, low density polyethylene.

Other polymers that may benefit from the nucleation and clarification properties of the sorbitol acetals of the present invention include polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyamides, among others.

The olefin polymer or copolymer used in the composition of the present invention is crystalline, and the diffraction of light caused by microcrystals contained in it is considered to be responsible for the deterioration of the transparency of the polymer. It is thought that the diacetal composition functions in the target polyolefin to reduce the size of the microcrystals thereby improving the transparency of the polymer.

The composition of the present invention can be obtained by adding a specific amount of the diacetal composition directly to the olefin polymer or copolymer, and mixing them by any suitable means. Alternatively, a concentrate containing as much as about 20 percent by weight of the diacetal composition in a polyolefin masterbatch may be prepared and be subsequently mixed with the resin. Furthermore, the inventive alditol derivatives (and other additives) may be present in any type of standard polyolefin additive form, including, without limitation, powder, prill, agglomerate, liquid suspension, and the like, particularly comprising dispersion aids such as polyolefin (e.g., polyethylene) waxes, stearate esters of glycerin, montan waxes, mineral oil, and the like. Basically, any form may be exhibited by such a combination or composition including such combination made from blending, agglomeration, compaction, and/or extrusion.

Other additives such as a transparent coloring agent or plasticizers (e.g., dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, dioctyl sebacate, mineral oil, or dioctyl adipate), can be added to the composition of the present invention so long as they do not adversely affect the improvement of transparency of the product. It has been found that plasticizers such as those exemplified above may in fact aid in the improvement of the transparency by the diacetal composition.

With regard to other additives it may also be desirable to employ the diacetal compositions disclosed above in combination with other conventional additives having known transparency improving effects such as, for instance, para-*t*-butylbenzoic acid, its salts, low molecular weight waxy polypropylene and the like. It may even be desirable to provide the particular diacetal compositions of the present invention in the polyolefin composition in combination with the previously described dibenzylidene sorbitol additive disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,016,118 to Hamada et al., 5,049,605 to Rekers, and the like. In such applications, generally at least about 10 percent, preferably about 25 percent, or even about 50 percent or more of the clarity improving component will be the diacetal compositions of the present invention, with the remainder being comprised of other known clarifying agents, plasticizers, etc.

The compositions of the present invention may be obtained by adding the desired inventive asymmetric compounds or reaction product compositions to the polymer or copolymer and merely mixing the resultant formulation by any suitable means. The composition may then be processed and fabricated by any number of different techniques, including, without limitation, injection molding, injection blow molding, injection stretch blow molding, injection rotational molding, extrusion, extrusion blow molding, sheet extrusion, film extrusion, cast film extrusion, foam extrusion, thermoforming (such as into films, blown-films, biaxially oriented films), thin wall injection molding, and the like into a fabricated article.

Other additives may also be used in the composition of the present invention, provided they do not interfere with the primary benefits of the invention. It may even be advantageous to premix these additives or similar structures with the nucleating agent in order to reduce its melting point and thereby enhance dispersion and distribution during melt processing. Such additives are well known to those skilled in the art, and include plasticizers, lubricants, catalyst neutralizers, antioxidants, light stabilizers, colorants, other nucleating agents, and the like. Some of these additives may provide further beneficial property enhancements, including improved aesthetics, easier processing, and improved stability to processing or end use conditions.

In particular, it is contemplated that certain organoleptic improvement additives be added for the purpose of reducing the migration of degraded benzaldehydes from reaching the surface of the desired article. The term "organoleptic improvement additive" is intended to encompass such compounds and formulations as antioxidants (to prevent degradation of both

the polyolefin and possibly the target alditol derivatives present within such polyolefin), acid neutralizers (to prevent the ability of appreciable amounts of residual acids from attacking the alditol derivatives), and benzaldehyde scavengers (such as hydrazides, hydrazines, and the like, to prevent the migration of foul tasting and smelling benzaldehydes to the target polyolefin surface). Such compounds and formulations can be added in any amounts in order to provide such organoleptic improvements as needed. However, the amounts should not appreciably affect the haze results for the target polyolefin itself. Thus, lower amounts on the order of from about 20 ppm to about 2,000 ppm of the total polyolefin component are desired.

The compositions of the present invention are suitable as additives to improve the clarity of packaging materials and container materials for cosmetics, food-stuffs, and the like, because they give film, sheet, and other fabricated articles excellent transparency and physical properties.

Preferred Embodiments of the Invention

The following examples further illustrate the present invention but are not to be construed as limiting the invention as defined in the claims appended hereto. All parts and percents given in these examples are by weight unless otherwise indicated.

Asymmetric Compound Formation

EXAMPLE 1

Preparation of Asymmetric 3,4-Dichloro / 3,4-Dimethyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 3,4-dichlorobenzaldehyde (40 g, 0.2306 moles), 3,4-dimethylbenzaldehyde (37 g, 0.27 moles), 80 mL of methanol, and 2.5 g of water. *p*-Toluenesulfonic acid (3 g) was then added upon heating. The reaction then proceeded with increased temperature to reflux. Water was removed continuously from the Dean-Stark trap, and additional solvent was added as needed. After 6 hours, the reaction mixture was cooled and neutralized with 3.3 g of KOH in methanol (40 mL). 500 mL of water was then added, and the cyclohexane layer was then removed azeotropically, producing a residual white solid which was then filtered. The white solid was then washed with water, hot methanol, and oven dried. The product was produced in 91% yield, comprising about

63% of 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, 25% of 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, and the remainder (12%) of 1,3:2,4-bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol (as determined through Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all collectively hereinafter referred to as "standard analyses"). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed melting transitions at about 266-268°C.

EXAMPLE 2

Preparation of Asymmetric 3,4-dichlorobenzylidene/ 6-tetrahydronaphthylidene sorbitol

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 moles), 700 mL of cyclohexane, 40.3g of 3,4-dichlorobenzaldehyde (0.2306 moles), 36.9 of 6-formyltetralin (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 100 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction became very thick and additional solvent was added as needed. After about six hours, the reaction was cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and methanol, dried in a vacuum oven at 110°C to give 72.6g (61%) of a white powder. The DBS purity was about 99% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(6-tetrahydronaphthylidene) sorbitol and 1,3-O-(6-tetrahydronapthylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol (60.4%), 1,3:2,4-bis(6-tetrahydronaphthylidene) sorbitol (25%), and 1,3:2,4-bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol (12.6%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed melting transitions at 255.8-256.7°C.

EXAMPLE 3

Preparation of Asymmetric 3,4-Difluoro / 3,4-Dimethyl [50/50] DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 40.4g of 3,4-difluorobenzaldehyde (0.2306 moles), 30.93g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 100 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under

reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction became very thick and additional solvent was added as needed. After about six hours, the reaction was cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and methanol, dried in a vacuum oven at 110°C to give 78.29g of a white powder. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(3,4-difluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol (60.7%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (21.2%), and 1,3:2,4-bis(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol (18.0%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a melting transition range of 226-236°C.

EXAMPLE 4

Production of 3,4-dimethoxy/ 3,4-dichloro [50/50] DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 3,4-dimethoxybenzaldehyde (38 g, 0.2306 moles), 3,4-dichlorobenzaldehyde (40 g, 0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction became very thick and additional solvent was added as needed. After about six hours, the reaction was cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give a white solid. Standard analyses of the material indicated that it consisted of about 52% of a mixture of 1,3-O-(3,4-dimethoxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethoxybenzylidene) sorbitol, and about 48% of 1,3:2,4-bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, with no 3,4-dimethoxy DBS present. DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a melting transition range of 250-252 °C.

EXAMPLE 5

Production of 3,4-dichlorobenzylidene/5-indanylidene [50/50] DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with sorbitol (25.2 g, 0.138 moles), ice (23.6 g), and concentrated HCl (44.5 g). After fifteen

minutes of stirring, 24.2 g (0.139 moles) of 3,4-dichlorobenzaldehyde and 5-formylindan (18.5 g, 0.138 moles) were added as a mixture. A solution of cold water (200 mL) and KOH (72.0 g) was then added after 48 hours of further stirring. The resultant solids were then filtered, washed in hot water and hot methanol and vacuum-dried. Standard analyses showed the product to be 98% pure in asymmetrical diacetals. The product distribution could not be accurately determined due to the apparent similar volatility of the analytes. DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a melting transition range of 256-258 °C.

EXAMPLE 6

Production of 4-nitro/ 3,4-dimethyl [50/50] DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 25.4 g of D-sorbitol (0.139 moles), 15.4 g of water, and 34.8 g of concentrated HCl with stirring. Subsequently, 20.8 g (0.138 moles) of 4-nitrobenzaldehyde and 18.5 g (0.138 moles) of 3,4-dimethylbenzaldehyde were charged as a mixture and added to the homogenous mixture. A solid block of material formed within one hour of reaction and stirring was impossible. 200 mL of cold water and 56.2 g of KOH were then added permitting filtering of the resultant solids. The yellow filtrate measured a pH of about 14. The remaining solids were then washed with 300 mL of hot water and then 200 mL of hot methanol yielding a tan solid of 4-nitro/3,4-dimethyl asymmetric DBS (46.5 g) mixture. The components of this mixture were determined to be (through standard analyses) 15.1% 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol, 18.9% 4-nitrodibenzylidene sorbitol, and 62.4% mixed asymmetrics [1,3-O-(4-nitrobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene:2,4-O-(4-nitrobenzylidene) sorbitol]. The melting transition was found to be 224-227 °C by DSC analysis.

EXAMPLE 7

Production of asymmetric 4-nitro/3,4-methylenedioxy DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 25.2 g of sorbitol (0.138 mole)and 34.7 g of concentrated HCl. Subsequently, 21.0 g (0.139 moles) of 4-nitrobenzaldehyde and 20.9 g (0.139 moles) of piperonal (3,4-methylenedioxybenzaldehyde) were charged as a mixture and added to the homogenous

mixture. After two hours the reaction mixture turned yellow and some began to adhere to the sides of the flask. After seven more hours of such mixing, 200 mL of cold water and 56.8 g of KOH were then added and stirred for another 8 hours. Subsequently, the resultant solids were then collected, washed (in boiling water and boiling methanol) and filtered. The yellow-green filtrate measured a pH of about 14. This procedure yielded about 28 g of the 4-nitro/3,4-methylenedioxy asymmetric DBS mixture. The components of this mixture were determined to be (through standard analyses) 9.06% bis(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol, 16.63% bis(4-nitrobenzylidene) sorbitol, and 74.31% mixed asymmetrics [1,3-O-(4-nitrobenzylidene):2,4-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene):2,4-O-(4-nitrobenzylidene) sorbitol]. The melting transition was found to be 194-204°C by DSC analysis.

EXAMPLE 8

Preparation of Asymmetric 3,4-Dichloro / 3,4-Dimethyl DBX

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 40.00g of xylitol (0.263 moles), 600 mL of cyclohexane, 46g of 3,4-dichlorobenzaldehyde (0.263 moles), 35.2g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.263 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 100 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction became very thick and additional solvent was added as needed. After about six hours, the reaction was cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane and dried in a vacuum oven at 110°C to give 108.9g (98%) of asymmetric 3,4-dichloro / 3,4-dimethyl DBX. The purity was determined to be 98% through gas chromatography analysis. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(3,4-dichlorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) xylitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dichlorobenzylidene) xylitol (78.7%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) xylitol (14.7%), and 1,3:2,4-bis(3,4-dichlorobenzylidene) xylitol (6.6%). The melting transition, as determined by melting point apparatus at a heating rate of 2 °C/minute, was found to be 248.2-251.9 °C.

EXAMPLE 9

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl/3,4-Dimethyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 41.62g of sorbitol (0.2285 mole), 700 mL of cyclohexane, 31.56g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.2285 moles), 30.65g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.2285 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 73.19g of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl / 3,4-Dimethyl [50/50] DBS. The purity was about 95% as judged by gas chromatography. Analyses of the material by gas chromatography/mass spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR (hereinafter "standard analyses") indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (49.8%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (29.2%), and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (20.8%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed multiple melting transitions at 232.9, 239.0, and 244.1°C.

EXAMPLE 10

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl/4-Chloro DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 31.85g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.2306 moles), 32.41g of 4-chlorobenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 86.39g of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl / 4-Chloro [50/50] DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(4-chlorobenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(4-

chlorobenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (53.0%), 1,3:2,4-bis(4-chlorobenzylidene) sorbitol (27.6%), and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (19.4%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a peak melting transition at 224.6°C.

EXAMPLE 11

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl/3-Fluoro-4-methyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 31.85g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.2306 moles), 31.85g of 3-fluoro-4-methylbenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 72.45g of asymmetric 4-Fluoro-3-methyl / 3-Fluoro-4-methyl [50/50] DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3-fluoro-4-methylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3-fluoro-4-methylbenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (57.8%), 1,3:2,4-bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene) sorbitol (31.9%), and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (10.3%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a peak melting transition at 261.7°C.

EXAMPLE 12

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl/benzaldehyde DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 31.85g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.2306 moles), 24.47g of benzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with

water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 60.39g of asymmetric 4-Fluoro-3-methyl / benzaldehyde [50/50] DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-benzylidene sorbitol and 1,3-O-benzylidene:2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (50.9%), 1,3:2,4-bis(benzylidene) sorbitol (18.2%), and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (30.8%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed multiple melting transitions at 200.9 and 211.2°C.

EXAMPLE 13

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro-3-methyl/3-Chloro-4-fluoro DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 31.85g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.2306 moles), 36.56g of 3-chloro-4-fluorobenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 84.74g of asymmetric 4-Fluoro-3-methyl / 3-Chloro-4-fluoro [50/50] DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3-chloro-4-fluorobenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3-chloro-4-fluorobenzylidene):2,4-O-(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (52.8%), 1,3:2,4-bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene) sorbitol (22.4%), and 1,3:2,4-bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol (24.7%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a peak melting transition at 238.9°C.

EXAMPLE 14

Preparation of Asymmetric 4-Chloro-3-methyl/3-Chloro-4-methyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 53.46g of 4-chloro-3-methylbenzaldehyde (0.3458 moles), 17.82g of 3-chloro-4-methylbenzaldehyde (0.1152

moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 85.31g of asymmetric 4-Chloro-3-methyl / 3-Chloro-4-methyl [75/25] DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-chloro-3-methylbenzylidene):2,4-O-(3-chloro-4-methylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3-chloro-4-methylbenzylidene):2,4-O-(4-chloro-3-methylbenzylidene) sorbitol (38.2%), 1,3:2,4-bis(3-chloro-4-methylbenzylidene) sorbitol (5.3%), and 1,3:2,4-bis(4-chloro-3-methylbenzylidene) sorbitol (56.6%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a peak melting transition at 267.4°C.

EXAMPLE 15

Preparation of Asymmetric 3-Bromo-4-ethyl/3,4-dimethyl DBS

To an open reactor equipped with a mechanical stirrer was charged with 25g of sorbitol (0.14 mole), concentrated HCl (34.8g), and 0.38 g of dodecylbenzene sulfonate were charged to an open reaction vessel and stirred. After five minutes, 32 g of ground 2-(3-bromo-4-ethylphenyl)-1,3-dioxane (0.12 mol) and 3,4-dimethylbenzaldehyde (21 g; 0.16 mol) were mixed together with the initial formulation. After 8 hours of stirred reaction, 200 mL of cold water and KOH (72 g) were added. The resultant solids were then filtered and washed in basic water (800 mL with small amounts of KOH), then hot methanol (800 mL), then room temperature toluene (500 mL). Upon the addition of deionized water (400 mL) a white precipitate formed which was then dried by suction filtration and washed by stirring in methanol (800 mL), yielding 3-bromo-4-ethyl/3,4-dimethyl DBS mixtures as a light tan solid. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of bis(3-bromo-4-ethylbenzylidene) sorbitol (10.3%), bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (34.8%), and the remainder an asymmetric mixture of 1,3-O-(3-bromo-4-ethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3-bromo-4-ethylbenzylidene) sorbitol. A melting transition was observed at 256.7-257.5°C when heated at 3°C/min on an Electrothermal 9300 Melting Point Apparatus.

EXAMPLE 16

Preparation of Asymmetric 3-Bromo-4-isopropyl/3,4-Dimethyl DBS

To an open reactor equipped with a mechanical stirrer was charged with 20.1g of sorbitol (0.137 mole), concentrated HCl (34.8g), and 0.34 g of dodecylbenzene sulfonate were charged to an open reaction vessel and stirred. After five minutes, 33.3 g of ground 2-(3-bromo-4-isopropylphenyl)-1,3-dioxane (0.117 mol) and 3,4-dimethylbenzaldehyde (21.0 g; 0.157 mol) were mixed together with the initial formulation. After 8 hours of stirred reaction, 200 mL of cold water and KOH (72 g) were added. The resultant solids were then filtered and washed in basic water (800 mL with small amounts of KOH), then boiling methanol (800 mL), yielding an asymmetric mixture of 3-bromo-4-isopropyl/3,4-dimethyl DBS as a light tan solid (6.9 g), exhibiting a melting point of 230.6-236.3°C. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of bis(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol (1.8%), bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (65.1%), and the remainder an asymmetric mixture of 1,3-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol.

EXAMPLE 17

Preparation of Asymmetric 3-Bromo-4-methyl/3,4-dimethyl DBS

To an open reactor equipped with a mechanical stirrer was charged with 25g of sorbitol (0.14 mole), concentrated HCl (34.8g), and 0.38 g of dodecylbenzene sulfonate were charged to an open reaction vessel and stirred. After five minutes, 30.3 g of ground 2-(3-bromo-4-methylphenyl)-1,3-dioxane (0.117 mol) and 21 g (0.157 mol) of 3,4-dimethylbenzaldehyde were mixed together with the initial formulation. After 8 hours of stirred reaction, 200 mL of cold water and KOH (72 g) were added. The resultant solids were then filtered and washed in basic water (800 mL with small amounts of KOH), then hot methanol (800 mL), then room temperature toluene (500 mL). The resultant solution was then poured into 400 mL of deionized water, thus precipitating a white solid which was then collected, dried by suction filtration, and washed by stirring in methanol (2 L), yielding 3-bromo-4-methyl/3,4-dimethyl DBS as a light tan solid. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of bis(3-bromo-4-methylbenzylidene) sorbitol (15.2%), bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (24.5%), and the remainder an asymmetric mixture of 1,3-O-(3-bromo-4-methylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol

and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzlidene):2,4-O-(3-bromo-4-methylbenzylidene) sorbitol. A melting transition was observed at 271.9-274.5°C when heated at 3°C/min on an Electrothermal 9300 Melting Point Apparatus.

EXAMPLE 18

Preparation of 4-Chloro/3-bromo-4-isopropyl asymmetric DBS

To an open reactor equipped with a mechanical stirrer was charged with 12.6g of sorbitol (0.0692 mole), concentrated HCl (15 mL), 7.8 g of water, 15.7 g of 3-bromo-4-isopropylbenzylaldehyde (0.0692 mol), 9.69 g of 4-chlorobenzaldehyde (0.069 mol), and 0.2 g of dodecylbenzene sulfonate and the reactants were stirred together for 24 hours. A white solid precipitate formed during the reaction and was neutralized after the reaction was complete with a solution of KOH (10 g) in water (250 mL). The resultant solids were then collected by filtration and washed by stirring in boiling water then boiling cyclohexane to provide a 4-chloro/3-bromo-4-isopropyl asymmetric DBS mixture as a white powder exhibiting a melting transition of 212.5-218.9°. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of bis(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol (14%), bis(4-chlorobenzylidene) sorbitol (45%), and the remainder an asymmetric mixture of 1,3-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene):2,4-O-(4-chlorobenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(4-chlorobenzylidene):2,4-O-(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol.

EXAMPLE 19

Preparation of Asymmetric 4-Fluoro / 3,4-Dimethyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 28.61g of 4-fluorobenzaldehyde (0.2306 moles), 30.93g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 72.96g of Asymmetric 4-fluoro / 3,4-dimethyl DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all

collectively hereinafter referred to as "standard analyses", of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(4-fluorobenzylidene) sorbitol (50.8%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (27.3%), and 1,3:2,4-bis(4-fluorobenzylidene) sorbitol (21.5%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed multiple melting transitions at 214.0 and 230.7°C.

EXAMPLE 20

Preparation of Asymmetric 3-Trifluoromethyl / 3,4-Dimethyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 40.15g of 3-trifluoromethylbenzaldehyde (0.2306 moles), 30.93g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 71.21g of Asymmetric 3-trifluoromethyl / 3,4-dimethyl DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(3-trifluoromethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3-trifluoromethylbenzylidene) sorbitol (49.4%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (35.4%), and 1,3:2,4-bis(3-trifluoromethylbenzylidene) sorbitol (15.2%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed multiple melting transitions at 220.8 and 250.3°C.

EXAMPLE 21

Preparation of Asymmetric 3-Fluoro/3,4-Dimethyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 28.61g of 3-fluorobenzaldehyde (0.2306 moles), 30.93g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under

reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 72.02g of Asymmetric 3-fluoro / 3,4-dimethyl DBS. The purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(3-fluorobenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene)-2,4-O-(3-fluorobenzylidene) sorbitol (54.6%), 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (25.4%), and 1,3:2,4-bis(3-fluorobenzylidene) sorbitol (19.7%). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed multiple melting transitions at 216.3 and 235.1°C.

EXAMPLE 22

Preparation of Asymmetric 3-Fluoro / benzyl DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 32.76g of 3-fluoro-benzaldehyde (0.2306 moles), 30.93g of benzaldehyde (0.2306 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 78.29g of Asymmetric 4-Fluoro / benzyl DBS. After washing with methanol, the purity was about 95% as judged by GC. Standard analyses of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluorobenzylidene):2,4-O-benzylidene sorbitol and 1,3-O-benzylidene:2,4-O-(4-fluorobenzylidene) sorbitol (42.3%), 1,3:2,4-bis(4-fluorobenzylidene sorbitol) (26.2%), and 1,3:2,4-bis(benzylidene) sorbitol (11.9%). A melting transition was observed at 193.7-195.2°C when heated at 3°C/min on an Electrothermal 9300 melting apparatus.

EXAMPLE 23

Preparation of 4-Fluoro/4-ethoxy asymmetric DBS

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with

42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 700 mL of cyclohexane, 29g of 4-fluorobenzaldehyde (0.23 moles), 35g of 3,4-ethoxybenzaldehyde (0.23 moles), 80 mL of methanol, and 2.5 g of water. The system was then flushed with argon and heated in an oil bath with stirring. Upon reaching a vapor temperature of 40°C, a solution of 3.00g of p-toluenesulfonic acid in 40 mL of methanol was added. The reaction was stirred and heated under reflux (about 120°C) and seeded with about 1.0 g of 3-ethoxy dibenzylidene sorbitol. The methanol/water layer was continuously drained from the trap as cyclohexane was returned to the reaction system. A white precipitate then formed after about 45 minutes. After subsequent heating to a vapor temperature of 70°C, glycerol (10 g) was then added. After attaining a vapor temperature then of 80°C, 100 mL of methanol was slowly added (with about 300 mL of cyclohexane added as well). A white precipitate then continued to form as became thicker. After attaining one last vapor temperature of 80°C, the reaction system was stirred at this elevated temperature for 1 hour. Subsequently, the reaction system was allowed to cool to room temperature, neutralized with potassium hydroxide in methanol, and washed in boiling water. The cyclohexane layer was then stripped and the remaining product was filtered to give the 4-fluoro/4-ethoxy asymmetric DBS mixture as a white solid. Standard analyses analysis of the material indicated that it consisted of a mixture of 1,3-O-(4-fluorobenzylidene):2,4-O-(4-ethoxybenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(4-ethoxybenzylidene):2,4-O-(4-fluorobenzylidene) sorbitol (49.5%), 1,3:2,4-bis(4-fluorobenzylidene) sorbitol (24.5%), and 1,3:2,4-bis(4-ethoxybenzylidene) sorbitol (24.4%). DSC analysis of the solid @ 2°C/min showed multiple melting transitions at 211.3 and 212.4°C.

EXAMPLE 24

Preparation of 4-t-butyl/3,4-dimethyl DBS

D-Sorbitol (27 g, 0.15 mol), cyclohexane (500 mL), 4-*t*-butylbenzaldehyde (24 g, 0.15 mol), 3,4-dimethylbenzaldehyde (20 g, 0.15 mol), methanol (80 mL), water (2.5 g) and *p*-toluenesulfonic acid (3.0 g, 16 mmol) were added to a 2 L reaction kettle fitted with a mechanical stirrer, Dean-Stark trap with condenser and a thermometer. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 7 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction system. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room temperature and neutralized with KOH. The gray gel-like solid was filtered, washed three times with cyclohexane and dried in a vacuum oven to give mixture of 1,3;2,4-diacetal compounds determined through Infrared Spectroscopy, Gas

Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all collectively hereinafter referred to as "standard analyses", to be an asymmetric mixture of 1,3-O-(4-*t*-butylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene)-2,4-O-(4-*t*-butylbenzylidene) sorbitol (29%), 5% of bis(4-*t*-butylbenzylidene) sorbitol, and 66% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, exhibiting a melting transition of 172-178°C.

EXAMPLE 25

Preparation of 3,4-dimethoxy/ 3,4-dimethyl DBS

A two liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42 g of sorbitol (0.23 mol), 2.5g of water, 80 mL of methanol, 38 g of 3,4-dimethoxybenzaldehyde (0.23 mol), 31g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.23 mol), 3.3 g of *p*-toluenesulfonic acid and 700 mL of cyclohexane. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 5 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction system. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room temperature and neutralized with KOH. Water was then added and the cyclohexane layer was then stripped azeotropically, leaving a white solid collected by filtration. After washing with boiling water and boiling methanol, the result was a 3,4-dimethoxy/ 3,4-dimethyl asymmetric DBS mixture determined through standard analyses by gas chromatography to consist of an asymmetric mixture of 1,3-O-(3,4-dimethoxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethoxybenzylidene) sorbitol (40%), and the remainder (60%) bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol. The melting transition was determined to be the range from 254.1-257.5°C.

EXAMPLE 26

Preparation of 4-isopropyl/ 3,4-dimethyl DBS

D-Sorbitol (27 g, 0.15 mol), cyclohexane (500 mL), 4-isopropylbenzaldehyde (22 g, 0.15 mol), 3,4-dimethylbenzaldehyde (20 g, 0.15 mol), methanol (80 mL) and water (2.5 g) were added to a 2 L reaction kettle fitted with a mechanical stirrer, Dean-Stark trap with condenser and a thermometer. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 7 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction system. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room

temperature and neutralized with KOH. The gel-like solid was filtered, washed one time with cyclohexane and dried in a vacuum oven to give mixture four 1,3;2,4-diacetal compounds determined through standard analyses to be an asymmetric mixture of 1,3-O-(4-isopropylbenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene)-2,4-O-(4-isopropylbenzylidene) sorbitol (39%), 10% of bis(4-isopropylbenzylidene) sorbitol, and 51% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol. The melting transition was determined to reside the range from 226 to 229°C.

EXAMPLE 27

Preparation of 2-naphthyl/ 3,4-dimethyl DBS sorbitol

A one liter reaction flask equipped with a mechanical stirrer was charged with 21.8 g of sorbitol (0.12 mol), 24 g of water, 46 mL of concentrated HCl, and 0.5 g of dodecylbenzene sulfonate. This mixture was stirred for about ten minutes, at which point a solution of 2-naphthaldehyde (15.6g, 0.1 mole) in 20 mL of water, and 3,4-dimethylbenzaldehyde (13.4g, 0.1 mole) was added. The mixture was stirred for 4 h. Cold water and KOH were then added to the reaction mixture. The solids were collected by vacuum filtration and washed with water and methanol to give a yellow solid deteremined through standard analyses to be a mixture of the two asymmetrics, 1,3-O-(2-naphthylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene)-2,4-O-(2-naphthylidene) sorbitol.

EXAMPLE 28

Preparation of 3,4-methylenedioxy/ 3,4-dimethyl DBS

A two liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42g of sorbitol (0.23 mole), 2.5g of water, 80 mL of methanol, 35g of piperonal (0.23 moles), 31g of 3,4-dimethylbenzaldehyde (0.23 moles), 3.3 g *p*-toluenesulfonic acid and 700 mL of cyclohexane. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 5 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction system. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room temperature and neutralized with KOH. Water was then added and the cyclohexane layer was then stripped azeotropically, leaving a white solid collected by filtration. After washing with boiling water and boiling methanol, the result was a 3,4-methylenedioxy/ 3,4-dimethyl asymmetric DBS mixture

determined through standard analyses to consist of an asymmetric mixture of 1,3-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene):2,4-O-(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and 1,3-O-(3,4-dimethylbenzylidene):2,4-O-(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol (50%), 25% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, and 25% of bis(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol. The melting transition was determined to reside in the range from 248.1-249.7°C.

Polyolefin Formation and Testing

One kilogram batches of target polypropylene were produced in accordance with the following table:

POLYPROPYLENE COMPOSITION 1 TABLE

Component	Amount
Polypropylene random copolymer flake (3% ethylene)(MF=12)	1000 g
Irganox® 1010, Primary Antioxidant (from Ciba)	500 ppm
Irgafos® 168, Secondary Antioxidant (from Ciba)	1000 ppm
Calcium Stearate, Acid Scavenger	800 ppm
Inventive Diacetal (and diacetal compositions)	as noted

The base resin (random copolymer, hereinafter "RCP") and all additives were weighed and then blended in a Welex mixer for 1 minute at about 1600 rpm. All samples were then melt compounded on a Killion single screw extruder at a ramped temperature from about 204° to 232°C through four heating zones. The melt temperature upon exit of the extruder die was about 246°C. The screw had a diameter of 2.54 cm and a length/diameter ratio of 24:1. Upon melting the molten polymer was filtered through a 60 mesh (250 micron) screen. Plaques of the target polypropylene were then made through extrusion into an Arburg 25 ton injection molder. The barrel molder was set at a temperature anywhere between 190 and 260°C, with a range of 210 to 240°C more preferred, and most preferably from about 220 to 230°C. The plaques had dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and were made in a mold having a mirror finish. The mold cooling circulating water was controlled at a temperature of about 25°C.

The same basic procedures were followed for the production of plaques of HP and LLDPE plastics but with the following composition:

LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITION TABLE

Component	Amount
Dowlex® 2517 Linear Low Density Polyethylene (with Antioxidants and Acid scavengers already supplied)	1000 g
Sodium Stearate	500 ppm
Inventive Diacetal (and diacetal compositions)	as noted

The haze values were measured by ASTM Standard Test Method D1003-61 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" using a BYK Gardner XL-211 Hazemeter. Nucleation capabilities were measured as polymer recrystallization temperatures (which indicate the rate of polymer formation provided by the presence of the nucleating additive) by melting the target plaques and recording the temperature at which polymer re-formation occurs. An asterisk (*) denotes no measurements were taken.

EXPERIMENTAL TABLE 1

Results for Compounds Conforming with Formula (I), above

Test Plaque	(DBS Ex. # above)	Amount added (ppm)	Haze (%)	T_c (° C)
1	1	1000	37.9	*
2	1	1500	16.3	*
3	1	2000	9.1	*
4	1	2500	7.1	*
5	1	3000	6.5	113.1
6	1	3500	6.4	113.4
7	1	5000	6.3	113.3
8	2	1500	34.5	*
9	2	3500	11.1	110.7
10	3	1500	14.3	*
11	3	2500	9.0	*
12	3	3500	7.1	112.6
13	4	1500	29.5	*
14	4	3500	12.1	108.9
15	5	2500	11.9	*
16	5	3500	12.3	111.3
17	6	1500	14.2	*
18	6	3500	10.4	109.9
19	7	1000	22.0	*
20	7	1500	26.5	105.8
21	8	3500	48.0	103.0

Thus, the dipolar asymmetric DBS derivatives (within reaction product mixtures), exhibited favorable haze measurements and recrystallization temperatures in polypropylene plaques.

EXPERIMENTAL TABLE 2

Results for Compounds Conforming to Formula (II), above

Test Plaque No.	Additive (Example # from above)	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp. (°C)
22	None	-----	55.8	RCP	50	96.1
23	9	.15	15.7	RCP	50	*
24	9	.20	8.6	RCP	50	*
25	9	.25	6.8	RCP	50	112.3
26	9	.35	6.4	RCP	50	112.5
27	None	-----	95.2	RCP	100	94.3
28	9	.15	44.6	RCP	100	*
29	9	.20	33.9	RCP	100	*
30	9	.25	31.1	RCP	100	*
31	9	.35	29.1	RCP	100	*
32	10	.25	9.7	RCP	50	114.5
33	10	.35	8.0	RCP	50	115.3
34	10	.50	7.3	RCP	50	115.7
35	11	.25	7.5	RCP	50	113.9
36	11	.35	6.6	RCP	50	113.5
37	11	.5	6.3	RCP	50	*
38	14	.15	25.0	RCP	50	108.5
39	14	.25	9.4	RCP	50	111.8
40	14	.35	6.1	RCP	50	112.3
41	14	.50	5.4	RCP	50	112.6
42	None	-----	90.1	LLDPE	50	99.6
43	10	.25	44.6	LLDPE	50	
44	10	.35	47.2	LLDPE	50	108.9
45	11	.25	51.0	LLDPE	50	
46	11	.35	51.7	LLDPE	50	108.4
47	12	.20	86.1	LLDPE	50	*
48	12	.25	59.6	LLDPE	50	*
49	12	.35	47.9	LLDPE	50	106.1
50	13	.20	81.7	LLDPE	50	*
51	13	.25	57.8	LLDPE	50	*
52	13	.35	46.8	LLDPE	50	*
53	14	.25	44.3	LLDPE	50	*
54	14	.35	48.6	LLDPE	50	*
55	14	.45	49.2	LLDPE	50	*
56	15	.3	12.9	RCP	50	*
57	15	.4	8.6	RCP	50	111.3
58	16	.3	11.3	RCP	50	*
59	16	.4	9.2	RCP	50	111.1
60	17	.3	11.1	RCP	50	*
61	17	.4	9.6	RCP	50	111.7
62	18	.35	23.8	RCP	50	105.0

Thus, the inventive asymmetric halogenated and alkylated alditol derivatives provided much improved optical and nucleation characteristics within the target thermoplastics as compared with the control.

EXPERIMENTAL TABLE 3

Results for Compounds Conforming to Formula (III), above

Test Plaque No.	Additive (from Example # above)	Conc. (%)	Haze (%)
63	None	-----	60.0
64	19	1500	17.1
65	19	2500	9.0
66	19	3500	7.5
67	20	1500	21.0
68	20	3500	7.2
69	21	1500	14.6
70	21	3500	6.1
71	23	1500	31.7
72	23	3500	26.1

Thus, the inventive single fluoro or fluorinated pendant group-containing asymmetric alditol derivatives provided much better characteristics within the target thermoplastics as compared with the control.

EXPERIMENTAL TABLE 4

Results for Compounds Conforming to Formula (IV) or (V), above

Test Plaque No.	Additive (from Example #)	Conc. (%)	Haze (%)
73	None	-----	70.0
74	24	1500	50.7
75	24	2500	22.6
76	24	3500	11.1
77	25	1500	12.2
78	25	3500	9.1
79	26	1500	25.7
80	26	2500	11.2
81	26	3500	7.9
82	27	1500	30.6
83	28	1000	16.2
84	28	2500	9.7
85	28	3500	16.6

Thus, such inventive asymmetric alditol derivatives provided improved clarification for polypropylene over the control without such additives present.

Gel Formation and Testing

Solid gels were also produced comprising the inventive alditol derivatives through recognized, simple methods. In particular, specific organic solvents were combined with the additives in certain concentrations and mixed thoroughly for between 5 and 120 minutes at an elevated temperature between about 100°F (77°C) and 300°F (149°C), preferably about 110°C, or at a temperature approaching, but not exceeding, the boiling point of the selected solvent (or solvents) to be gelled. The resultant solution was then poured into a mold and allowed to cool to room temperature to produce a gel stick. The solvents listed below are not intended to be exhaustive as to the potential types which may be utilized to form gels with the inventive alditol derivatives, and thus are merely listed as preferred solvents for such purposes. The examples below were analyzed empirically and by touch to determine if a gel actually formed and the hardness properties as well as any formed gels.

EXPERIMENTAL TABLE 5

Gelling Results For Compounds Conforming to Formula (I), above

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
86	1,2-Propanediol	1	1	Y	Soft
87	1,2-Propanediol	1	3	Y	Hard
88	2-Chlorotoluene	1	1	Y	Hard
89	2-Chlorotoluene	1	3	Y	Hard
90	1,2-Propanediol	8	1	Y	Soft
91	1,2-Propanediol	8	3	Y	Hard
92	2-Chlorotoluene	8	1	Y	Hard
93	2-Chlorotoluene	8	3	Y	Hard

Thus, the inventive asymmetric fluorine or fluorinated alditol derivatives provide excellent gelling capabilities for solvents, depending on their concentration within the target solvents.

EXPERIMENTAL TABLE 6

Gelling Results For Compounds Conforming to Formula (II), above

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
94	1,2-Propanediol	10	1	Y	H
95	1,2-Propanediol	10	3	Y	H
96	1,3-Propanediol	10	1	Y	H
97	1,3-Propanediol	10	3	Y	H
98	2-Chlorotoluene	10	1	Y	H
99	2-Chlorotoluene	10	3	Y	H
100	Benzonitrile	10	1	Y	H
101	Benzonitrile	10	3	Y	H
102	1,2-Propanediol	11	1	Y	S
103	1,2-Propanediol	11	3	Y	S
104	1,3-Propanediol	11	1	Y	H
105	1,3-Propanediol	11	3	Y	H
106	2-Chlorotoluene	11	1	Y	S
107	2-Chlorotoluene	11	3	Y	H
108	Benzonitrile	11	1	Y	S
109	Benzonitrile	11	3	Y	H
110	1,2-Propanediol	12	1	Y	S
111	1,2-Propanediol	12	3	Y	H
112	1,3-Propanediol	12	1	Y	S
113	1,3-Propanediol	12	3	Y	H
114	2-Chlorotoluene	12	1	Y	S
115	2-Chlorotoluene	12	3	Y	H
116	Benzonitrile	12	1	Y	S
117	Benzonitrile	12	3	Y	H
118	1,2-Propanediol	14	1	Y	S
119	1,2-Propanediol	14	3	Y	H
120	1,3-Propandiol	14	1	Y	S
121	1,3-Propanediol	14	3	Y	H
122	2-Chlorotoluene	14	1	Y	S
123	2-Chlorotoluene	14	3	Y	H
124	Benzonitrile	14	1	Y	S
125	Benzonitrile	14	3	Y	H

Thus, the inventive asymmetric halogenated and alkylated alditol derivatives provide excellent gelling capabilities for solvents, depending on their concentration within the target solvents.

EXPERIMENTAL TABLE 7

Gelling Results For Compounds Conforming to Formula (III), above

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
126	1,2-Propanediol	19	1	Y	Soft
127	1,2-Propanediol	19	3	Y	Hard
128	1,3-Propanediol	19	1	Y	Soft
129	1,3-Propanediol	19	3	Y	Hard
130	2-Chlorotoluene	19	1	Y	Hard
131	2-Chlorotoluene	19	3	Y	Hard
132	Benzonitrile	19	1	N	-----
133	Benzonitrile	19	3	Y	Hard
134	1,2-Propanediol	20	1	Y	Soft
135	1,2-Propanediol	20	3	Y	Hard
136	1,3-Propanediol	20	1	Y	Soft
137	1,3-Propanediol	20	3	Y	Hard
138	2-Chlorotoluene	20	1	Y	Hard
139	2-Chlorotoluene	20	3	Y	Hard
140	Benzonitrile	20	1	N	-----
141	Benzonitrile	20	3	Y	Hard

Thus, the inventive asymmetric fluorine or fluorinated alditol derivatives provide excellent gelling capabilities for solvents, depending on their concentration within the target solvents.

EXPERIMENTAL TABLE 8

*Gelling Results For Compounds Conforming to Formulae (*IV) or (V), *above*

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
142	Propylene Glycol	24	1%	Y	Soft
143	Propylene Glycol	25	1%	Y	Soft
144	Propylene Glycol	28	1%	Y	Hard

Thus, the inventive asymmetric alditol derivatives provide acceptable gelling capabilities for certain solvents as well.

There are, of course, many alternative embodiments and modifications of the present invention which are to be included within the spirit and scope of the following claims.

CLAIMS

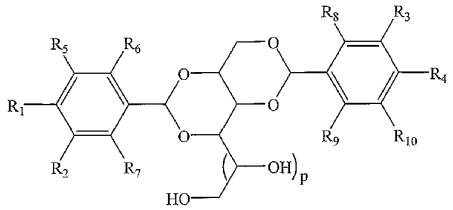
What is claimed is:

1. An asymmetric alditol di-acetal comprising at least two arylidene components wherein one of said arylidene components possesses either a single nitro pendant group or at least two electron drawing pendant groups and the other arylidene component must comprise at least two electron donating pendant groups.

2. An asymmetric alditol di-acetal comprising at least two arylidene components wherein one of said arylidene components at least possesses one halogen pendant group in either the 3- or 4- position and one pendant group selected from lower alkyl and lower alkoxy in either the 3- or 4- position.

3. An alditol di-acetal compound conforming with at least one of the Formulae (I)-(V):

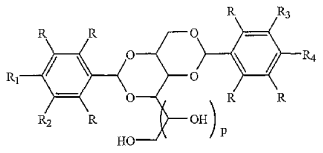
(I)



wherein p is 0 or 1, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are each the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and electron withdrawing groups, such as halogens (meaning fluorine, chlorine, bromine, and iodine); R_1, R_2, R_3, and R_4 are the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, indan, tetralin, benzyl, substituted benzyl, or any two are combined to form a cyclic moiety, and electron withdrawing groups, such as nitro and halogens; with the first proviso that if one of said R_1, R_2, R_3, or R_4 groups is nitro, then no

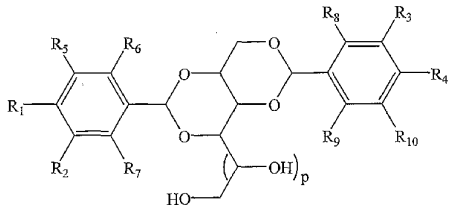
other nitro groups are present anywhere on the compound; with a second proviso that, unless s single nitro group is present, at least two electron withdrawing groups must be present and must be present as either the pair of R_1 and R_2 or the pair of R_3 and R_4 such that if one pair comprises such electron withdrawing groups, the other pair must comprise electron donating groups and the same ring system comprising such electron donating groups must not comprise any electron withdrawing groups;

(II)



wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, and R_2, are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogens; R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms and which together may form a carbocyclic ring containing up to 6 carbon atoms, lower alkoxy groups, halogens, and hydrogen; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is halogen; and p is 0 or 1;

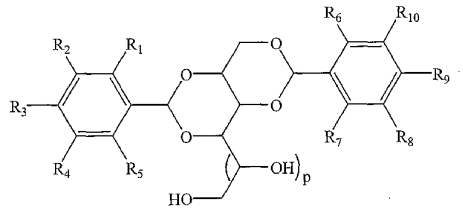
(III)



wherein p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, nitro, halogen, or any two adjacent groups may

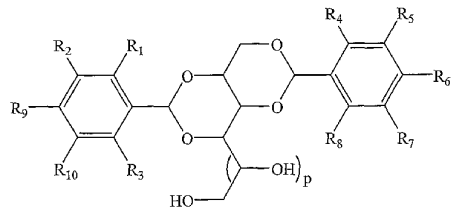
be combined to form a cyclic group; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, fluorine, and trifluoroalkyl groups containing 1-4 carbon atoms; with the proviso that either one of R_1 and R_2 or R_3 and R_4 is fluorine or trifluoroalkyl, as defined above, such that if one of said groups is a fluorine or trifluoroalkyl on a first ring system, then no other fluorines are present on the same first ring system, and, if said first ring system has only one fluorine pendant group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot have a single fluorine pendant group; and with a second proviso that if said first ring system comprises a fluorine in the 3- or 4-position, and an alkyl group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot exhibit the same pendant groups in the same positions as said first ring system;

(IV)



or

(V)



wherein for both (IV) and (V), p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-

6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, phenyl, naphthyl, and substituted benzyl, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group, wherein said cyclic group is selected from methylenedioxy, cyclohexyl, and cyclopentyl; with the provisos that at least two groups of R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are a group other than hydrogen, that at least one pendant group other than hydrogen is present on each ring, and that the entire compound is asymmetric.

4. A polyolefin composition comprising at least one compound defined within Claim 1.

5. A polyolefin composition comprising at least one compound defined within Claim 2.

6. A polyolefin composition comprising at least one compound defined within Claim 3.

7. A molten polyolefin composition comprising at least one polyolefin and at least compound defined within Claim 1.

8. A molten polyolefin composition comprising at least one polyolefin and at least compound defined within Claim 2.

9. A molten polyolefin composition comprising at least one polyolefin and at least compound defined within Claim 3.

10. A solid polyolefin article comprising at least one polyolefin component in solid polymerized form, and at least compound as defined in Claim 1.

11. A solid polyolefin article comprising at least one polyolefin component in solid polymerized form, and at least compound as defined in Claim 2.

12. A solid polyolefin article comprising at least one polyolefin component in solid polymerized form, and at least compound as defined in Claim 3.

13. A powdered composition comprising at least compound as defined in Claim 1.

14. A powdered composition comprising at least compound as defined in Claim 2.

15. A powdered composition comprising at least compound as defined in Claim 3.

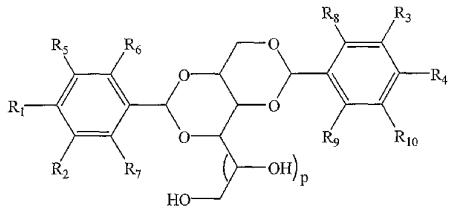
16. The polyolefin composition of Claim 4 wherein the proportion of the total amount of diacetal compounds within said polyolefin composition is from about 0.01 to about 2 percent by weight based upon the total weight of the composition.

17. The composition of claim 4, wherein said polyolefin comprises at least one aliphatic monoolefin.

18. The composition of Claim 17 where said at least one aliphatic monoolefin is selected from the group consisting of ethylene, propylene, vinyl cyclohexane, 1-butene, and methylpentene.

19. A solid gelled composition comprising at least one gelling agent compound conforming to at least one structure of Formulae (I)-(V)

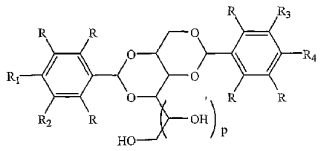
(I)



wherein p is 0 or 1, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are each the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon

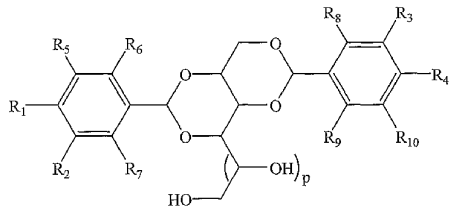
atoms, lower alkoxy groups, and electron withdrawing groups, such as halogens (meaning fluorine, chlorine, bromine, and iodine); R_1, R_2, R_3, and R_4 are the same or different and are selected from electron donating groups, such as hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, indan, tetralin, benzyl, substituted benzyl, or any two are combined to form a cyclic moiety, and electron withdrawing groups, such as nitro and halogens; with the first proviso that if one of said R_1, R_2, R_3, or R_4 groups is nitro, then no other nitro groups are present anywhere on the compound; with a second proviso that at least at least two electron withdrawing groups (other than the nitro group, above) must be present and must be present as either the pair of R_1 and R_2 or the pair of R_3 and R_4 such that if one pair comprises such electron withdrawing groups, the other pair must comprise electron donating groups and the same ring system comprising such electron donating groups must not comprise any electron withdrawing groups; and at least solvent for said gelling agent;

(II)



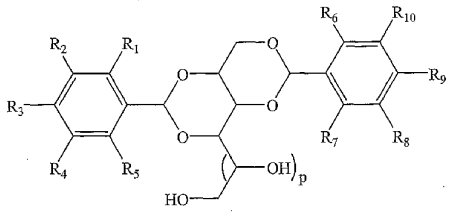
wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, and R_2, are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogens; R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms and which together may form a carbocyclic ring containing up to 6 carbon atoms, lower alkoxy groups, halogens, and hydrogen; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is halogen; and p is 0 or 1;

(III)



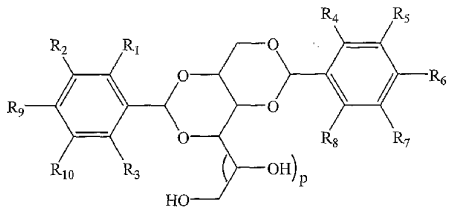
wherein p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, nitro, halogen, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, fluorine, and trifluoroalkyl groups containing 1-4 carbon atoms; with the proviso that either one of R_1 and R_2 or R_3 and R_4 is fluorine or trifluoroalkyl, as defined above, such that if one of said groups is a fluorine or trifluoroalkyl on a first ring system, then no other fluorines are present on the same first ring system, and, if said first ring system has only one fluorine pendant group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot have a single fluorine pendant group; and with a second proviso that if said first ring system comprises a fluorine in the 3- or 4-position, and an alkyl group in the 3- or 4-position, then the other ring system cannot exhibit the same pendant groups in the same positions as said first ring system;

(IV)



or

(V)



wherein for both (IV) and (V), p is 1 or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, phenyl, naphthyl, and substituted benzyl, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group, wherein said cyclic group is selected from methylenedioxy, cyclohexyl, and cyclopentyl; with the provisos that at least two groups of R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, and R_{10} are a group other than hydrogen, that at least one pendant group other than hydrogen is present on each ring, and that the entire compound is asymmetric.

20. A solid gel according to claim 19 wherein the solvent is selected from the group consisting of monohydric alcohols, polyhydric alcohols, propylene carbonate, propylene glycol, dipropylene glycol, DMSO, DMF, NMP, water, and mixtures thereof.

21. A solid gel according to claim 20 wherein the solvent is selected from the group consisting of propylene carbonate, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,2-butylene glycol, diethylene glycol, isopropanol, isobutanol, monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, 1,3-butylene glycol, 2,3-butylene glycol, dipropylene glycol, 2,4-dihydroxy-2-methylpentane, and mixtures thereof.

22. A solid gel according to claim 19 wherein the solvent is selected from aromatics, halogenated aromatics, nitrated aromatics, ketones, amines, nitriles, esters, aldehydes, and mixtures thereof.

23. A reaction product mixture comprising at least two isomeric compounds as defined by any of the structures of Formulae (I)-(V) in Claim 3 and at least one other reaction product, wherein said at least one other reaction product is a symmetrical alditol compound.

24. A reaction product mixture comprising at least two isomeric compounds as defined by any of the structures of Formulae (I)-(V) in Claim 3 and at least one other reaction product, wherein said at least one other reaction product is a symmetrical alditol compound.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
3 October 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/076385 A3

(51) International Patent Classification⁷: C08J 15/15, C08K 15/15, 3/02, 5/01, 5/02, 5/04, 5/07

(21) International Application Number: PCT/US02/07852

(22) International Filing Date: 14 March 2002 (14.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

09/815,485	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,732	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,631	23 March 2001 (23.03.2001)	US
09/815,486	23 March 2001 (23.03.2001)	US

(71) Applicant: **MILLIKEN & COMPANY** [US/US]; 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).

(72) Inventors: **DOTSON, Darin, L.**; 4150 Shepard Road, Spartanburg, SC 29301 (US). **BURKHART, Brian, M.**; 4 Braelock Court, Greenville, SC 29615 (US). **ANDERSON, John, D.**; 334 West Autumn Ridge Rd., Moore, SC 29369 (US). **JONES, Jeffrey, B.**; 138 Coastline Drive, Inman, SC 29349 (US). **SHEPPARD, Shawn, R.**; 348 Annabel Drive, Spartanburg, SC 29316 (US). **MEHL, Nathan, A.**; 253 Preston Drive, Moore, SC 29369 (US).

(74) Agent: **PARKS, William, S.**; Milliken & Company, Legal Department (M-495), 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
13 March 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/076385 A3

(54) Title: ASYMMETRIC BENZALDEIIYDE ALDITOL DERIVATIVES, METIIODS OF MAKING TIIEREOF, AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain asymmetric substituted dibenzylidene sorbitol acetals having various types of pendant groups on the benzyl systems thereof, such as, without limitation, opposing electron withdrawing and electron donating groups (to form dipolar compounds), mixed alkyl-halogen or other types groups, multi-alkyl substitutions, cyclic pendant groups, and the like. Polymer compositions comprising such compounds are also contemplated which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive asymmetric dibenzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US02/07852

. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : C08J 15/15; C08K 15/15; C08K 3/02, 5/01, 5/02, 5/04, 5/07
US CL : 524/108, 364
ccording to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

. FIELDS SEARCHED
inimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 524/108, 364

ocumentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
acromolecules, POLYMER

ectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
AST, WEST

. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,049,605 A (REKERS) 17 September 1991 (17.09.1991), column 3, line 30 through column 6, line 36.	1-24
Y	US 4,154,816 A (ROEHL et al) 15 May 1979 (15.05.1979), column 1, line 5 through column 2, line 42.	1-24
Y	US 4,371,645 A (MAHAFFEY et al.) 01 February 1983 (01.02.1983) column 1, line 30 through column 4, line 11.	1-24
Y	US 4,016,118 A (HAMADA et al.) 05 April 1977 (05.04.1977) column 1, line 35 through column 3, line 33.	1-24

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

Special categories of cited documents:
" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
" earlier application or patent published on or after the international filing date
' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

te of the actual completion of the international search
July 2002 (26.07.2002)

Date of mailing of the international search report
16 SEP 2002

me and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
csimile No. (703)305-3230

Authorized officer
Robert D. Harlan
Jean Proctor
Paralegal Specialist
Telephone No. (703) 306-5926

n PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/815,486
(32)優先日 平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダリン・エル・ドットソン
アメリカ合衆国２９３０１サウス・カロライナ州スパータンバーグ、シェパード・ロード４１５０番
(72)発明者 ブライアン・エム・バークハート
アメリカ合衆国２９６１５サウス・カロライナ州グリーンビル、ブレイロック・コート４番
(72)発明者 ジョン・ディ・アンダーソン
アメリカ合衆国２９３６９サウス・カロライナ州ムーア、ウエスト・オータム・リッジ・ロード３３４番
(72)発明者 ジェフリー・アール・ジョーンズ
アメリカ合衆国２９３４９サウス・カロライナ州インマン、コーストライン・ドライブ１３８番
(72)発明者 ショーン・アール・シェパード
アメリカ合衆国２９３１６サウス・カロライナ州スパータンバーグ、アナベル・ドライブ３４８番
(72)発明者 ネイサン・エイ・メール
アメリカ合衆国２９３６９サウス・カロライナ州ムーア、プレストン・ドライブ２５３番

Ｆターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC14 DD22 EE06 FF16 GG02 GG03 GG05 JJ01
LL10
4J002 BB001 BB121 BB151 EL106 GG01 GG02