

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D493/04

C08L 23/00 C08K 5/15



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98801468.8

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1111161C

[22] 申请日 1998.7.7 [21] 申请号 98801468.8

[30] 优先权

[32] 1997.10.3 [33] JP [31] 287924/1997

[32] 1998.3.4 [33] JP [31] 71362/1998

[32] 1998.4.2 [33] JP [31] 90173/1998

[86] 国际申请 PCT/JP98/03046 1998.7.7

[87] 国际公布 WO99/18108 日 1999.4.15

[85] 进入国家阶段日期 1999.6.3

[71] 专利权人 新日本理化株式会社

地址 日本京都

[72] 发明人 小林稔明 石川雅英 野本春朝

水谷利洋

[56] 参考文献

JP08-245843 1996.09.24 C07D493/04

JP08-27323 1996.01.30 C07D493/04

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 王达佐

权利要求书 11 页 说明书 72 页

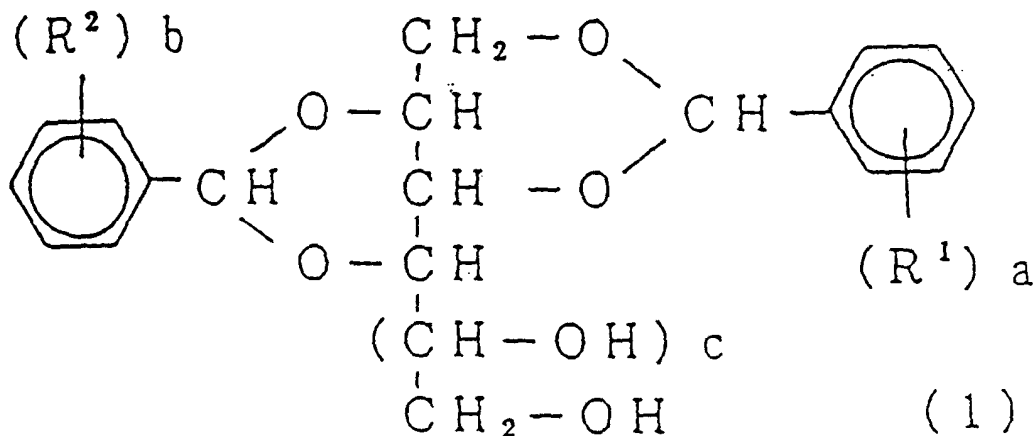
[54] 发明名称 二缩醛组合物,制备该组合物的方法,含有所说组合物的聚烯烃成核剂,聚烯烃树脂组合物和模塑制品

[57] 摘要

本发明提供了一种颗粒或粉末状的二缩醛组合物;制备该组合物的方法;含有该组合物的聚烯烃树脂成核剂;含有成核剂和聚烯烃树脂的树脂组合物和聚烯烃树脂的模塑制品;所述的二缩醛组合物含有(a)至少一种二缩醛如 1,3:2,4-O-二亚苄基-D-山梨糖醇或其母核被取代的衍生物,和(b)至少一种粘合剂,选自中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸的部分盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐、磷酸酯、亚磷酸酯和中性或弱酸性一元有机酸的铝盐组成的组;该粘合剂被均匀地分散于颗粒或粉末状的二缩醛组合物的颗粒的表面和内部。

1. 一种颗粒或粉末状二缩醛组合物, 包含:

(a) 至少一种如式(1)所示的二缩醛



其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同, 各自代表氢原子、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基或卤原子; a 和 b 各自代表 1-5 的整数; c 代表 0 或 1; 当 a 是 2 时, 该两个 R^1 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 当 b 是 2 时, 该两个 R^2 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 和

(b)至少一种粘合剂，该粘合剂选自：由中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸的部分盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐、磷酸酯、亚磷酸酯和中性或弱酸性一元有机酸的铝盐组成的组；该粘合剂被均匀地分散于颗粒或粉末状的二缩醛组合物的颗粒中。

2. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中粘合剂被均匀地分散于构成颗粒或粉末状二缩醛组合物的纤维状二缩醛晶体中。

3. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中粘合

剂选自：一元羧酸、多元羧酸、多元羧酸的部分盐、选自 C_1-C_{30} 脂族一元醇和 C_2-C_{30} 脂族多元醇所组成的组中的至少一个成员的磷酸酯、选自 C_1-C_{30} 脂族一元醇和 C_2-C_{30} 脂族多元醇所组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯、选自 C_6-C_{30} 芳族一元醇和 C_6-C_{30} 芳族多元醇所组成的组中的至少一个成员的磷酸酯、选自 C_6-C_{30} 芳族一元醇和 C_6-C_{30} 芳族多元醇所组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯、牛磺酸、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐和一、二、三(C_6-C_{30} 脂肪酸)铝盐，在这些化合物的分子中可有至少一个选自下组的化学键或官能团：醚键、酯键、硫醚键、酰胺键、卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基。

10

4. 据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中当所述组合物中含有均匀地分散到 90 重量份式(1)所示的二缩醛中的 10 重量份的粘合剂时，所述粘合剂使所述二缩醛的熔点降低 7°C 或更多，所述粘合剂选自：一元羧酸、多元羧酸、多元羧酸的部分盐、选自 C_1-C_{30} 脂族一元醇和 C_2-C_{30} 脂族多元醇所组成的组中的至少一个成员的磷酸酯、选自 C_1-C_{30} 脂族一元醇和 C_2-C_{30} 脂族多元醇所组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯、选自 C_6-C_{30} 芳族一元醇和 C_6-C_{30} 芳族多元醇所组成的组中的至少一个成员的磷酸酯、选自 C_6-C_{30} 芳族一元醇和 C_6-C_{30} 芳族多元醇所组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯、牛磺酸、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐和一、二、三(C_6-C_{30} 脂肪酸)铝盐，在这些化合物的分子中可有至少一个选自下组的化学键或官能团：醚键、酯键、硫醚键、酰胺键、卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基。

20

5. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自由一元羧酸、多元羧酸、多元羧酸的部分盐、磺酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐和一、二、三(C_6-C_{30} 脂肪酸)铝盐所组成的组中的至少一个成员，在这些化合物的分子中可有至少一个选自下组的化学键或官能团：醚键、酯键、硫醚键、酰胺键、卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基。

30

6. 根据权利要求1所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中所述粘合剂是酸值为 60-1200 mg KOH/g 的一元羧酸或多元羧酸, 在这些化合物的分子中可有至少一个选自下组的化学键或官能团: 醚键、酯键、硫醚键、酰胺键、卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基。

5

7. 根据权利要求1所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中所述粘合剂是选自下组的至少一个成员: 具有 80 个或更少碳原子的脂族一元羧酸、具有 80 个或更少碳原子的脂族多元羧酸及其部分(C₁-C₂₂) 烷基酯、具有 80 个或更少碳原子的芳族一元羧酸、具有 80 个或更少碳原子的芳族多元羧酸及其部分(C₁-C₂₂) 烷基酯、具有 80 个或更少碳原子的含卤原子的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含氨基的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含酰胺键的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含羟基的羧酸、树脂酸、具有 80 个或更少碳原子的含羰基的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含醚键的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含酯键的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含酰胺键和氨基的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含酰胺键和羟基的羧酸、具有 80 个或更少碳原子的含杂环基的羧酸和具有 80 个或更少碳原子的含硫醚键的羧酸。

10

15

8. 根据权利要求1所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中所述粘合剂是选自下组的至少一个成员: C₃-C₃₅ 脂族一元羧酸、C₄-C₃₀ 脂族多元羧酸及其部分(C₁-C₂₂) 烷基酯、C₇-C₃₅ 芳族一元羧酸、C₈-C₃₀ 芳族多元羧酸及其部分(C₁-C₂₂) 烷基酯、含卤原子的 C₄-C₃₅ 羧酸、含氨基的 C₄-C₃₅ 羧酸、含羟基的 C₄-C₃₅ 羧酸、树脂酸、含羰基的 C₄-C₃₅ 羧酸、含醚键的 C₄-C₃₅ 羧酸、含酯键的 C₄-C₃₅ 羧酸、含酰胺键和氨基的 C₄-C₃₅ 羧酸、含酰胺键和羟基的 C₄-C₃₅ 羧酸、含杂环基的 C₄-C₃₅ 羧酸和含硫醚键的 C₄-C₃₅ 羧酸。

20

25

9. 根据权利要求1所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中所述粘合剂是选自下组的至少一个成员:

30

(a) 带有 8-30 个碳原子的脂族一元羧酸;

- (b) 带有 3-18 个碳原子的脂族二元羧酸、带有 6-30 个碳原子的脂族三元羧酸和带有 8-30 个碳原子的脂族四元羧酸；
- (c) 带有 7-15 个碳原子的芳族一元羧酸；
- (d) 带有 8-20 个碳原子的芳族二、三和四元羧酸；
- 5 (e) 带有 3-20 个碳原子的含有 1-3 个卤原子的羧酸；
- (f) 带有 5-12 个碳原子并含有 1-3 个氨基的一和二元羧酸；
- (g) 一、二和三(C₆-C₃₀ 脂肪酸)铝盐；
- (h) 带有 4-24 个碳原子并含有 1-5 个羟基的一、二、三和四元羧酸；
- 10 (i) 树脂酸；
- (j) 带有 4-18 个碳原子并含有 1-3 个羰基的一和二元羧酸；
- (k) 带有 8-15 个碳原子并含有 1-2 个醚键的一和二元羧酸；
- (l) 带有 5-26 个碳原子并含有 1-2 个酯键的一和二元羧酸；
- (m) (m-1)碱金属、铵和碱土金属的 C₆-C₃₀ 链烷磺酸盐、C₆-C₃₀ 链烯磺酸盐、(C₁-C₂₂ 烷基)苯磺酸盐和(C₁-C₁₄ 烷基)萘磺酸盐；和(m-2) C₆-C₃₀ 饱和或不饱和脂族醇的硫酸酯盐、加合有 1-10 摩尔环氧乙烷的 C₆-C₃₀ 饱和或不饱和脂族醇的硫酸酯盐、磺基琥珀酸二酯盐、α-磺基脂肪酸盐和 α-磺基脂肪酸酯盐。
- 15
- 20 10. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自下组的至少一个成员：
- (a') 月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、异硬脂酸、二十酸、二十二烷酸、二十二碳六烯酸、二十九酸、二苯乙醇酸、山梨酸、油酸、亚油酸和亚麻酸；
- 25 (b') 琥珀酸、戊二酸、丙二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、亚甲基丁二酸、丙三酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、柠嗪酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4,4'-二环己烷二羧酸和环己烷四羧酸；
- (c') 苯甲酸、对甲基苯甲酸、对乙基苯甲酸、对丙基苯甲酸、枯茗酸、对叔丁基苯甲酸、对异丁基苯甲酸、对苯基苯甲酸和 3,5-二甲
- 30

基苯甲酸、1-萘酸、2-萘酸、四氢化萘一元羧酸；

(d') 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、联苯甲酸、联苯二羧酸、联苯四羧酸、萘二羧酸、二苯砜四羧酸、二苯醚四羧酸、二苯甲烷四羧酸、二苯丙烷四羧酸、和 4,4'-二(1,2,4-苯三酸)乙二醇酯；

(e') 氯丙酸、溴丙酸、邻氯苯甲酸、间氯苯甲酸、对氯苯甲酸、4-氯-3-硝基苯甲酸；

(f') L-谷氨酰胺；

(g') 一或二壬酸铝、一或二月桂酸铝、一或二肉豆蔻酸铝、一或二硬脂酸铝、一或二油酸铝；

(h') 酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸、 α, β -二羟基六氢化邻苯二甲酸；

(i') 脱氢枞酸、枞酸、二氢枞酸、新枞酸、四氢枞酸；

(j') 乙酰丙酸、丙酮酸和邻苯甲酰基苯甲酸；

(k') 4-甲氧基环己烷羧酸、4-乙氧基环己烷羧酸、对甲氧基苯甲酸、对乙氧基苯甲酸、对苯氧基苯甲酸；

(l') 乙酰柠檬酸、硬脂酰柠檬酸、乙酰蓖麻油酸、硬脂酰乳酸、柠檬酸单十八烷醇酯、己二酸单-(2-乙基)己酯、己二酸单辛酯；和

(m') C_{18} 链烷或链烯磺酸的钠盐和钾盐、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基醚磺酸酯钠(即，加合有 1 摩尔环氧乙烷的十二烷醇磺酸酯钠)、磺基琥珀酸二辛酯钠盐和 α -磺基硬脂酸甲酯钠。

11. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是(h)具有 1-5 个羟基的 C_4 - C_{24} 的一、二、三和四羧酸中的至少一个成员。

12. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草

酸、水杨酸、 α, β -二羟基六氢化邻苯二甲酸中的至少一个成员。

13. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自下组的至少一个成员：

5 (h-a) 酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸和 α, β -二羟基六氢化邻苯二甲酸；和

(m) (m-1) 碱金属、铵和碱土金属的 C_6 - C_{30} 链烷磺酸盐、 C_6 - C_{30} 链烯磺酸盐、(C_1 - C_{22} 烷基)苯磺酸盐和(C_1 - C_{14} 烷基)萘磺酸盐；和(m-2) C_6 - C_{30} 饱和和不饱和脂族醇的硫酸酯盐、加合有 1-10 摩尔环氧乙烷的 C_6 - C_{30} 饱和和不饱和脂族醇的硫酸酯盐、磺基琥珀酸二酯盐、 α -磺基脂肪酸盐和 α -磺基脂肪酸酯盐。

10

14. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中相对于每 100 重量份的如式(1)所示的二缩醛，粘合剂的含量为 0.01-100 重量份。

15

15. 根据权利要求 9 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中相对于每 100 重量份的如式(1)所示的二缩醛，粘合剂的含量为 0.01-8 重量份。

20

16. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其平均粒径为 3-2000 微米。

17. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其中的颗粒为截面直径为 0.2-5 毫米而长度为 0.2-15 毫米的圆柱体形；或者为直径为 0.2-5 毫米的粒或圆片。

25

18. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物，其堆积密度为 0.2-1.1 g/cm³。

30

19. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 该二缩醛组合物熔点比其所含有的如式(1)所示的二缩醛的熔点低至少 20 °C。

5 20. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 该二缩醛组合物熔点比其所含有的如式(1)所示的二缩醛的熔点低至少 40 °C。

21. 根据权利要求 1 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 还含有
10 选自抗静电剂、稳定剂和润滑剂所组成的组中的至少一个成员。

22. 根据权利要求 21 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中抗静电剂为选自下组的至少一个成员: 甘油的一、二和三(C₈-C₂₂)脂肪酸酯、N,N-二(2-羟基乙基)(C₈-C₂₂)烷基胺、聚氧乙烯(4-50 摩尔)烷基
15 (C₁₂-C₂₂)醚、聚氧乙烯(4-50 摩尔)烷基(C₇-C₂₂)苯基醚和(C₈-C₂₂)脂肪酸季戊四醇酯。

23. 根据权利要求 21 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中稳定剂为选自下组的至少一个成员: 硬脂酸钙、硬脂酸锂、硬脂酸钾、
20 硬脂酸钠、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)、3,3'-硫代二丙酸二(十八烷醇酯)。

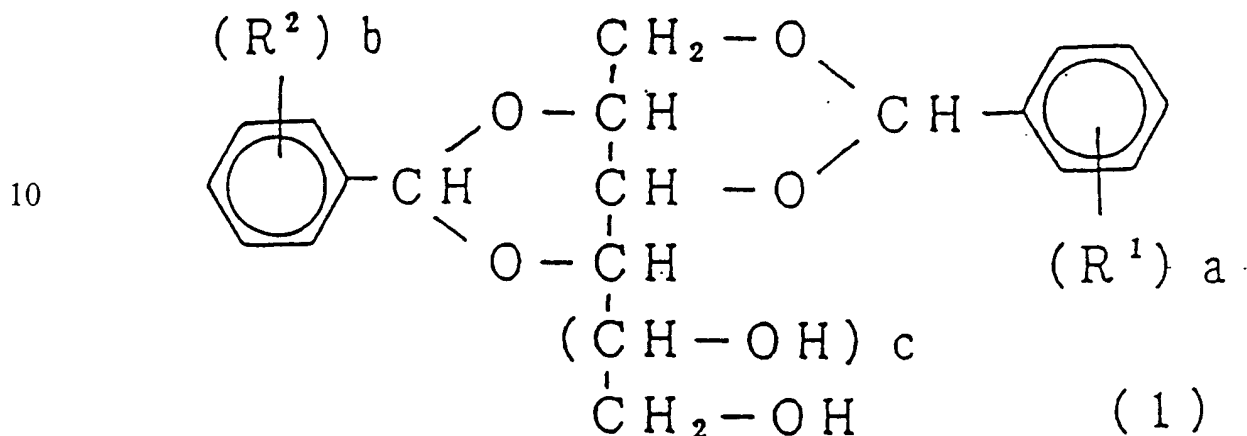
24. 根据权利要求 21 所述的颗粒或粉末状二缩醛组合物, 其中的
25 润滑剂为至少一种硬化油。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项所述的组合物, 其中的颗粒或粉末状二缩醛组合物除含有由式(1)所示的 1,3:2,4-二缩醛外, 还含有选自一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体所组成的组中的至少一种化合物, 所述一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体是五元醇或六元醇与被任意取代的
30 苯甲醛进行缩合反应时形成的副产物, 基于缩醛的总量(由式(1)所示的

1,3:2,4-二缩醛、一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体的总量), 一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体的总含量为 0.05-10% (重量)。

26. 制备颗粒或粉末状二缩醛组合物的方法, 所述组合物含有

(I) 至少一种如式(1)所示的二缩醛



15

其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同, 各自代表氢原子、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基或卤原子; a 和 b 各自代表 1-5 的整数; c 代表 0 或 1; 当 a 是 2 时, 该两个 R^1 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 当 b 是 2 时, 该两个 R^2 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 和

20

(II) 至少一种粘合剂, 该粘合剂选自由中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸的部分盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐、磷酸酯、亚磷酸酯和中性或弱酸性一元有机酸的铝盐组成的组; 该粘合剂被均匀地分散于颗粒或粉末状的二缩醛组合物的颗粒中;

25

该方法包括如下步骤:

(i) 在溶剂中制备含有如式 (1) 所示二缩醛的浆状物, 其中所述的二缩醛被所用溶剂溶胀,

(ii) 将所得浆状物与粘合剂进行均匀地混合,

30

(iii) (a) 从所得均匀混合物中除去溶剂以得到干燥的产物, 或

(b)在将溶剂从所得均匀混合物中除去的同时将所得均匀混合物粒化，或

(c)对步骤(a)制得的干燥产物或步骤(b)制得的粒状产物进行筛分或将之粉碎，或

5 (d)对步骤(c)制得的经粉碎的产物进行筛分或粒化。

27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中含有已溶胀二缩醛的浆状物是通过用能溶胀二缩醛粉末的有机溶剂溶胀所述二缩醛粉末而制得的。

10

28. 根据权利要求 26 所述的方法，其中的有机溶剂为极性有机溶剂，或芳香烃类溶剂，或(a)选自极性有机溶剂和芳香烃类溶剂组成的组中的至少一种溶剂和(b)选自脂族链烃类和脂环族烃类组成的组中的至少一种溶剂的混合溶剂；所述极性溶剂为选自由 C₁-C₁₈ 脂族醇、
15 C₆-C₁₈ 脂环族醇、糠醇、环醚、酮、带有 3-6 个碳原子的脂族胺、乙腈、乙二醇醚、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜和 N-甲基吡咯烷酮所组成的组中的至少一个成员。

29. 根据权利要求 26 所述的方法，其中含有已溶胀的如式(1)所示
20 二缩醛的浆状物是将相应山梨糖醇或木糖醇与取代的或未取代的苯甲醛在有机溶剂中进行缩合反应而得的反应混合物，或是将所述反应混合物中和或用水洗涤所述反应混合物后而得的混合物。

30. 根据权利要求 26 所述的方法，其中含有已溶胀的如式(1)所示
25 二缩醛的浆状物是将相应山梨糖醇或木糖醇与取代的或未取代的苯甲醛在水中在酸催化剂存在下进行缩合反应而得的反应混合物，或是将所述反应混合物中和或用水洗涤所述反应混合物后而得的含水浆状物。

30 31. 一种聚烯烃树脂成核剂，含有如权利要求 1 所述的颗粒或粉

末状二缩醛组合物。

5 32. 根据权利要求 31 所述的聚烯烃树脂成核剂，其中的二缩醛组合物还含有选自抗静电剂、稳定剂和润滑剂所组成的组中的至少一个成员。

10 33. 一种粉状的聚烯烃树脂组合物，可通过将(i)粉末状或片状的聚烯烃树脂和根据权利要求 31 或 32 所述的粉末或颗粒状成核剂共混而制得，或将(ii)粉末状或片状的聚烯烃树脂、根据权利要求 31 或 32 所述的粉末或颗粒状成核剂和用于聚烯烃树脂的至少一种添加剂共混而制得。

15 34. 一种聚烯烃树脂组合物，可如下制得：通过将权利要求 33 所述的聚烯烃树脂组合物进一步加热熔融并捏合；挤压该捏合的组合物；冷却所挤出的条带；和将所得的条带切割成颗粒。

20 35. 制备聚烯烃树脂组合物的方法，包括将(i)粉末或片状聚烯烃树脂和根据权利要求 31 或 32 所述的成核剂共混，或将(ii)粉末状或片状的聚烯烃树脂、根据权利要求 31 或 32 所述的成核剂粉末和至少一种用于聚烯烃树脂的添加剂共混；将所得的粉末状组合物在不低于该二缩醛组合物的熔点的温度下加热熔融并捏合；挤压该组合物；冷却所挤出的条带；和切割所得的条带。

25 36. 生产聚烯烃模塑制品的方法，该方法包括如下步骤：
通过注射模塑、注射-吹模模塑、吹模模塑或挤压模塑将根据权利要求 33 或 34 所述的聚烯烃树脂组合物进行模塑，或将经所述挤压模塑制得的薄片进行空压成型，所制得的模塑制品含有最少量的未分散的成核剂。

30 37. 一种聚烯烃模塑制品，该模塑制品可如下获得：

通过注射模塑、注射-吹模模塑、吹模模塑或挤压模塑将根据权利要求 33 或 34 所述的聚烯烃树脂组合物进行模塑，或将经所述挤压模塑制得的薄片进行空压成型。

5 38. 权利要求 1 所述的二缩醛组合物，其特征在于该组合物平均粒径为 3-500 微米。

10 39. 根据权利要求 38 所述的组合物，其中的粘合剂为选自下组的至少一个成员：酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸、原儿茶酸、香豆酸和五倍子酸。

二缩醛组合物，制备该组合物的方法，含有所说组合物的聚烯烃成核剂，聚烯烃树脂组合物和模塑制品

5

技术领域

本发明涉及二缩醛组合物。更具体地说，本发明涉及二缩醛组合物和一种制备所说组合物的方法，该组合物是一种粉末或粒状产物并且含有粉末二缩醛和含有至少一种有机酸的粘合剂以及作为熔点降低剂的衍生物，所述粘合剂均匀地分散在该二缩醛颗粒中。

10

本发明也涉及含有所说粉末二缩醛组合物或所说粉末二缩醛组合物的粒状产物的聚烯烃树脂成核剂；由所说成核剂和聚烯烃树脂制成的聚烯烃树脂组合物和模塑制品；和所说聚烯烃树脂组合物的模塑方法。

15

技术背景

二缩醛例如二亚苄基山梨糖醇和环取代的二亚苄基山梨糖醇被广泛地用作聚烯烃树脂的成核剂，各种流体的胶凝剂等。作为这些试剂使用的二缩醛需以分子水平溶解或分散到熔融的聚烯烃树脂或流体中。

20

然而，由于二缩醛粉末颗粒具有强烈的自我结块性质和高熔点，不容易对它们进行工业目的的均匀的溶解或分散。因此，必须进行测量以改善二缩醛的溶解性和分散性。

25

已知的改善二缩醛的溶解性和分散性的方法包括在温度等于或高于其熔点或熔融温度下处理二缩醛。但是，二缩醛在高温下长时间处理时，会发生热分解或引起变色而无法充分显示其性质。因此，该方法存在由二缩醛的功能带来的问题，并在节能方面没有优势。

30

日本特开第 145431/1994 号公开了包括将二缩醛制成超细的粉末以

改善其溶解性和分散性的方法。然而，该超细的固体二缩醛粉末破坏了工作环境，因为其产生的粉尘可能发生爆炸或被吸入人体而影响健康。另外，该超细的固体二缩醛粉末在储存过程中易于重新结块，并且其可操作性例如流动性和可输送性(易于通过管道输送)较差，因此，该技术造成了工业上严重的问题。加之该公开技术趋于获得几乎单分散的颗粒大小分布，因此，需要昂贵的特殊的碾磨设备。

进一步已知的方法是采用有机羧酸与二缩醛的结合来增加二缩醛与聚烯烃树脂的混溶性(日本特开第 122150/1976 号，日本特公第 413/1989 号专利出版物，和日本特开第 101131/1985 号)。

日本特开第 122150/1976 号所公开的方法包括直接地将二亚苄基山梨糖醇和有机羧酸分别加入到聚烯烃树脂中以提高二亚苄基山梨糖醇与树脂的混溶性。但是，该方法不能降低二亚苄基山梨糖醇的高熔点，因此不能充分解决由于二亚苄基山梨糖醇在树脂中不完全溶解所产生的白色硬点问题。

按照日本特公第 413/1989 号专利出版物和日本特开第 101131/1985 号的方法，将二亚苄基山梨糖醇颗粒的表面先用一种高级脂肪酸或对苯二酸包裹，然后将该被包裹的颗粒加入到聚烯烃树脂中。该被包裹的二亚苄基山梨糖醇颗粒比未被包裹的二亚苄基山梨糖醇颗粒具有更高的与熔融聚烯烃树脂的混溶性。但是这些方法也不令人满意，因为它们仍然无法解决不溶物质造成的白色硬点问题。因此，这些方法不能充分地改善树脂的透明度，同时该受损的外观也降低了该产品的商业价值。当仅采用有机酸对二缩醛颗粒表面进行高级脂肪酸包裹时，同样的问题也会发生。

另外，也有人公开了一种改善聚烯烃树脂的模塑性的澄清成核剂(日本特开第 245843/1996 号)，该成核剂可使模塑在低于常规的模塑温度下进行(下文称之为低温模塑)，该成核剂是由脂族羧酸酰胺和/或芳香

羧酸酰胺与二亚苄基山梨糖醇或表面被包裹的二亚苄基山梨糖醇颗粒与脂族羧酸酰胺和/或芳香羧酸酰胺混合制成。然而，当除去溶剂后，所述混合过程形成了一种坚硬的凝胶，很难用于工业目的。所说的包裹过程虽然使用了大量的包裹剂例如，脂族羧酸酰胺和/或芳香羧酸酰胺，但并没有有效地降低熔点。加之所说的酰胺化合物易于从聚烯烃树脂模塑制品中流失，并且当包裹剂的用量大时，由通过所说的包裹剂包裹的二缩醛与聚烯烃树脂制备获得的聚烯烃树脂模塑制品具有例如热熔接强度低的问题。因此，所说的方法仍有待改善。

10 本发明的公开

本发明的一个目的是提供一种方法，该方法可用于有效地改善二缩醛在各种熔融的树脂或各种流体中的溶解性和分散性，同时提高二缩醛的流动性和输送性(由于粉末颗粒间的摩擦力低而易于通过管道输送)，抑制二缩醛粉尘的产生和二缩醛对管壁、储藏斗或其它设备的粘附。

15

本发明的另一个目的是提供一种组合物，该组合物在低温模塑下具有使聚烯烃树脂成核的特性。

20

为了达到上述目的，本发明者进行了深入的研究并发现了当一种特殊的化合物均匀地分散于用溶剂溶胀的二缩醛中，并且将该均匀分散体干燥和粒化或制成粉末时，可获得下列优点：

(1) 二缩醛的熔点有效地和极大地降低；

(2) 通过将特殊化合物均匀地分散于二缩醛粉末中而制成的二缩醛组合物在熔融的树脂和各种流体中的溶解性、分散性和溶解速率得到改善，而这些改善与该组合物的形状无关。

25

(3) 所说的特殊化合物的粘合剂效果(促进颗粒的凝集或结块的效果)使得将二缩醛组合物的堆积密度调节到为 0.2g/cm^3 或更高范围内的期望值成为可能，这样就改善了二缩醛粉末的流动性和输送性，抑制了二缩醛粉尘的产生和二缩醛与设备壁例如管道和储藏斗的粘附。

30

(4) 当该二缩醛组合物被用于形成聚烯烃树脂丸时, 就会很容易表现出其固有的成核性, 由于成核剂的升华作用而不会将挤出模或模塑制品的污染。

5 一般地说, 当二缩醛组合物的密度明显增加时, 粉末的流动性得到改善但溶解速率降低。相反地, 当二缩醛组合物的密度明显降低时, 粉末的溶解速率增加但流动性降低。本发明者在有效地降低二缩醛组合物熔点方面取得了成功, 这是由于二缩醛组合物的密度明显增加而改善了粉末流动性, 同时改善了溶解速率。

10

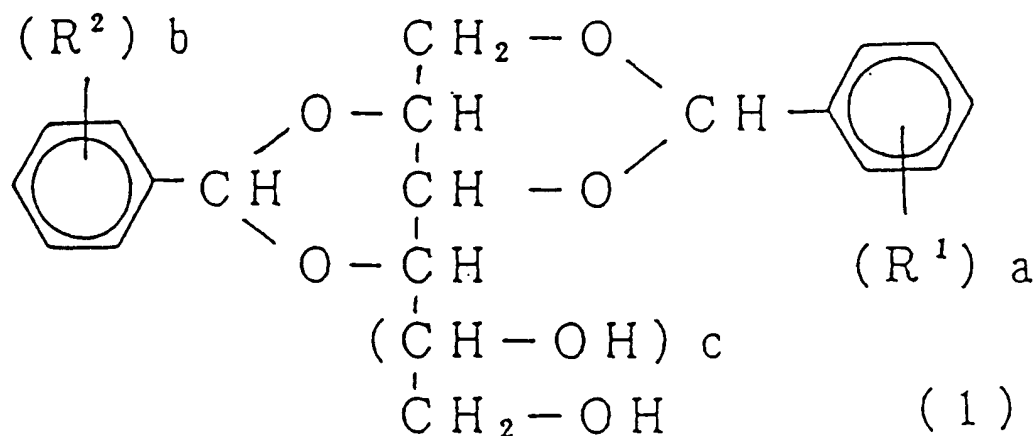
本发明是基于这些新的发现而完成的。

本发明提供了一种颗粒或粉末状的二缩醛组合物, 该组合物含有:

(a) 至少一种式(1)所示的二缩醛

15

20



25

其中 R^1 和 R^2 是可以相同或不同的, 其各自代表氢原子、带有 1-4 个碳原子的烷基、带有 1-4 个碳原子的烷氧基、带有 1-4 个碳原子的烷氧羰基或卤原子; a 和 b 各自代表 1-5 的整数; c 代表 0 或 1; 当 a 是 2 时, 该两个 R^1 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 当 b 是 2 时, 该两个 R^2 基团可与其所连接的苯环一起形成 1,2,3,4-四氢化萘环; 和

30

5 (b) 一种粘合剂, 该粘合剂含有选自中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸的部分盐、强酸性有机酸盐(特别是硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐)、磷酸酯、亚磷酸酯和中性或弱酸性一元有机酸铝盐中的至少一个成员; 该粘合剂均匀地分散于颗粒或粉末状的二缩醛组合物的颗粒中。

10 上述的有机酸的分子中可以具有一个或多个非碳碳键(例如醚键、酯键、硫醚键和酰胺键等)和/或一个或多个官能团(例如卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基等)。另外, 在二元或多元中性或弱酸性有机酸中(例如, 分子中带有二元或多元酸根的有机酸), 该酸根部分可与碱金属(例如锂、钾和钠等)、碱土金属(如钙等)、胺(例如三(C₁-C₄ 烷基)胺如三乙胺和三甲胺等)以及铵离子等形成盐。强酸性有机酸通常以盐的形式使用(例如以中性、弱酸性或弱碱性盐的形式)。铝盐是一、二或三分子的一元有机酸与一原子的铝所形成的盐。

15

本发明的二缩醛组合物通常是粉末或颗粒状的。优选的是平均粒径为 3-2000 微米的粉末或是颗粒状产物或圆柱体形的模塑产物等。

20 本发明是基于出人意料的发现而完成的, 即二缩醛组合物的熔点(1)在该组合物的制备过程中随着二缩醛溶胀程度的增加而降低, (2)与仅表面被包裹的二缩醛的熔点相比极大地降低, 以及(3)当使用特殊物质时而显著地降低。溶胀程度取决于与下文详细描述溶剂加热混合的程度。具体地说, 正如下文所描述的那样通过与极性有机溶剂的加热混合来提高溶胀程度。

25

本发明的二缩醛组合物正如下文所描述的那样通过将上述的粘合剂与用溶剂(如醇和水)充分溶胀的二缩醛进行均匀地混合, 并且在干燥该溶胀的组合物的同时将所得的溶胀的二缩醛组合物制成粉末或在干燥它的同时将其制成颗粒。

30

固体二缩醛是由数目众多的纤维状的二缩醛结晶聚集构成的。在二缩醛用溶剂如水或有机溶剂溶胀中，该溶剂渗透到聚集成固体的数目众多的纤维状的二缩醛结晶的间隙中，使得纤维状的结晶的缠结松动，聚集程度变低以至体积明显增加。当溶胀的二缩醛与粘合剂进行均匀混合时，粘合剂渗透到纤维状的结晶的间隙中并且通过分子排序形成均匀的分散。

接着，将所说的均匀分散的产物，进行干燥使其颗粒化，或在干燥后进行粉碎，或颗粒化所得的粉碎产物，或粉碎该颗粒产物将其制成粉末或颗粒，因此制得所其中粘合剂均匀地分布于纤维状的二缩醛结晶中的组合物(下文简称为“二缩醛组合物”)。

结果，本发明的颗粒或粉末状的二缩醛组合物包含的粘合剂均匀地分布于二缩醛颗粒的表面和内部。也就是说，粘合剂均匀地分散于纤维状的二缩醛结晶构成的二缩醛颗粒之中。

如前所说，在粘合剂的浓度分布和熔点降低的程度方面，本发明的二缩醛组合物与日本特开第 245843/1996 号所公开的没有将二缩醛颗粒用溶剂溶胀而仅通过简单地将二缩醛与羧酸酰胺混合，或用羧酸酰胺将二缩醛颗粒的表面进行包裹而制成的二缩醛有着根本的不同。

本发明也提供了一种制备所说的二缩醛组合物的方法。

本发明进一步提供了一种含有所说的二缩醛组合物的聚烯烃树脂成核剂。

本发明也提供了由所说的成核剂和聚烯烃树脂制成的聚烯烃树脂组合物或丸，以及通过模塑该聚烯烃树脂组合物所获得的模塑制品。

还有，本发明提供了一种模塑该聚烯烃树脂组合物的方法。

按照本发明的一个实施例,所提供的粉末状的均匀分散的二缩醛组合物(即,在组合物中粘合剂均匀地分散于二缩醛中)包含(a)至少一种式(1)所示的二缩醛,其中 R^1 和 R^2 是可以相同或不同的,其各自代表氢原子、带有 1-4 个碳原子的烷基、带有 1-4 个碳原子的烷氧基、带有 1-4 个碳原子的烷氧羰基或卤原子; a 和 b 各自代表 1-5 的整数; c 代表 0 或 1, 以及(b)含有至少一种作为基本成分的有机酸的粘合剂,该二缩醛组合物所具有的平均粒径为 3-500 μm 。

在上述的实施方案中,所述的有机酸优选是在将 10 重量份的有机酸均匀地分散到 90 重量份的二缩醛中时,可降低二缩醛的熔点 7°C 或更多的那些化合物。

在上述的实施方案中,所述的组合物的堆积密度优选的是 0.2-0.9 g/cm^3 。 优选的有机酸的酸值为 60-1200 mgKOH/g 。

按照上述的实施方案,也提供了一种含有所说的二缩醛组合物的聚烯烃的成核剂。

本发明将在下面进行详细描述。

二缩醛

上述式(1)中的 R^1 和 R^2 是带有 1-4 个碳原子的烷基,包括甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基等;带有 1-4 个碳原子的烷氧基,包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基等;带有 1-4 个碳原子的烷氧羰基,包括甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、异丙氧羰基;以及卤原子,包括氟、氯和溴。

a 和 b 各自代表 1-5 的整数,优选的是 1、2 或 3。c 优选的是 1。由 R^1 和 R^2 代表的取代基的位置不受限制并且可以是,例如当 a 和 b 各

自代表 1 时的邻、间或对位，并且可以是例如当 a 和 b 各自代表 2 时的 2,4-、3,4-或 3,5-位，或当 a 和 b 各自代表 3 时，可以是 2,4,5-或 3,4,5-位。

- 5 所有由式(1)所示的二缩醛都是已知的或可通过已知的方法制备得到的，例如，在日本特公第 43748/1973 号专利出版物和日本特开第 5165/1978、185287/1982 和 231488/1990 号所描述的方法。

下面是由式(1)所示的二缩醛的典型例子：

- 10 1,3: 2,4-O-二亚苄基-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(间甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(间乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(间异丙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(间正丙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
15 1,3: 2,4-二-O-(间正丁基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(对甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(对乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(对异丙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(对正丙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
20 1,3: 2,4-二-O-(对正丁基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,3-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,5-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
25 1,3: 2,4-二-O-(3,5-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,3-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,4-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(2,5-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
1,3: 2,4-二-O-(3,4-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，
30 1,3: 2,4-二-O-(3,5-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，

- 1,3: 2,4-二-O-(2,4,5-三甲基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(3,4,5-三甲基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(2,4,5-三乙基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(3,4,5-三乙基亚苄基)-D-山梨糖醇,
5 1,3: 2,4-二-O-(对甲氧羰基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(对乙氧羰基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(对异丙氧羰基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(邻正丙氧羰基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(邻正丁基亚苄基)-D-山梨糖醇,
10 1,3: 2,4-二-O-(邻氯亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-(对氯亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-[(5,6,7,8-四氢-1-萘基)-1-亚甲基]-D-山梨糖醇,
1,3: 2,4-二-O-[(5,6,7,8-四氢-2-萘基)-1-亚甲基]-D-山梨糖醇,
1,3-O-亚苄基-2,4-O-对甲基亚苄基-D-山梨糖醇,
15 1,3-O-对甲基亚苄基-2,4-O-亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-亚苄基-2,4-O-对乙基亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-对乙基亚苄基-2,4-O-亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-亚苄基-2,4-O-对氯亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-对氯亚苄基-2,4-O-亚苄基-D-山梨糖醇,
20 1,3-O-亚苄基-2,4-O-(2,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3-O-(2,4-二甲基亚苄基)-2,4-O-亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-亚苄基-2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇,
1,3-O-(3,4-二甲基亚苄基)-2,4-O-亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-对甲基亚苄基-2,4-O-对乙基亚苄基-D-山梨糖醇,
25 1,3-对乙基亚苄基-2,4-对甲基亚苄基-D-山梨糖醇,
1,3-O-对甲基亚苄基-2,4-O-对氯亚苄基-D-山梨糖醇, 和
1,3-O-对氯亚苄基-2,4-O-对甲基亚苄基-D-山梨糖醇。

这些二缩醛可以单独使用或至少两种结合使用。

二缩醛的结晶形式在本发明所能达到的预期效果范围内不受限制，并且可以是六方形的、单斜晶的、立方体的或其它形状。这些结晶是已知的或可用已知方法制备的。

5 用于本发明的原料二缩醛可以是 100%纯净的由式(1)所示的 1,3: 2,4-化合物，也可以是含有少量杂质的上述化合物。一般来说，原料二缩醛可以是式(1)所示的 1,3: 2,4-化合物的纯度至少为 90wt%，优选的是至少为 95wt%，特别优选的是至少为 97wt%的物质。

10 通过五元醇或六元醇例如 D-山梨糖醇和带有任意取代基的芳香醛 (具体地说是带有任意取代基的苯甲醛)作为合成由式(1)所示的二缩醛的起始原料进行反应所形成的二缩醛化合物包括由式(1)所示的 1,3: 2,4-二缩醛和其它缩醛类化合物(副产物)，例如一缩醛如 1,2-化合物、3,4-化合物、2,4-化合物和 1,3-化合物等，三缩醛如 1,3: 2,4: 5,6-化合物和
15 1,2: 3,4: 5,6-化合物等。本发明的二缩醛组合物除含有由式(1)所示的二缩醛外，还可以含有至少一种选自一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体所组成的组中的化合物作为杂质，并且在这种情况下，基于缩醛的总量(由式(1)所示的 1,3: 2,4-二缩醛、一缩醛、三缩醛和二缩醛异构体)所存在的这种杂质的总量不超过 10wt%，特别是 0.05-10wt%，优选为 0.1-
20 5wt%，更优选为 0.1-3wt%或更低时，不会引起任何特殊的问题，而更有益于本发明的二缩醛组合物的熔点的降低。然而，当所说的杂质的量超过了 10wt%时，就会破坏成核特性。

粘合剂

25 按照本发明，粘合剂的例子包括中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸、中性或弱酸性多元有机酸的部分盐，还包括强酸性有机酸的盐例如硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐，还可包括磷酸酯、亚磷酸酯和中性或弱酸性一元有机酸的铝盐。它们可以单独使用或至少两种结合使用。

30

按照本发明粘合剂在其通过下文所描述的方法均匀地分散在二缩醛中时，能有效地降低了二缩醛的熔点并且能增加二缩醛粉末的堆积密度。该两个效果极大地增加了二缩醛粉末在熔融的树脂或各种流体中的溶解性和分散性，同时改善了粉末、颗粒或模塑制品中二缩醛组合物的流动性和输送性，并抑制了粉尘产生和二缩醛粉末对管道壁、储料斗和其它设备的粘附作用。

如上所述，本发明的二缩醛组合物的熔点显著地低于构成该组合物的二缩醛。当将本发明的二缩醛组合物加入到聚烯烃树脂中进行模塑时，本发明的二缩醛组合物在二缩醛组合物的熔点附近的某一温度下溶解或分散到熔融的聚烯烃树脂中。如前所说，聚烯烃树脂丸可通过将本发明的组合物与熔融的聚烯烃树脂在树脂温度设置在接近该二缩醛组合物的熔点温度下进行混合，然后冷却和切割该混合物而制成。也就是说，挤压模塑可以在比常规的模塑温度低得多的温度下进行，而不必将成核剂制成超细的粉末。因为低的模塑温度阻止了成核剂的升华，使得本发明的组合物极易表现出成核性，同时提高了聚烯烃树脂丸的产出率。

出于同样的原因，含有粉末状的树脂、本发明的二缩醛组合物和树脂添加剂(如果需要的话)的粉末状树脂组合物可直接进行注射模塑和挤压模塑等，而不必将树脂组合物先制成聚烯烃树脂丸。在这种直接模塑中，本发明的组合物不仅能在低温下模塑而且能抑制对塑模的污染和模塑制品的污染例如由于二缩醛的升华而造成的薄片。

相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，粘合剂的用量为例如 0.01-100 重量份，优选的为 0.1-70 重量份，更优选的为 0.2-25 重量份。如果该用量低于 0.01 重量份时，很难获得降低熔点的效果和粘合剂的效果。另一方面，当该用量超过 100 重量份时，也不会给降低熔点的效果或粘合剂的效果带来特别的好处，并且当本发明的组合物被当作成核剂时，还可能有害于树脂的透明度。如下文所述，当羟基羧酸被用作粘合

剂时,即使是使用极少的量,与二缩醛本身的熔点相比,也会显著地降低该二缩醛的熔点。

5 对于上述的粘合剂来说,当本发明的二缩醛组合物按照本发明通过将 10 重量份的粘合剂均匀地分散到 90 重量份的式(1)所示的二缩醛中而制成时,所推荐的粘合剂是将二缩醛的熔点降低 7℃或更多,优选为 20℃或更多,更优选为 40℃或更多,最优选为 90℃或更多的那些粘合剂。还可推荐的粘合剂是其本身的熔点和/或软化点不高于粘合剂均匀地分散在其中的二缩醛的熔点的那些粘合剂。上述的粘合剂可单独使用也可
10 至少两种混合使用。

从降低熔点的角度来看,优选的是具有酸值约为 60-1200 mg KOH/g 的有机酸,特别是一元或多元羧酸;并且更优选的是具有酸值约为 80-1000 mg KOH/g 的有机酸,特别是一元或多元羧酸。具有酸值为
15 60 mg KOH/g 或更高的有机酸能更有效地降低熔点。但是,如果粘合剂的酸值超过了 1200 mg KOH/g 时,熔点降低的效果通常不会随着酸值的增高而增加。

用于本发明的优选的粘合剂包括中性或弱酸性一元的有机酸、中性
20 或弱酸性多元的羧酸、中性或弱酸性多元羧酸的部分盐,例如

- (1) 一元羧酸,
- (2) 多元羧酸,
- (3) 多元羧酸的部分盐等。

也可使用磷酸酯或亚磷酸酯,例如

25 (4) 选自由 C₁-C₃₀ 的脂族一元醇和 C₂-C₃₀ 的脂族多元醇组成的组中的至少一个成员的磷酸酯,

(5) 选自由 C₁-C₃₀ 的脂族一元醇和 C₂-C₃₀ 的脂族多元醇组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯,

30 (6) 选自由 C₆-C₃₀ 的芳香一元醇和 C₆-C₃₀ 的芳香多元醇组成的组中的至少一个成员的磷酸酯,

(7) 选自由 C_6-C_{30} 的芳香一元醇和 C_6-C_{30} 的芳香多元醇组成的组中的至少一个成员的亚磷酸酯,

(8) 进一步可使用的是中性或弱碱性或弱酸性的磺酸盐, 例如牛磺酸。

5

其它可利用的粘合剂包括强酸性有机酸的盐例如硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐, 特别是

(9) C_4-C_{30} 的链烷磺酸盐或 C_4-C_{30} 的链烯磺酸盐,

(10) (C_1-C_{30} 烷基)苯磺酸盐, 和

10

(11) (C_1-C_{30} 烷基)萘磺酸盐,

(12) C_4-C_{30} 的饱和脂族醇硫酸酯盐或含有 1-3 个不饱和键的 C_4-C_{30} 的不饱和脂族醇硫酸酯盐,

(13) 其中已加合有 1-10 摩尔的环氧乙烷的 C_4-C_{30} 的饱和脂族醇硫酸酯盐或其中已加合有 1-10 摩尔的环氧乙烷的含有 1-3 个不饱和键的 C_4-C_{30} 不饱和脂族醇硫酸酯盐,

15

(14) 磺基琥珀酸二酯盐, 其中该酯中的醇残基是 C_2-C_{16} 烷基、环己基或由 C_1-C_5 烷基取代的环己基,

(15) 磷酸酯盐, 其中该酯中的醇残基是 C_4-C_{30} 烷基或含有 1-3 个不饱和键的 C_4-C_{30} 的不饱和烃基; 或具有 4-12 个羟基的 C_5-C_{12} 多元醇的磷酸酯盐,

20

(16) C_6-C_{30} 的 α -磺基脂肪酸盐或 C_6-C_{30} 的 α -磺基脂肪酸的 C_1-C_{10} 烷基酯盐, 还可使用

(17) 一、二或三(C_6-C_{30} 脂肪酸)铝盐。

25

这些粘合剂可以单独使用或结合使用。如果有机酸中含有不对称碳原子, 它可以是 D-型异构体, L-型异构体或外消旋变体。

在这些粘合剂中, 优选的是中性或弱酸性一元有机酸、中性或弱酸性多元羧酸、中性或弱酸性多元羧酸的部分盐, 例如

30

(1) 一元羧酸,

- (2) 多元羧酸,
- (3) 多元羧酸的部分盐、硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐, 例如
- (9) C_4-C_{30} 的链烷磺酸盐或 C_4-C_{30} 的链烯磺酸盐,
- (10) (C_1-C_{30} 烷基)苯磺酸盐, 和
- 5 (11) (C_1-C_{30} 烷基)萘磺酸盐,
- (12) C_4-C_{30} 的饱和脂族醇硫酸酯盐或含有 1-3 个不饱和键的 C_4-C_{30} 不饱和脂族醇硫酸酯盐,
- (13) 其中已加合有 1-10 摩尔的环氧乙烷的 C_4-C_{30} 的饱和脂族醇硫酸酯盐或其中已加合有 1-10 摩尔的环氧乙烷的含有 1-3 个不饱和键的
- 10 C_4-C_{30} 不饱和脂族醇硫酸酯盐,
- (14) 磺基琥珀酸二酯盐, 其中该酯中的醇残基是 C_2-C_{16} 烷基、环己基或由 C_1-C_5 烷基取代的环己基,
- (15) 磷酸酯盐, 其中该酯中的醇残基是 C_4-C_{30} 烷基或含有 1-3 个不饱和键的 C_4-C_{30} 不饱和烃基, 或具有 4-12 个羟基的 C_5-C_{12} 多元醇
- 15 的磷酸酯盐,
- (16) C_6-C_{30} 的 α -磺基脂肪酸盐或 C_6-C_{30} 的 α -磺基脂肪酸的 C_1-C_5 烷基酯盐, 也优选使用的是
- (17) 一、二或三(C_6-C_{30} 脂肪酸)铝盐。

20 在用于本发明的有机酸或衍生物的分子中可以具有非碳碳键的单键或多键(例如醚键、酯键、硫醚键和酰胺键等)或一个或多个官能团(例如卤原子、氨基、羟基、杂环基和羰基等)。

25 在中性或弱酸性二元或多元有机酸中(例如分子中带有二元或多元酸根的有机酸), 该酸根部分可与碱金属(例如锂、钾或钠)、碱土金属(例如钙)、胺(例如三乙胺、三甲胺或类似的三(C_1-C_4 烷基)胺)和铵离子等形成盐。强酸性有机酸通常以盐的形式使用(例如中性或弱酸性盐)。

30 在这些有机酸中, 一元或多元羧酸是特别有效的。多数一元或多元羧酸是可商购的、安全的、卫生的、廉价的和易于操作的。因此它们比

亚磷酸或磷酸化合物或牛磺酸更具有商业优势。

一元或多元羧酸的具体例子是带有 80 个或更少(优选的为 3-35 个)碳原子的脂族一元羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-30 个)碳原子的脂族多元羧酸和它们的部分(C_1 - C_{22})烷基酯;带有 80 个或更少(优选的为 7-35 个)碳原子的芳香一元羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 8-30 个)碳原子的芳香多元羧酸和它们的部分(C_1 - C_{22})烷基酯;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有卤素的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有氨基的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有酰胺键的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有羟基的羧酸;树脂酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有羰基的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有醚键的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有酯键的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有酰胺键和氨基的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有酰胺键和羟基的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有杂环的羧酸;带有 80 个或更少(优选的为 4-35 个)碳原子的含有硫醚键的羧酸。因为它们的高分子量而导致的低的酸值,使得带有 80 个以上碳原子的一元或多元羧酸不能充分地降低熔点。

20

带有 80 个或更少碳原子的脂族一元羧酸的例子包括丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、正己酸、环己烷一元酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、异硬脂酸、十九酸、辛基十一酸、二十酸、二十二烷酸、二十二碳六烯酸、二十九酸、环己烷甲酸、胆烷酸、脱氧胆酸、石胆酸、对苯乙酸、二苯乙酸、苯氧乙酸、二苯乙醇酸、山梨酸、椰子油脂肪酸、棕榈油脂肪酸、棕榈仁油脂肪酸、牛脂脂肪酸、由稻糠蜡、巴西棕榈蜡、白蜡或蜂蜡的皂化作用而获得的 C_{22} - C_{36} 羧酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、不饱和脂肪酸例如由鱼油的皂化作用而获得的脂肪酸及其几何异构体。在这些例子中可推荐月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、

30

十七酸、硬脂酸、异硬脂酸、二十酸、二十二烷酸、二十二碳六烯酸、二十九酸、二苯乙醇酸、山梨酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。

5 带有 80 个或更少碳原子的脂族多元羧酸的例子包括脂族二、三或四羧酸如戊二酸、琥珀酸、丙二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、亚甲基丁二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、丙烯三甲酸、丙三酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、柠檬酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、烷基(C_1-C_8)取代的-环己烷二羧酸、4,4'-二
10 环己烷二羧酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、甲基四氢化邻苯二甲酸、甲基六氢化邻苯二甲酸、二聚酸、环戊烷四羧酸、环己烷四羧酸和由 C_6-C_{80} (甲)丙烯酸寡聚物或 C_7-C_{80} 的(甲)丙烯酸甲酯寡聚物的皂化作用而获得的羧酸。在这些例子中可推荐琥珀酸、戊二酸、丙二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、亚甲基丁二酸、丙三酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、柠康酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,4-环己烷二羧酸、
15 1,2-环己烷二羧酸、4,4'-二环己烷二羧酸和环己烷四羧。

带有 80 个或更少碳原子的芳香一元羧酸的例子包括苯甲酸,被 1-4 个具有 1-18 个(优选为 1-12 个碳原子)的烷基或 1-2 个苯基取代的苯甲酸例如对甲基苯甲酸、对乙基苯甲酸、枯茗酸、对叔丁基苯甲酸、对异丁
20 基苯甲酸、对戊基苯甲酸和 3,5-二甲基苯甲酸, 1-萘酸, 2-萘酸, 四氢化萘一元羧酸和烷基(例如 C_1-C_{12})取代的四氢化萘一元羧酸。在这些例子中可推荐苯甲酸、对甲基苯甲酸、对乙基苯甲酸、对正丙基苯甲酸、枯茗酸、对叔丁基苯甲酸、对异丁基苯甲酸、对戊基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸、1-萘酸、2-萘酸和四氢化萘一元羧酸。

25 带有 80 个或更少碳原子的芳香多元羧酸的例子是芳香二、三和四元羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、联苯甲酸、苯六甲酸、联苯二羧酸、联苯四羧酸、4,4'-二(1,2,4-苯三酸)乙二醇酯、甘草酸、萘二羧酸、二苯砷四羧
30 酸、二苯醚四羧酸、二苯甲烷四羧酸和二苯丙烷四羧酸。在这些例子中

可推荐邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、联苯甲酸、联苯二羧酸、联苯四羧酸、萘二羧酸、二苯砜四羧酸、二苯醚四羧酸、二苯甲烷四羧酸、二苯丙烷四羧酸、和4,4'-二(1,2,4-苯三酸)乙二醇酯。

5

带有 80 个或更少碳原子的含有卤素的羧酸的优选的例子是具有 3-24 个碳原子和 1-3 个卤原子如氯或溴的一、二、三或四元羧酸，包括有氯丙酸、溴丙酸、邻氯苯甲酸、间氯苯甲酸、对氯苯甲酸、4-氯-3-硝基苯甲酸、diflunisal,和 trifenamic 酸。

10

带有 80 个或更少碳原子的含有氨基的羧酸的优选的例子是具有 2-24 个碳原子和 1-5 个氨基的一、二、三或四元羧酸，包括有氨基乙酸、丙氨酸、 β -丙氨酸、苯丙氨酸、 α -氨基丙烯酸、 α -氨基丁酸、 β -氨基丁酸、 γ -氨基丁酸、别异亮氨酸、 γ -氨基- α -亚甲基丁酸、 α -氨基异丁酸、 β -氨基异丁酸、正缬氨酸、 δ -氨基正戊酸、 β -氨基巴豆酸、异亮氨酸、缬氨酸、2-氨基-4-戊烯酸、正亮氨酸、6-氨基己酸、亮氨酸、7-氨基庚酸、 α -氨基正辛酸、8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、肌氨酸、脯氨酸、氨基丙二酸、2-氨基己二酸、精氨酸、天冬氨酸、天冬酰胺、胱氨酸、乙硫氨酸、胱胺、羊毛硫氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、茶氨酸、S-(羧甲基)半胱氨酸、2,4-二氨基丁酸、刀豆氨酸、犬尿氨酸、组氨酸、1-甲基组氨酸、3-甲基组氨酸、色氨酸、赖氨酸、鸟氨酸、肌酸、瓜氨酸、重氮丝氨酸、别苏氨酸、苏氨酸、 δ -羟基赖氨酸、高丝氨酸、甲硫氨酸、麦角硫因、半胱氨酸、磺基丙氨酸、苏氨酸、 β -(3,4-二羟基苯基)丙氨酸和酪氨酸，其中每种都可以是 D-型、L-型或 DL-型构型，1-氨基环己烷羧酸、2-氨基环己烷羧酸、3-氨基环己羧酸、4-氨基环己烷羧酸、对氨基-甲基环己烷羧酸、2-氨基-2-降冰片烷羧酸、3,5-二氨基环己烷羧酸、1-氨基-1,3-环己烷二羧酸、 α -氨基苯基乙酸、 α -氨基- β -苯基丙酸、2-氨基-2-苯基丙酸、3-氨基-3-苯基丙酸、 α -氨基肉桂酸、2-氨基-4-苯基丁酸、4-氨基-3-苯基丁酸、氨基茴酸、间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、2-氨基-4-甲基苯甲酸、2-氨基-6-甲基苯甲

15

20

25

30

酸、3-氨基-4-甲基苯甲酸、2-氨基-3-甲基苯甲酸、2-氨基-5-甲基苯甲酸、4-氨基-2-甲基苯甲酸、4-氨基-3-甲基苯甲酸、2-氨基-3-甲氧基苯甲酸、3-氨基-4-甲氧基苯甲酸、4-氨基-2-甲氧基苯甲酸、4-氨基-3-甲氧基苯甲酸、2-氨基-4,5-二甲氧基苯甲酸、邻氨基苯基乙酸、间氨基苯基乙酸、对氨基苯基乙酸、4-(4-氨基苯基)丁酸、4-氨基甲基苯甲酸、4-氨基甲基苯基乙酸、邻氨基肉桂酸、间氨基肉桂酸、对氨基肉桂酸、对氨基马尿酸、2-氨基-1-萘酸、3-氨基-1-萘酸、4-氨基-1-萘酸、5-氨基-1-萘酸、6-氨基-1-萘酸、7-氨基-1-萘酸、8-氨基-1-萘酸、1-氨基-2-萘酸、3-氨基-2-萘酸、4-氨基-2-萘酸、5-氨基-2-萘酸、6-氨基-2-萘酸、7-氨基-2-萘酸、8-氨基-2-萘酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基二苯甲烷和乙二胺四乙酸。这些例子中 L-型谷氨酰胺是特别优选的。

带有 80 个或更少碳原子的含有羟基的羧酸优选的是具有 2-30 个碳原子和 1-5 个羟基的一、二、三或四元羧酸，它们可以是 D-型异构体、L-型异构体或外消旋变体。其例子是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸、原儿茶酸、香豆酸和类酚酸、3,4,5-三羟基苯甲酸、 α , β -二羟基六氢化邻苯二甲酸。在这些例子中可推荐的是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸、 α , β -二羟基六氢化邻苯二甲酸。在这些例子中，可推荐的是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸和 α , β -二羟基六氢化邻苯二甲酸。在这些优选的例子中特别可推荐的是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、 α , β -二羟基六氢化邻苯二甲酸，其各自在以相对于二缩醛重量比为 5%或更少(具体为 0.01-5%)，更优选为 1%或更少(具体为 0.1-2%)使用时，能显著地降低二缩醛的熔点达 70-100℃。

所述树脂酸的例子是脱氢枞酸、枞酸、异海松酸、左旋海松酸、二氢枞酸、新枞酸、四氢枞酸、湿地松酸、长叶松酸、海松酸、山达海松

酸、罗汉松酸、贝壳杉二酸、肉桂酸、对氧基肉桂酸。这些例子中优选的是脱氢枞酸、枞酸、二氢枞酸、新枞酸、四氢枞酸。

5 带有 80 个或更少碳原子的含有羰基的羧酸的优选的例子是具有 6-30 个碳原子和 1-3 个羰基的一、二、三或四元羧酸，例如乙酰丙酸、丙酮酸和邻苯甲酰基苯甲酸。

10 带有 80 个或更少碳原子的含有醚键的羧酸的优选的例子是具有 4-18 个碳原子和 1-3 个醚键的一、二、三或四元羧酸，例如 4-甲氧基环己烷羧酸、4-乙氧基环己烷羧酸、对甲氧基苯甲酸、对乙氧基苯甲酸、对苯氧基苯甲酸、2-甲氧基萘酸。

15 带有 80 个或更少碳原子的含有酯键的羧酸的优选的例子是具有 6-30 个碳原子和 1-4 个酯键的一、二、三或四元羧酸，例如乙酰柠檬酸、硬脂酰柠檬酸、乙酰蓖麻油酸、硬脂酰乳酸、柠檬酸单十八烷醇酯，柠檬酸二(十八烷醇酯)、己二酸单-2-乙基己酯、己二酸单辛酯、对苯二甲酸单辛酯、对苯二甲酸单十八烷醇酯和多元羧酸的部分酯或分子中含有酯键的多元羧酸类似物。这些例子中可推荐乙酰柠檬酸、硬脂酰柠檬酸、乙酰蓖麻油酸、硬脂酰乳酸、柠檬酸单十八烷醇酯，己二酸单-2-乙基己酯、己二酸单辛酯。

20

25 带有 80 个或更少碳原子的含有酰胺键和氨基的羧酸的优选的例子是具有 2-36 个碳原子和 1-4 个酰胺键和 1-4 个氨基的一、二、三或四元羧酸，例如天冬氨酸酰胺、甘氨酸丙氨酸、甘氨酸- α -氨基丁酸、甘氨酸天冬酰胺、甘氨酸谷氨酰胺、甘氨酸氨基乙酸、甘氨酸-甘氨酸-甘氨酸、甘氨酸-甘氨酸-甘氨酸甘氨酸、甘氨酸亮氨酸、甘氨酸正亮氨酸、甘氨酸正缬氨酸、甘氨酸- α -苯基丙氨酸、甘氨酸肌氨酸、甘氨酸色氨酸、丙氨酸-丙氨酸、丙氨酸谷氨酰胺、丙氨酸氨基乙酸、丙氨酸-甘氨酸氨基乙酸、 β -丙氨酸组氨酸、丙氨酸-苯丙氨酸、丙氨酸酪氨酸和氨基乙酸酐。其每种都可以是 D-型、L-型或 DL-型构型。

30

带有 80 个或更少碳原子的含有酰胺键和羟基的羧酸的优选的例子是具有 2-36 个碳原子和 1-4 个酰胺键和 1-4 个羟基的一、二、三或四元羧酸，例如泛酸、柠檬酸单硬脂酰胺、柠檬酸二硬脂酰胺和含有羟基的多元羧酸的部分酰胺。

带有 80 个或更少碳原子的含有杂环的羧酸优选的是具有 4-18 个碳原子和一个 5-或 6-员杂环并且杂环上带有 1-2 个选自 N 和 S 的杂原子的一、二、三或四元羧酸。具体的例子是烟酸、硫辛酸、脯氨酸、氧基脯氨酸、suprofen 和 tiaprofenic 酸。

带有 80 个或更少碳原子的含有硫醚键的羧酸的优选的例子是具有 6-30 个碳原子和 1-4 个硫醚键的一、二、三或四元羧酸，例如二硫辛酸和硫辛酸。

作为上述多元羧酸的部分盐(即，多元羧酸中的部分羧基被转化为 COOM，其中的 M 是碱金属、碱土金属或阳离子)，优选的是酒石酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等的部分盐。

在本发明中，可推荐中性或弱酸性一元有机酸的铝盐，并优选一、二或三(C₆-C₃₀，优选 C₈-C₂₂)脂肪酸铝盐。这些铝盐由式(RCOO)₃Al、(RCOO)₂Al(OH)或(RCOO)Al(OH)₂表示，其中 RCOO 是 C₆-C₃₀ 脂肪酸的残基。在它们之中可提到的有一、二或三己酸铝，一、二或三庚酸铝，一、二或三辛酸铝，一、二或三壬酸铝，一、二或三癸酸铝，一、二或三-十一酸铝，一、二或三月桂酸铝，一、二或三-十三酸铝，一、二或三肉豆蔻酸铝，一、二或三-十五酸铝，一、二或三棕榈酸铝，一、二或三-十七酸铝，一、二或三硬脂酸铝，一、二或三油酸铝，一、二或三-十九酸铝，一、二或三-二十酸铝，一、二或三-二十二烷酸铝，一、二或三-二十四酸铝，一、二或三蜡酸铝，一、二或三-二十九酸铝，一、

二或三反油酸铝，一、二或三芥酸铝，一、二或三亚油酸铝等。在上述例子中，推荐一或二羧酸铝盐。

5 作为本发明中粘合剂使用的磺酸盐的例子是其中的烷基带有 1-30 个，特别是 6-14 个，优选为 8-14 个碳原子的烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐；带有 6-30 个，优选为 12-22 个碳原子的链烷磺酸盐或带有 6-30 个，优选为 12-22 个碳原子的烯基苯磺酸盐；二烷基磺基琥珀酸酯盐，其中烷基部分是 C₃-C₁₂ 烷基、环己基和由 C₁-C₃ 烷基取代的环己基等。

10 硫酸酯盐的例子是饱和或不饱和脂族醇的硫酸酯盐、带有环氧乙烷(加入的摩尔数：1-10 摩尔)和饱和或不饱和脂族醇的加合物的硫酸酯盐等。所说的饱和或不饱和脂族醇的例子是那些带有 4-30 个，特别是 6-30 个，优选为 8-20 个碳原子的脂族醇。优选的上述不饱和脂族醇是分子中含有 1-3 个不饱和键(特别是双键)的脂族醇。

15 也可使用 α -磺基脂肪酸盐或 α -磺基脂肪酸 C₁-C₁₀ 烷基(特别是 C₁-C₅ 烷基)酯盐。构成它们的脂肪酸是带有 6-30 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸。所说的 α -磺基脂肪酸盐或它们的酯盐的具体例子是 α -磺基硬脂酸盐、 α -磺基硬脂酸甲酯盐和 α -磺基硬脂酸丁酯盐等。

20 磺酸和硫酸酯盐的例子是锂、钠、钾和其它碱金属盐，铵盐，钙、镁和其它碱土金属盐。

25 磷酸酯盐的例子是碱金属或碱土金属磷酸酯盐，其中酯中的醇残基是 C₄-C₃₀ 的烷基或带有 1-3 个不饱和键的 C₄-C₃₀ 不饱和烃基；或碱金属或碱土金属磷酸酯盐，其中酯中的醇残基是带有 4-12 个羟基的 C₅-C₁₂ 多元醇；特别是碱金属或碱土金属的季戊醇或二季戊醇磷酸酯盐。所说的碱金属的例子是钠、钾和锂，所说的碱土金属的例子是钙和镁等。

30 在上述的粘合剂中，从熔点降低的效果来看，优选下列的粘合剂。

(a) 带有 8-30 个碳原子的脂族一元羧酸, 具体的是月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、异硬脂酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十二碳六烯酸、二十九酸、二苯乙醇酸、山梨酸、油酸、亚油酸和亚麻酸等;

5 (b) 带有 3-18 个碳原子的脂族二元羧酸、带有 6-30 个碳原子的脂族三元酸或带有 8-30 个碳原子的脂族四元酸, 具体的是琥珀酸、戊二酸、丙二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、亚甲基丁二酸、丙三羧酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、柠檬酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1, 4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4, 4'-二环己烷二羧酸和环己烷四羧酸等;

10 (c) 带有 7-15 个碳原子的芳香一元羧酸, 具体的是苯甲酸、被 1-2 个具有 1-4 个碳原子的烷基或一个苯基取代的苯甲酸(例如对甲基苯甲酸、对乙基苯甲酸、对丙基苯甲酸、枯茗酸、对叔丁基苯甲酸、对异丁基苯甲酸、对苯基苯甲酸和 3,5-二甲基苯甲酸)、1-萘酸、2-萘酸、四氢化萘一元羧酸等;

15 (d) 带有 8-20 个碳原子的芳香二、三或四元羧酸, 具体的是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、联苯甲酸、苯六羧酸、联苯二羧酸、联苯四羧酸、萘二羧酸、二苯砜四羧酸、二苯醚四羧酸、二苯甲烷四羧酸、二苯丙烷四羧酸、和 4,4'-二(1,2,4-苯三酸)乙二醇酯等,

20 (e) 带有 3-20 个碳原子的含有卤素的羧酸, 具体的是具有 3-18 个碳原子和 1-3 个卤原子的脂族二元羧酸、具有 6-30 个碳原子和 1-3 个卤原子的脂族三元羧酸或具有 8-30 个碳原子和 1-3 个卤原子的脂族四元羧酸(其中的卤原子是例如氯或溴), 具体的有氯丙酸、溴丙酸、邻氯苯甲酸、间氯苯甲酸、对氯苯甲酸、4-氯-3-硝基苯甲酸;

25 (f) 带有 5-12 个碳原子并含有 1-3 个氨基的一或二元羧酸, 具体的是谷氨酰胺, 特别是 L-型谷氨酰胺等;

30 (g) 一、二或三(C_6 - C_{30} 脂肪酸)铝盐, 特别是二或一羧酸铝盐, 具体的是二或一壬酸铝、二或一月桂酸铝、二或一肉豆蔻酸铝、二或一硬脂酸铝、二或一油酸铝等;

(h) 带有 4-24 个碳原子并含有 1-5 个羟基的一、二、三或四元羧酸，具体的是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸、 α ， β -二羟基六氢化邻苯二甲酸等；

5 (i) 树脂酸，具体的是脱氢枞酸、枞酸、二氢枞酸、新枞酸、四氢枞酸等；

(j) 带有 4-18 个碳原子并含有 1-3 个羰基的一或二元羧酸，具体的是带有 5-14 个碳原子并含有 1-2 个羰基的一或二元羧酸，例如乙酰丙酸、丙酮酸和邻苯甲酰基苯甲酸等；

10 (k) 带有 8-15 个碳原子并含有 1-2 个醚键的一或二元羧酸(具体的是总共带有 8-15 个碳原子并含有 1-2 个 C_1 - C_4 烷氧基的一或二元羧酸)，具体的是 4-甲氧基环己烷羧酸、4-乙氧基环己烷羧酸、对甲氧基苯甲酸、对乙氧基苯甲酸、对苯氧基苯甲酸等；

15 (l) 带有 5-26 个碳原子并含有 1-2 个酯键的一或二元羧酸，具体的是乙酰柠檬酸、硬脂酰柠檬酸、乙酰蓖麻油酸、硬脂酰乳酸、柠檬酸单十八烷醇酯，己二酸单-2-乙基己酯、己二酸单辛酯等；

(m) (m-1) 碱金属、铵和碱土金属例如钙和镁的 C_6 - C_{30} 链烷磺酸盐、 C_6 - C_{30} 链烯磺酸盐、(C_1 - C_{22} 烷基)苯磺酸盐和(C_1 - C_{14} 烷基)萘磺酸盐；
(m-2) C_6 - C_{30} 饱和或不饱和脂族醇的硫酸酯盐、带有 1-10 摩尔环氧乙烷
20 和 C_6 - C_{30} 饱和或不饱和脂族醇的加合物的硫酸酯盐、磺基琥珀酸二酯盐(具体的是其中酯部分的醇残基是 C_2 - C_{16} 烷基、环己基或由 C_1 - C_5 烷基取代的环己基的那些磺基琥珀酸二酯盐)、 α -磺基脂肪酸盐或 α -磺基脂肪酸酯盐(具体的是 C_6 - C_{30} 的 α -磺基脂肪酸盐或 C_6 - C_{30} α -磺基脂肪酸 C_1 - C_{10} 烷基酯盐)，其中构成这些盐的的阳离子是例如碱金属如钾和钠、
25 铵和碱土金属例如钙和镁，在其它(mm)一些盐中， C_{18} 烷基-或烯基-磺酸的钾或钠盐中有十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基醚磺酸酯钠(即磺酸十二烷醇酯钠中加合有 1 摩尔环氧乙烷)、磺基琥珀酸二辛酯钠盐和 α -磺基硬脂酸甲酯钠盐等。

30 上述粘合剂(a)-(m)可单独使用或至少两种结合使用。

在上述的粘合剂中，优选的是(h)至少一个选自下组的成员：带有4-24个碳原子(优选为4-12个碳原子)和含有1-5个羟基(优选为1-4个羟基)的一、二、三或四元羧酸，具体的是酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、葡糖酸、泛酸、12-羟基硬脂酸、扁桃酸、胆酸、 β -氧基萘酸、蓖麻油酸、奎尼酸、莽草酸、水杨酸或 α ， β -二羟基六氢化邻苯二甲酸；或(m)中所列出的粘合剂。

也优选选自(h-a)中的至少一个成员：酒石酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸和 α ， β -二羟基六氢化邻苯二甲酸；优选选自(m)，特别是(mm)中所列出的粘合剂，或(h-a)中所列出粘合剂和(mm)所列出的粘合剂的混合物组成的组中的至少一种。

列入(a)-(m)中的粘合剂，特别是列入(h)或(m)中的粘合剂，在相对于每100重量份的式(1)所示的二缩醛，通常以约0.01-8重量份，优选为约0.1-5重量份，更优选为约0.1-1.0重量份使用时，表现出前述的降低熔点的作用。

用于本发明的优选的粘合剂，可提出如下：

- 1) 选自由(h)和(a)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，
- 2) 选自由(h)和(b)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，
- 3) 选自由(h)和(m)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，
- 4) 选自由(m)和(a)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，
- 5) 选自由(m)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，
- 6) 选自由(m)和(g)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂，

7) 选自由(g)和(a)中所列出的粘合剂组成的组中的至少一种粘合剂。

5 当粘合剂以一种或至少两种结合使用时,其使用量在本发明中没有特别的限制,只要可以达到本发明的预期效果即可,并可根据二缩醛、有机酸及其衍生物的种类适当选择粘合剂。粘合剂的用量相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛,其量通常为约 0.01-100 重量份,优选为约 0.1-70 重量份,更优选为约 0.2-25 重量份。如果该用量低于 0.01 重量份,就很难获得熔点降低的效果和粘合剂的效果,而该用量超过 100 重量份,也不会给熔点降低的效果或粘合剂的效果带来特别的好处,并且还会降低聚烯烃树脂成核的效果。

10 对于(h)或(m)中所列出的粘合剂,即使使用很少量也会具有熔点降低的效果。

15

颗粒或粉末状的二缩醛组合物

本发明的粒状或粉末状的二缩醛组合物包含有式(1)所示的二缩醛和上述粘合剂,并且粘合剂均匀地渗透在二缩醛的纤维状结晶中。结果是,粘合剂不仅均匀地分散在二缩醛颗粒的表面也均匀地分散在二缩醛颗粒的内部。粘合剂分散得越均匀,熔点降低的效果越大。

20

众所周知,当一种纯的物质(X)与第二种物质(Y)混合时,该纯物质(X)的熔点就会降低(凝固点降低)。熔点降低量取决于物质(Y)的摩尔浓度。当将 10 重量份的(Y)加入到 90 重量份的式(1)所示的二缩醛中时,二缩醛的熔点通常降低 2-3℃,或最高降低 5℃。

25

相反,按照本发明由将粘合剂均匀地分散到式(1)所示的二缩醛中而制成的二缩醛组合物,其熔点比在所说的组合物中含有的二缩醛本身的熔点低通常 7℃或更多,优选低 20℃或更多,更优选低 40℃,尤其是低 50℃或更多,特别是低 70℃或更多,最优选低 90℃或更多。可以假

30

定, 按照本发明, 二缩醛熔点降低是由于一种独特相互作用的机理, 并且该机理不同于正常的凝固点降低的机理。具体地说, 熔点降低 50℃或更多的机理还有待于进一步地阐述。在任何情况下, 按照本发明, 只有当式(1)所示的二缩醛溶胀并且粘合剂均匀地分散到纤维状的结晶中时, 粘合剂才表现出使二缩醛的熔点降低 7℃或更多, 优选为 20℃或更多, 更优选和更显著为 90℃或更多。因为所使用的粘合剂的种类和用量以及制备组合物的方法等的不同, 因此, 熔点减低的最大程度是不受限制的, 并且该减低的最大程度通常为约 100℃。结果, 本发明的二缩醛组合物的熔点通常在约 185℃-约 230℃之间变化。

按照本发明, 通过将二缩醛的熔点降低至少 7℃, 优选为 20℃或更多, 更优选为 40℃或更多和更更优选为 90℃或更多, 可充分提高二缩醛在熔融的树脂中或在各种流体中的溶解速率。理由是在温度高于该聚烯烃树脂的熔点的温度下, 固体二缩醛和熔融的聚烯烃树脂液体的混合物被转化为液体和液体混合物。换句话说, 一般具有高熔点的固体二缩醛在模塑过程中通常溶解于例如熔融的聚烯烃树脂的液体中。然而, 按照本发明, 由于二缩醛的熔点显著地降低, 并且因此熔融的聚烯烃树脂的温度一般高于本发明的二缩醛组合物的熔点, 结果在将本发明的二缩醛组合体加入到熔融的聚烯烃树脂中以后的很短时间内, 以及在加入的同时或加入以后立刻, 该二缩醛便熔化或溶解在熔融的聚烯烃树脂中。该熔融的二缩醛通过液体-液体混合而溶解在熔融的聚烯烃树脂中。

例如在聚烯烃树脂模塑过程中, 由于溶解是在低温下进行的, 所以二缩醛不会分解、升华或变色。另外, 低温模塑还节省能量。

本发明的二缩醛组合体可以是粉末或颗粒的任何形状的产物, 例如条状、颗粒状或片状。当该组合体是粉末状时, 其颗粒直径的平均值为 3-2000 μm , 优选为 3-500 μm , 特别是 5-500 μm , 更优选为 7-250 μm 。当该平均值低于为 3 μm 时, 该粉末状组合体的流动性和输送性以及粉尘的抑制有时会不充分, 甚至需要进行特殊的粉碎设备。

5 该粉末组合物颗粒直径的平均值，它是由带有激光衍射/扫描器的颗粒大小分布测量仪(商品名为“LA-910”，Horiba 有限公司的产品)，在用蒸馏水为分散介质的条件下确定的中值直径。在本发明书中，将所说的颗粒直径平均值简称为“平均粒径”。

10 该粉末组合物颗粒的大小分布可以是很宽的，并且不必是单分散的。如果所具有的颗粒的大小分布是经过普通工业用粉碎机得到的，则该粉末组合物是足可使用的。

当本发明的组合物是颗粒状产物时，该颗粒是例如圆柱状的或条状的其截面直径为 0.2-5mm(优选为 0.5-2mm)和长度为 0.2-15mm 的颗粒，或为直径为 0.2-5mm(优选为 0.5-2mm)的颗粒或薄片。

15 优选的本发明的二缩醛组合物的堆积密度是，例如， $0.2-1.1\text{g/cm}^3$ ，更优选为 $0.2-0.75\text{g/cm}^3$ 。如果堆积密度低于 0.2g/cm^3 ，该粉末组合物的流动性和输送性以及粉尘和粘附的抑制趋于不足。另一方面，如果堆积密度高于 1.1g/cm^3 ，该组合物的流动性得到显著的改善，但其在熔融树脂或其它流体中的溶解速率有略微的降低。二缩醛组合物的堆积密度
20 可期望通过选择制备本发明的二缩醛组合物的干燥温度、干燥条件或粒化方法来控制。具体地说，当干燥在低速和高温下进行，该堆积密度趋于升高，而当干燥在高速和低温下进行，该堆积密度趋于降低。当粒化时的压缩比大时，堆积密度升高。

25 如果需要，本发明的粒状二缩醛组合物，除含有上述的粘合剂外，还可以含有各种添加剂如抗静电剂、中和剂或稳定剂、润滑剂和聚合物。

30 在本发明中使用上述抗静电剂是为了在制备过程中改善二缩醛组合物的溶胀程度和均匀性，并因此而增强粘合剂效果和熔点降低效果以

及提高二缩醛组合物质量的稳定性；或为了消除二缩醛组合物的静电性；或为了增加二缩醛组合物的堆积密度。这些效果对进一步改善该二缩醛组合物的质量稳定性、输送性和流动性是重要的。

5 此类抗静电剂的具体的例子包括甘油的一、二和三脂酸(C₈-C₂₂)酯、脱水山梨糖醇的一、二、三和四脂肪酸(C₄-C₂₂)酯、聚丙二醇脂肪酸(C₈-C₂₂)酯、脂肪酸(C₈-C₂₂)季戊四醇酯、三甲醇丙烷脂肪酸(C₈-C₂₂)酯、聚甘油脂肪酸(C₈-C₂₂)酯、聚氧乙烯(4-50 摩尔)烷基(C₇-C₂₂)苯基醚、聚氧乙烯(4-50 摩尔)烷基(C₁₂-C₂₂)醚、N,N-二(2-羟基乙基)烷基(C₈-C₂₂)
10 胺、聚氧乙烯(4-50 摩尔)单烷基(C₇-C₂₂)胺、聚乙二醇(4-50 摩尔)脂肪酸(C₈-C₂₂)酯、硫酸盐(钠、钾和铵盐)、脱水山梨糖醇的一、二和三脂肪酸(C₄-C₂₂)酯。

15 在这些抗静电剂中，特别优选的是甘油的一、二和三脂肪酸(C₈-C₂₂)酯、N,N-二(2-羟基乙基)烷基(C₈-C₂₂)胺、聚氧乙烯(4-50 摩尔)烷基(C₁₂-C₂₂)醚、聚氧乙烯(4-50)烷基(C₇-C₂₂)苯基醚和季戊四醇的脂肪酸(C₈-C₂₂)酯。

20 所使用的该抗静电剂相对于每 100 重量份的由式(1)所示的二缩醛，其用量优选为 0.01-50 重量份，更优选为 0.1-20 重量份。由于溶胀程度的增加而增强的粘合剂的效果使得抗静电剂不仅可以消除静电性而且能有效地增加堆积密度。

25 中和剂或稳定剂的例子包括金属皂类、苯酚化合物、磷化合物、硫化合物，例如硬脂酸钙、硬脂酸锂、硬脂酸钾、硬脂酸钠、四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)、3,3-硫代二丙酸二(十八烷醇酯)。所使用的中和剂和稳定剂相对于每 100 重量份的(1)所示的二缩醛，其用量约为 5-100 重量份，优选的约为 15-70 重量份。

30

上述润滑剂的例子包括硬化油，例如硬化蓖麻油、硬化菜籽油、硬化棕榈油、硬化牛脂、硬化棉籽油、硬化豆油等。所使用的润滑剂相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，其用量约为 1-20 重量份，优选的约为 3-10 重量份。

5

上述聚合物的例子包括分子量为 10000 或更少的聚乙烯和聚丙烯，氢化石油树脂、乙烯-丙烯橡胶等。该聚合物相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，其用量约为 5-10000 重量份，优选的约为 100-5000 重量份。

10

在本发明的二缩醛组合物中，上述粘合剂与选自所说的抗静电剂、中和剂或稳定剂和润滑剂组成的组中的至少一种相结合的使用将增强粘合剂效果以及降低熔点的效果。在这种情况下，粘合剂可以是上文所提到的任何一种，特别是在(a)-(m)中列出的粘合剂，它们可以单独使用或将其中至少两种混合使用。

15

具体地说，可优选将(I)选自(h-a)中列出的粘合剂、(m)中列出的粘合剂、(a)中列出的粘合剂以及(g)中列出的粘合剂中的至少一种与(II)上述作为润滑剂的硬化油相结合使用。

20

在这种情况下，(I)和(II)的比率没有特别限定，但一般相对于每 100 重量份的(I)，(II)的推荐用量为约 10-10000 重量份。

当(I)与(II)相结合使用时，相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，推荐(I)的用量为约 0.1-30 重量份，优选约为 0.4-20 重量份，并且(II)的用量约为 0.5-25 重量份，优选约为 2-10 重量份，由此可达到极好的熔点降低效果和粘合剂效果。

25

对于上述结合来说，可优选将选自(h-a)中列出的粘合剂、(m)中列出的粘合剂以及(a)中列出的粘合剂所组成的组中的至少一种与所说的

30

硬化油相结合使用。

进一步可优选将选自(m)中列出的粘合剂以及(a)中列出的粘合剂所组成的组中的至少一种与所说的硬化油相结合使用。

5

也可优选使用的是选自(a)中列出的粘合剂、(g)中列出的粘合剂以及(m)中列出的粘合剂所组成的组中的至少一种与所说的硬化油相结合使用。

10 制备二缩醛组合物的方法

为制备本发明的二缩醛组合物,粘合剂需均匀地分散于结晶粉末颗粒的内部各个微小的部分,即二缩醛的纤维状结晶的间隙中,以达到本发明所预期的效果。

15 因此,优选的本发明的制备方法的特征是:该方法包括将起始的二缩醛晶体用溶剂充分地溶胀;将该溶胀的二缩醛与粘合剂混合;并且如果需要,可加入一种或多种添加剂(可以熔融或溶液的形式加入)例如抗静电剂;在干燥所得的混合物(除掉溶剂和水)的同时,将其粒化得到二缩醛组合物,并且如果需要,将该粒化的二缩醛组合物进行粉碎或分粒,或将该粉碎的二缩醛组合物进一步进行粒化。

具体地说,可通过如下方法将本发明的粒状或粉末状二缩醛组合物制成具有所需要的颗粒大小分布的产物,所述方法包括的步骤是:

- 25 (i) 制备含有用溶剂溶胀的式(1)所示的二缩醛的浆状物;
- (ii) 将上述的浆状物与粘合剂均匀地混合;
- (iii) (a)将溶剂从所得到的均匀混合物中除去,获得干产物,或
- (b)在除去溶剂的同时,粒化该所得的均匀混合物,或
- (c)将步骤(a)中所得的干产物或将步骤(b)中所得的粒状的产物进行粉碎或分粒;或
- 30 (d)将步骤(c)中所得的经粉碎产物进行粒化或筛分。

优选的制备本发明的二缩醛组合物的方法，可提及下列三种方法。

方法(1)

5 在 20-200℃，优选的为 100℃或更低，例如在用于溶胀二缩醛所用有机溶剂的回流温度左右的温度(例如，约 60℃-100℃)下加热，将含有式(1)所示的二缩醛和能够溶胀式(1)所示的二缩醛的有机溶剂的浆状物进行充分地搅拌和混合；向该浆状物体系中加入粘合剂以及如果需要的一种或多种添加剂例如抗静电剂，并使之溶解在所述体系中；将该粘合剂以及如果需要的一种或多种添加剂彻底地均匀地分散于上述体系
10 中；当按需要向上述混合物中加入水的同时以及在温度范围例如为 20-180℃的条件下通过蒸掉有机溶剂和水来对所说的混合物进行搅拌干燥的同时，将所得到的混合物进行粒化；然后筛分所得粒状的产物；如果需要，将粒状的产物粉碎并筛分所得到的粉末，或将所得到的粉末进行
15 进一步的粒化。

 在上述方法中，可用粉末状的二缩醛作为起始的二缩醛。粉末状的二缩醛的颗粒是由二缩醛的纤维状微晶的紧密聚集体而构成的。当将这种二缩醛微晶的聚集体在上述指定的温度下，用有机溶剂进行充分溶胀
20 时，在溶剂渗入到该纤维状的结晶间隙中的同时，它们就基本上分离成单个的纤维状晶体，因此晶体就被溶胀了。

 按照这种方式，将粘合剂和任意选用的一种或多种添加剂例如抗静电剂加入到上述的浆状物中，在浆状物中将二缩醛结晶用有机溶剂溶胀，并且二缩醛结晶在该有机溶剂中分离成单个的纤维状晶体，再将该溶胀的二缩醛晶体与溶解的粘合剂(和一种或多种溶解的或分散的添加剂例如抗静电剂)进行混合直到混合均匀，然后将溶剂除去，接着将该混合物粒化。由此制得了本发明的二缩醛组合物，其中的粘合剂和任意
25 选用的一种或多种添加剂，例如抗静电剂，被分散于二缩醛颗粒中并呈均匀分布。
30

二缩醛的纤维状晶体的充分溶胀对于取得最大的降低熔点效果具有特别重要的作用。当将二缩醛分散于非极性的溶剂例如环己烷溶剂中，并在室温下充分搅拌时，该体系的粘度不会随着时间的推移而迅速地增加。换句话说，非极性的溶剂例如环己烷溶剂，无法大量地渗透到二缩醛的纤维状结晶中，因此不会发生二缩醛的溶胀。在该种情况下，加入粘合剂和后来进行干燥过程，不能导致如上所描述的二缩醛熔点的大量降低。

另一方面，当二缩醛分散于非极性溶剂例如环己溶剂和极性溶剂的混合溶剂中，并且该分散是在加热搅拌下进行，该系统的粘度会随着时间的推移而迅速增加。换句话说，所说的混合溶剂大量地渗透到了二缩醛的纤维状结晶间隙中，结果二缩醛得到了溶胀。当将粘合剂加入到已充分溶胀的二缩醛中并将该混合物进行干燥时，可获得所期望的熔点降低。熔点降低效果随着二缩醛溶胀程度的增加而增加。当然，也可单独使用极性溶剂对二缩醛进行溶胀。

因此，在本发明中的溶胀溶剂，可单独使用极性有机溶剂，或单独使用芳香烃类溶剂，或使用(a)选自极性有机溶剂和芳香烃类溶剂组成的组中的至少一种溶剂和(b)选自脂族链烃类和脂环族烃类组成的组中的至少一种溶剂的混合溶剂。

上述极性溶剂的例子是 C_1-C_{18} ，优选为 C_1-C_5 ，特别优选为 C_1-C_3 的脂族醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇； C_6-C_{18} ，优选为 C_6-C_{12} 的脂环族醇例如环丁烷甲醇、环己醇和甲基环己醇；糠醇；环醚如二噁烷；醚如苯甲醚；酮如丙酮和甲基乙基酮；带有 3-6 个碳原子的脂族胺；乙腈；醇醚如乙二醇单甲醚；二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等。

芳香烃的例子是 C_6-C_{18} ，优选为 C_6-C_{12} 的芳香烃例如甲苯、二甲

苯、1,3,5-三甲基苯、乙基苯和异丙基苯。

5 脂族链烃和脂环族烃的例子包括 C₆-C₁₈(优选为 C₆-C₁₂)的脂族链烃如正己烷、庚烷、壬烷和癸烷；C₆-C₁₈(优选为 C₆-C₁₂)的脂环族烃如环己烷、甲基环己烷和乙基环己烷。

可推荐的浆状物的浓度以二缩醛重量计为 1-60%，优选为 5-60%，更优选为 10-40%。当浓度低于 1%时会导致产出效率低，因此不经济；而浓度高于 65%时二缩醛不能充分溶胀，从而给搅拌带来困难。

10

可容易地确定二缩醛在浆状物中的充分溶胀。就是，当该浆状物的粘度在低的剪切速率下迅速增加时，或当该浆状物甚至在放置以后也不再分离呈两相时，就可以确定该二缩醛达到了充分的溶胀。另外，也可以用显微镜观察来确定溶剂已被吸收或渗透到松散的纤维状微晶中。

15

在二缩醛溶胀后，将粘合剂和任选的一种或多种添加剂如抗静电剂加入，使它们溶解或分散到浆状物中的有机溶剂中。将所得的混合物进行搅拌直到混合均匀。

20

该粘合剂和该任选的一种或多种添加剂可以上述方式加入，也可以将之溶解在能够溶解该粘合剂和该任选的一种或多种添加剂的有机溶剂中而得的溶液形式加入、以在有机溶剂中的分散体形式加入或以熔融体的形式加入。所用的有机溶剂的例子包括用于溶胀的有机溶剂和水。

25

所述粘合剂相对于每 10 重量份的式(1)所示的二缩醛，其用量通常为 0.01-100 重量份，优选为 0.1-70 重量份，更优选为 0.2-25 重量份。如果需要使用所述添加剂如抗静电剂、中和剂或稳定剂、润滑剂和聚合物，可按上文描述的用量使用。例如抗静电剂相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，其用量优选为 0.01-50 重量份，更优选为 0.1-20 重量份。

30

对该浆状物的温度没有特别限定，但推荐的温度通常为室温—约 150℃，优选为室温—约 100℃。

5 接着，将有机溶剂从浆状物中除去，例如采用如下所述的方法。

(a) 当需要时，将水加入到所述浆状物中，该浆状物含有用有机溶剂的溶胀的二缩醛、粘合剂、任选的一种或多种添加剂如抗静电剂、中和剂或稳定剂、润滑剂和聚合物(下文简称为“添加剂如抗静电剂”)。
10 将该有机溶剂和水(当加入时)在例如 30-150℃，优选为 40-120℃温度下全部蒸除以进行干燥。所得的干产物就是本发明的二缩醛组合物。

(b) 将水加入到含有用有机溶剂溶胀的二缩醛、粘合剂、任选的添加剂如抗静电剂的浆状物中。然后将绝大部分的有机溶剂加热(如必要的话)(例如在 40-150℃，优选为 40-120℃下加热)蒸除，获得含水的湿残渣。
15 将湿残渣在搅拌以及加热(如果需要)(例如在 40-150℃，优选为 40-120℃下加热)干燥的同时进行粒化。由此而获得的粒化产物为本发明的二缩醛组合物。

20 在方法(a)中当需要时加入水以及在方法(b)中加入水是为了(i)便于对二缩醛组合物的表观密度的控制，从而获得高密度的二缩醛组合物，和 ii)有效地回收有机溶剂以得到不易燃的湿饼，消除在干燥时引燃的可能性。按照上述的观点，当使用水时，用水量没有限定，但相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，用水量通常为约 20-10000 重量份，优选
25 为约 40-600 重量份。

在本发明中，在方法(a)中以干产物的形式或在方法(b)中以粒状的产物形式所获得的本发明的二缩醛组合物，在需要的情况下，可以对其进行分粒或粉碎，并且可对该被粉碎的产物进行分粒。另外，在需要的
30 情况下，可将方法(a)中所得到的干产物或粉碎产物在加入或不加入水或

挥发性有机溶剂如甲醇或乙醇的条件下进行进一步的粒化。

方法(2)

5 当将一种多元醇如山梨糖醇或木糖醇与一种芳香醛如苯甲醛或取代的苯甲醛按照已知的制备二缩醛的方法(如日本特公第 43748/1973 号专利出版物和日本特开第 231488/1990 号的公开内容),在有机溶剂中如环己烷、饱和烃类、苯、带有 1-3 个各自含有 1-4 个碳原子的烷基取代的环己烷或苯中进行缩合反应时,在极性有机溶剂如低级(例如 C_1-C_4)醇(如甲醇)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等存在下,并且如果需要在一种酸催化剂存在下,所得到的反应混合物(优选是在中和酸催化剂并且用水洗该反应混合物后所得到的反应混合物)是一种含有用上述溶剂溶胀了的二缩醛的浆状物。

15 按照已知的方法(如日本特开第 5165/1978 和 185287/1982 号)对溶于有机溶剂如一种低级脂族酮或一种低级脂族醇中的二缩醛进行纯化后,获得了一种含有用上述有机溶剂溶胀了的二缩醛的浆状物。

20 按照本发明,将粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂(以熔融体或溶液或均匀分散体的形式)加入,并且使其充分均匀地分散到所说的含有式(1)所示的溶胀了的二缩醛的浆状物中。

25 然后,(i)在 20-180℃的温度下,将有机溶剂或水(如果含有的话)从含有粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂的浆状物和水的混合物中蒸出,并且将所得到的残渣加热(如果需要的话)(如在约 40-150℃,优选为约 40-100℃)干燥的同时进行粒化。将该粒化的产物在需要的情况下进行分粒。可将该分粒的产物进行粉碎。可将该粉碎的产物进行分粒或进一步的粒化。

30 另外,(ii)将水加入到含有粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂

5 的浆的中。将该有机溶剂通过水与该有机溶剂的共沸而从该体系中蒸出使得所述体系变成水分散体系。将该含水的分散体系，在经过过滤或不过滤后，在温度范围例如为 20-180℃之间干燥的同时进行粒化。将所得的粒化产物在需要时进行分粒或粉碎。可将该粉碎的产物进行分粒或进一步的粒化。

在方法(i)和(ii)中，相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，所用的水量为约 20-1000 重量份。

10 粘合剂和可加可不加的添加剂如抗静电剂在何时加入没有特别的限制，可在过程中的任一阶段进行，只要能达到本发明所预期的结果即可。优选的情况是对于上文提到的用有机溶剂进行溶胀的二缩醛，可推荐的是通过完成缩醛化反应、酸催化剂的中和以及用水洗涤反应混合物而获得的二缩醛。当将粘合剂和任选的添加剂如抗静电剂在纯化过程中
15 加入时，其优选的加入时间为在该系统呈溶胀的浆状物之后。

粘合剂和任选的添加剂如抗静电剂的用量与方法(1)相同。在加入粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂之后的方法与步骤(1)类似(该过程包括，例如除去溶剂(干燥)以获得干的产物，或在除去溶剂(干燥)的同时将该浆状物进行粒化，或分粒或粉碎所得到的干产物或粒化的产物，或粒化或分粒所得到的粉碎产物等)，所得到的本发明的二缩醛组
20 合物中的粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂均匀地分散于二缩醛的颗粒中。

25 方法(3)

该方法包括的步骤有：通过在含水体系中的反应合成式(1)所示的二缩醛；中和酸催化剂，并用水洗涤该反应的混合物得到用水溶胀了的二缩醛的含水浆状物；向其中加入粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂，接着在室温或加热下进行搅拌获得一均匀的浆状物；在需要时将该
30 均匀的浆状物过滤得一湿饼；干燥该均匀的浆状物或湿饼获得一干的产

物，或在搅拌下干燥该均匀的浆状物和湿饼使其粒化。该干产物或粒状的产物就是本发明的二缩醛组合物。在需要时，可将该干产物或粒状产物形式的本发明的组合物进行分粒或粉碎，或可将该粉碎产物在需要时进行分粒或粒化。

5

采用含水体系的反应例如在美国专利 No.5,023,354 中得到描述。简单地说，其特征为以水为溶剂并且在其用量相当于反应底物重量的 10% 或更多的酸催化剂存在下，将任意取代的苯甲醛与多元醇如山梨糖醇进行缩合反应。

10

将通过所说的含水体系的反应而得到的反应混合物进行中和并且用水洗涤该经中和的反应混合物得到上述的含水浆状物。该含水浆状物是用水溶胀的，该浆状物含有独特的二缩醛纤维状晶体，而且大量的水渗入到结晶当中。

15

均匀地分散于通过所说的含水体系反应而得到的二缩醛的含水浆状物中的粘合剂和如果需要的添加剂如抗静电剂优选是亲水性的。

20

这种亲水性的粘合剂的例子包括含有羟基的并具有二元或以上的多元羧酸，优选带有 3-10 个碳原子并含有 1-3 个羟基的二元、三元或四元羧酸。其中特别优选的是 L 型酒石酸、D 型酒石酸、DL 型酒石酸，D 型、L 型或 DL 型乳酸，D 型、L 型或 DL 型苹果酸，D 型、L 型、DL 型柠檬酸和 α,β -二羟基六氢化邻苯二甲酸。也优选的是烷基(C₆-C₁₄)硫酸酯盐和烷基(平均链长为 12)苯磺酸钠，其中可包括硫酸钠等。

25

亲水性添加剂的例子包括抗静电剂如硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、油酸单甘油酯、油酸二甘油酯、肉豆蔻酸单甘油酯、肉豆蔻酸二甘油酯、月桂酸单甘油酯、月桂酸二甘油酯和聚乙二醇单硬脂酸酯等。

30

相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，亲水性粘合剂的用量

优选为约 0.1-10 重量份，更优选为约 0.2-5 重量份。相对于每 100 重量份的式(1)所示的二缩醛，亲水性添加剂如抗静电剂的用量优选为 0.01-8 重量份，更优选为 0.1-5 重量份。

5 但是，即使在所使用的粘合剂和如果需要的添加剂是亲脂性的时，也可使用。

10 在上述(1)-(3)方法中，在边搅拌边干燥浆状物或湿饼的同时对该浆状物或湿饼进行粒化的方法不受限制，只要能将有有机溶剂和水除去即可。可使用用于工业目的常规方法。例如在搅拌并且用气流或热能传递介质在 20-180℃下在常压或减压下加热约 1-20 小时进行干燥的同时将该浆状物或湿饼进行粒化。

15 该浆状物或湿饼可在不搅拌的条件下进行干燥，但从工业化的角度看，优选在搅拌条件下对浆状物进行干燥和粒化。

20 干燥后的粉末粒化的方法不受限制，只要能够达到本发明所预期的结果即可。但通常可使用一般的用于工业目的的粒化机对粉末进行粒化。在这种情况下，可用水或有有机溶剂来润湿二缩醛粉末。该粒化机可以是例如各种挤压造粒机和压缩造粒机如压片机中的任何一种。

25 粉碎的方法不受限制，只要能够达到本发明所预期的结果即可。可使用一般的用于工业目的的各种粉碎设备，它包括超雾粉碎机、粉碎机、步冲轮廓机、锤碾磨机、微量碾磨机、交叉流式碾磨机和栓式碾磨机。

聚烯烃树脂成核剂

30 通过上述方法获得的本发明的粉末状或粒状二缩醛组合物，由于粘合剂均匀地分散到整个二缩醛颗粒中而引起熔点降低效果，本发明组合物的熔点与二缩醛本身的熔点相比显著地降低。

结果，本发明的组合物在熔融树脂或各种流体中的溶解速率提高，并且其溶解性和分散性得到了充分的改善。同时由于粘合剂的效果，增加了该组合物的堆积密度，并因此可对该组合物进行密实的包装。在需要时，采用任何一种挤压造粒机或压缩造粒机可将粉末状的二缩醛组合物制成所需要的形状和大小的颗粒。该粉末或粒状的二缩醛组合物在流动性和输送性、抑制粉尘的产生和改善固化性质如抑制对玻璃和金属的粘附方面得到了改善。另外，当本发明的组合物中含有添加剂如抗静电剂时，本发明的组合物作为固体，其可操作性得到改善。

10

按照上述的观点，与将普通的二缩醛加入到聚烯烃树脂的方法相比，本发明的二缩醛组合物当其被用作聚烯烃树脂成核剂时，可获得更好的原料输送性，并且同时使得在极其低的捏和温度下并以好的生产性对其进行挤压模塑成为可能。含有二缩醛和聚烯烃树脂的高浓度的母炼胶丸能够非常容易地制备。加热和捏和二缩醛组合物与熔融树脂的平均混合时间是短暂的，因此能显著地改善树脂组合物的生产性。加之，低温模塑排除了二缩醛的升华并抑制了其热分解，排除模塑过程中所产生的污点和气味。更进一步地是利用本发明的组合物可奇迹般地减少在聚烯烃树脂组合物中的未分散物质，并能显著地改善生产性和质量。

20

通过使用分极旋光显微镜在交叉尼科耳起偏振器和分析器下进行观测可容易地确定粘合剂是否已均匀地分散于粒状的二缩醛组合物颗粒的表面和内部。

25

包含有本发明的二缩醛组合物的聚烯烃树脂成核剂，在需要时，可含有其它成份如常规地用作树脂中和剂的硬脂酸钙或类似的金属皂类、颜料和自由基抑制剂或类似的稳定剂。

可将本发明的粉末或粒状的二缩醛组合物或所说的二缩醛组合物与聚烯烃树脂通过注射模塑或挤压模塑制成母炼胶丸。对加入到聚烯烃

30

树脂中的 2-20%，优选为 5-15%的母炼胶丸的量没有限制，并且可以适当地选择，只要能够达到本发明所预期的结果即可。通常，相对于每 100 重量份的聚烯烃树脂，按照式(1)所示的二缩醛计算该母炼胶丸的加入量为约 0.01-5 重量份，优选为约 0.05-3 重量份。以在指定范围内的量加入的母炼胶能充分体现出本发明的效果。

聚烯烃树脂组合物

本发明的聚烯烃树脂组合物可通过将本发明的二缩醛组合物与聚烯烃树脂混合制成。

10

正如上面所讨论的那样，本发明的二缩醛组合物能在比由式(1)表示的构成所说二缩醛组合物的二缩醛本身的熔点低的温度下熔融。通过使用本发明的二缩醛组合物作为聚烯烃树脂的成核剂，与向聚烯烃树脂中加入普通的二缩醛相比，可使聚烯烃树脂在明显低得多的温度下捏合和挤压成形。并且由于加热和捏合的平均混合时间缩短，使得聚烯烃树脂组合物的生产性明显提高。

15

用于本发明的聚烯烃树脂是那些具有 5-100%，优选 15-95%的结晶度的聚烯烃树脂。这些树脂的具体例子是聚乙烯基树脂，有规立构聚丙烯基树脂，有规立构聚丁烯基树脂，以及有规立构乙烯-丙烯-丁二烯或类似的三元共聚物树脂。

20

聚乙烯基树脂的例子包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯，以及乙烯含量大于或等于 50%的乙烯共聚物。

25

聚丙烯基树脂的例子包括丙烯均聚物、丙烯含量大于或等于 50%的丙烯共聚物。

聚丁烯基树脂的例子包括丁烯均聚物以及丁烯含量大于或等于

30

50%的丁烯共聚物。

上述共聚物可以是无规共聚物或者是嵌段共聚物。这些树脂的有规立构性可以是全同立构或者是间规立构。

5

能形成上述各共聚物的共聚单体可以是，例如，乙烯，丙烯，丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十一烯，十二烯以及类似的 α -烯烃；1,4-内-亚甲基环己烯和类似的双环型单体；(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯以及类似的(甲基)丙烯酸酯；乙酸乙烯酯；以及马来酸。

10

已知的催化剂可以无限制地用于这些聚合物的制备。可用的催化剂不仅包括本领域常用的自由基聚合催化剂和齐格勒-纳塔催化剂，也包括含有由主要含氯化镁或类似的卤化镁的载体负载的过渡金属化合物(例如，卤化钛如三氯化钛或四氯化钛)与一种烷基铝化合物(如三乙基铝或二乙基氯化铝)的结合的催化剂体系，以及茂金属催化剂。

15

可推荐的用于本发明的聚烯烃树脂的熔体流动速率(后面将记为“MFR”，按照 JIS K 7210-1976 标准方法规定)可以按照所采用的模塑方法以及模塑制品所需要的物理性质进行合理的选择。聚烯烃树脂的 MFR 通常是 0.01-200 克/10 分钟，优选 0.05-100 克/10 分钟。也可推荐使用不同类型或不同 MFR 的聚烯烃树脂的混合物，只要该混合物的 MFR 在上述指明的范围内。

20

25

用作成核剂的本发明的粉末或颗粒状二缩醛组合物相对于聚烯烃树脂的量可以无限制地合适地选择，只要能获得本发明所期待的效果即可。通常相对于每 100 重量份量的聚烯烃树脂，二缩醛组合物的加入量按式(1)所表示的二缩醛计算大约为 0.01-5 重量份，优选为大约 0.05-3 重量份。当二缩醛按上述范围的量加入时，可以充分表现出本发明的效果。

30

本发明的聚烯烃树脂组合物在必要时可以含有金属皂。这种非必选地加入到聚烯烃树脂中的金属皂,已知的是 C_{16} - C_{22} (优选 C_{16} - C_{18})的脂肪酸或 12-羟基硬脂酸的锂盐、钠盐、钾盐和钙盐。为了改善树脂组合物的透明度,所说锂盐以及所说锂盐与所说钙盐的结合是特别可推荐的。

5

本发明粉末或颗粒状二缩醛组合物可以用于与各种树脂添加剂结合以形成母炼胶,只要本发明期待的效果不受损害。另一方面,可按二缩醛组合物和添加剂的一般比例制备丸状产品。明确地说,为了制备聚烯烃树脂组合物并进行模压,可以预先制备出含有各种树脂添加剂的粉末或颗粒状的二缩醛组合物并将之加入到聚烯烃树脂中以得到一种树脂组合物,或者当向聚烯烃树脂中加入这种带有各种添加剂的二缩醛组合物时进行模压,而不是单独地向聚烯烃树脂中分别加入该二缩醛组合物和其它树脂添加剂。这样就可明显改善聚烯烃树脂模压时的工作效率。

10

15

这些树脂添加剂的例子包括由日本卫生烯烃和苯乙烯塑料联合会编写的“添加剂正规列表”(The Tables of Positive Lists of Additives)(1995年1月)中所列的,用于聚丙烯、聚乙烯或聚丁烯的各种树脂添加剂。这些添加剂的更具体的例子是稳定剂[例如,磷化合物如亚磷酸二(十八烷醇)季戊四醇酯和 Irgaphos 168; 金属化合物如 2-乙基己酸锌; 环氧化合物如环氧化豆油和环氧化亚麻仁油; 氮化合物如蜜胺; 磷化合物如亚磷酸三(壬基苯酯); 和硫化物如 3,3'-硫代二丙酸二烷基酯]; 紫外吸收剂[例如,二苯酮化合物如 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮和 2-羟基-4-正辛氧基二苯酮, 和苯并三唑化合物如 2(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑]; 抗氧化剂[例如苯酚类化合物如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和四-(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷, 和磷化物如亚磷酸(2,4-二叔丁基苯酯)], 硅油[例如二甲基聚硅氧烷和甲基苯基聚硅氧烷], 填充剂[例如,粘土,高岭石,滑石,水滑石,云母,沸石,珍珠岩,硅藻土,碳酸钙,玻璃(粉或纤维)和木粉], 发泡剂, 发泡助剂, 交联剂, 交联促进剂, 阻燃剂, 分散剂, 加工助剂和类似的树脂添加剂。

20

25

30

本发明的聚烯烃树脂组合物可以通过,例如,一种包括将聚烯烃树脂(粉末或薄片)、含有本发明的二缩醛组合物的成核剂以及必要时的金属皂和所说其它树脂添加剂进行混合以得到一种粉状的聚烯烃树脂组
5 合物的方法来制备;或者通过另一种方法来制备,该方法还进一步包括:将所说粉状聚烯烃树脂组合物通过加热(例如加热温度为 150-300 °C,优选 170-240°C,更优选 180-220°C,特别是在高于该二缩醛组合物的熔点的温度下)使其熔融并捏合,挤压该捏合的熔融物,冷却该挤压出的条带(通过,例如,将该条带放置在水中将其冷却至,例如,大约
10 80-20°C),并切割该冷却的条带从而得到不含因未分散的二缩醛而引起的白色斑点的丸状产物。

在低于二缩醛组合物熔点的温度下捏合聚烯烃树脂和二缩醛组合物、挤压混合物并冷却该挤压出的条带,就会使聚烯烃树脂组合物丸状
15 产物中存在因未分散的二缩醛而引起的白色斑点。

通过使用任何上述类型的丸状产物,采用后面将要描述的注射模塑、挤压模塑或其它模塑方法,可以制备出不含白色斑点的模塑制品。

20 聚烯烃树脂模塑制品

本发明的二缩醛组合物的熔融温度明显低于构成所说二缩醛组合物的由式(1)表示的二缩醛的熔点。因此,本发明的树脂组合物可以通过传统的方法在比含有普通二缩醛的树脂组合物的模塑温度低的温度下进行模塑成形。

25

所以,低温模塑成形可预防二缩醛的升华并抑制其热降解,避免在模制过程中产生污点和气味的问题。此外,聚烯烃组合物中未分散的组分令人惊奇地减少,因此生产性和产品质量明显改善。

30 这种模塑方法可以按丸状树脂模塑的方式进行,或者按使用没有成

丸的粉状聚烯烃树脂组合物直接模塑的方式进行。

5 由按照本发明的不含因未分散的二缩醛而产生的白色斑点的丸状聚烯烃树脂组合物，通过如传统的挤压模塑、注射模塑、吹模模塑、注射-吹模模塑或者类似的方法制得的聚烯烃树脂模塑制品具有良好的透明度。存在有因未分散的二缩醛而产生的白色斑点的丸状聚烯烃树脂组合物也可按照类似模塑方法制成具有良好的透明度的聚烯烃树脂模塑制品。由于聚烯烃树脂组合物丸是在较低温度下制备成的，使聚烯烃树脂模塑制品不仅具有优良的透明度，而且其外观不变色(黄化)。

10

粉状聚烯烃树脂组合物通过如传统的挤压模塑、注射模塑、吹模模塑、注射-吹模模塑或类似方法，同时将树脂温度设定为等于或高于二缩醛组合物的熔点而制得的聚烯烃树脂模塑制品具有良好的透明度。

15

在两种情况下，由上述挤压模塑方法得到的透明板材均可以用传统的空压成型等方法将其进一步加工转化，从而使聚烯烃树脂产品具有良好的透明度。

20

如已经描述的那样，粉状聚烯烃树脂组合物中所含的二缩醛组合物具有低至 185-230℃的熔点。因此很明显，在上述传统模塑方法的情况下，二缩醛组合物或形成白色斑点的未分散的二缩醛在二缩醛组合物的熔融温度下将变成液体，并分子水平上迅速溶解或分散在熔融的树脂中，从而使模塑制品具有良好的透明度。这一结果是出人意料的，采用熔点为 255-280℃的普通二缩醛本身从未取得如此的效果。

25

其结果是，制备不含因未分散的二缩醛而产生的白色斑点的丸状聚烯烃树脂组合物并不总是必需的。因此，在较低温度和较高速度下生产丸状聚烯烃树脂组合物现在已成为可能，这从设备和节能来看具有明显的优势。另外，二缩醛组合物的熔点降低至低于二缩醛本身的熔点可以
30 预防二缩醛在模塑过程中的升华，从而使模塑操作过程中的污染变得最

小，结果是提高了模塑产量、模塑效果和生产效率。

5 按照本发明，模塑成形不仅可以在常规采用的条件下进行，也可以在低于常规所用温度的熔融树脂温度下进行。因此，例如，进行注射模塑的条件可以是：熔融树脂的温度=170-260℃，特别是 180-245℃，模塑温度=80-10℃，特别是 60-20℃。进行挤压模塑的条件可以是：熔融树脂的温度=170-260℃，特别是 180-245℃，冷却温度=80-10℃，特别是 60-20℃。

10 这样得到的模塑制品可以是薄片、瓶、箱、盖、杯、管等等形式，可用于各种箱、容器等等，也可用作汽车保险杆。

其它用途

15 本发明的二缩醛组合物不仅能起聚烯烃树脂成核剂的作用，而且还可作为胶凝剂，粘度控制剂，触变剂，防沉降剂，油水分离剂，或者各种流体的凝结剂，或者作为聚烯烃树脂以外的树脂的成核剂。因此该二缩醛组合物可以用在常规二缩醛已经应用的领域，例如粘合剂，涂料组合物，香水和除臭剂，水处理剂，溢油回收用固化剂，香料，化妆品，民用工程用结构的材料，润滑剂，防锈剂，农用化学品，药品，仿药物
20 制品，燃料，墨水，粘糊剂等等。

实施例

后面的实施例用于详细地描述本发明。下列方法用于测定或评价粉末或颗粒化二缩醛组合物的颗粒直径的平均值、熔点、堆积密度、流动性
25 性质、均匀性、粘附力、粉尘抑制制度、透明度(阴霾)以及分散性。

平均颗粒直径(颗粒直径的平均值(中值直径))

颗粒直径的平均值(中值直径)是从由带有激光衍射/散射的仪器(Horiba 株式会社生产，商品名为“LA-910”)以蒸馏水为分散介质测得的颗粒大小分布测量值通过计算而得到的。颗粒直径的平均值(中值直
30

径)此后将简称为“平均粒径”。

熔点

5 熔点的测量是在差示扫描量热仪(岛津公司生产, 商品名为“DSC-50”)上在 20℃/分钟的加热速率下进行, 相应于二缩醛的峰的温度即为熔点。样品用量为 5 毫克, 并用 5 毫克的硅胶作为标准样品。

堆积密度

10 在 20℃的温度和 60%的湿度下, 将装有 35 克样品、直径为 38mm 的 200ml 测量圆筒从 10cm 的高度处向一块橡胶垫上敲落 50 次。然后从该测量圆筒中样品的体积计算得到堆积密度。重复三次该步骤得到一个平均值, 作为该测量测得的堆积密度。堆积密度越大, 粉末的流动性质越好。

流动性质

15 将 1 克样品放在一个不锈钢容器(5cm 长, 10cm 宽, 5cm 深)底部的末端部位。将该容器倾斜以找到样品的休止角度, 在该角度时样品表面的颗粒开始滑落。该休止角度用作流动性质的一个指标。休止角度越小, 流动性越高。

20

均匀性(粉化产品的颗粒中粘结剂均匀分散度的确认)

25 由粉化而得到的粉末二缩醛组合物用分极旋光显微镜在室温和在升高温度时在交叉的 Nicol 偏振器和分析器下凭视觉进行检验。粘结剂在粉末组合物的颗粒中均匀分散的组合物被评价为○, 而粘结剂在颗粒中非均匀分散的组合物被评价为×。

粘附力

30 将 5 克粉末二缩醛组合物放在一个 75ml 的玻璃瓶中。将瓶盖盖, 摇动 1 分钟, 并让其直立。检查瓶的内壁用于检验组合物的粘附。该粘附按照下列标准来评价:

- ◎：无粘附，
○：轻微的粘附，
△：有一定的粘附，
×：可观的粘附。

5

粉尘抑制度

将 10 克样品从 50cm 高处一次滴下。五分钟后，按下列标准凭视觉检测并评价灰尘生成度：

- ◎：基本无灰尘生成，
○：轻微的灰尘生成，
△：有一定的灰尘生成，
×：大量的灰尘生成。

10

阴霾值(透明度改善性)

- 15 用阴霾计(由 Toyo Seki Seisakusho 生产)按照 JIS K6714 和 JIS K6717 标准方法测定阴霾值。该值越小，透明度越高。

分散性(在聚烯烃树脂组合物中的二乙缩醛组合物的分散性)

- 20 凭视觉计数在 10 块试验样片(5cm×5cm×1cm)中未分散的成核剂的白色斑点的数目，以得到每一样片中白色斑点的平均数目。数目越小，分散性越高。每片中 0.5 或更多的白色斑点的存在是实际应用中作为次等品的标志。

粘合剂(和添加剂)的比例

- 25 指出了粘合剂的量(以及添加剂的量，如果使用)相对于二缩醛和粘合剂(以及添加剂，如果使用了添加剂的话)的总重量的百分数。

实施例 1

- 30 将 450 克 1,3:2,4-O-二亚苈基-D-山梨糖醇(平均粒径为 20 微米，下文称之为“D”)和 1500 毫升乙醇置于 5 升的装配有搅拌器、带有淹析

器的冷凝器、温度计和气体入口的全能混合机(Dalton 的产品)中。在回流下的氮气流中将混合物以 50-60 rpm 的速率搅拌 1 小时。所得的体系为溶胀的浆状物。

- 5 接着, 加入 50 克硬脂酸(酸值为 197 mg KOH/g, 下同), 接着再在回流下搅拌 2 小时。

将混合物体系冷却至 50℃, 并将溶剂从该体系中逐渐减压去除。

- 10 在将大部分的乙醇除去后, 在 50℃/10 mmHg 对残余物搅拌干燥 8 小时的过程中, 残余物成为颗粒状。用家用混合器对干燥的颗粒粉碎 10 分钟, 以得到粉状的二缩醛组合物。

- 15 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 1。

实施例 2

- 20 向与实施例 1 中的同类型的反应器中装入 450 克 “D” 和 1500 毫升甲醇。在回流下的氮气流中以 50-60 rpm 的速率搅拌混合物。所得的体系为溶胀的浆状物。

- 25 加入 13.5 克 DL-苹果酸(酸值为 807mg KOH/g, 下同)溶于 100 毫升水中而得的溶液, 接着在回流下再搅拌 2 小时。以后的步骤按照与实施例 1 中相同的方式进行, 得到粉状的二缩醛组合物。

- 30 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 1。

比较例 1

- 30 除了对 “D” 的处理不使用硬脂酸外, 按照实施例 1 的步骤制备二

缩醛粉末。

对所获得的二缩醛粉末的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 1。

5

表 1

	粘合剂		平均 粒径 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	堆积 密度 (g/cm^3)	休止 角 (度)	均匀 性	粘附 力	粉尘 抑制制度
	种类	比例 (wt.%)							
实施例 1	硬脂酸	10	25	217	0.44	60	○	○	○
实施例 2	DL-苹果酸	2.9	20	195	0.30	65	○	○	○
比较例 1	—	—	20	227	0.20	75<	—	×	×

实施例 3

除了用 1,3:2,4-双-O-(对甲基苄基)-D-山梨糖醇(平均粒径为 20 微米, 下文称之为“MD”)代替“D”外, 按照实施例 1 的步骤制备粉状二缩醛组合物。

10

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

15

实施例 4

除了相对于每 400 克“MD”采用 100 克硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备二缩醛组合物。

20

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 5

除了相对于每 250 克“MD”采用 250 克硬脂酸外, 按照实施例 3

的步骤制备粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

5

实施例 6

将 150 克乙醇加入到实施例 4 的自“MD”制备得的 400 克粉状二缩醛组合物中，得到一糊状物。采用挤出造粒机(Eck 造粒机, Fuji Denki Kogyo Co., Ltd.的产品)，通过使浆状物从多孔盘上的 3 mm 直径的穿孔中挤出而将浆状物制成条状的固体。

10

将所得固体在 50°C/10 mmHg 下干燥 8 小时，并切成 5 mm 长的圆柱体。用家用混合机对所得的圆柱体粉碎 1 分钟，制得粉状的二缩醛组合物。

15

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 7

将实施例 3 中自“MD”制得的粉状二缩醛组合物进一步粉碎并过筛，得到平均粒径为 5 微米的粉状二缩醛组合物。

20

对所获得的二缩醛组合物的熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

25

实施例 8

向与实施例 1 中的同类型的反应器中装入 273 克 D-山梨糖醇和 15 克离子交换水，制成溶液。继续向反应器中加入 360 克对甲基苯甲醛、550 克环己烷、400 克甲醇和 30 克对甲苯磺酸一水合物。在反应器中的空气用氮气置换后，将反应器中的内含物在氮气气氛中边搅拌边加热。

30

随着甲醇和水以汽-液平衡混合物或共沸混合物的形式从体系中被除去，反应温度上升。当反应温度达 74℃ 时，加入 60 克甲醇。重复该步骤 5 次。由此得到含“MD”的反应粗产物。

- 5 将粗产物冷却至室温，以 14 克 KOH 溶于 200 克甲醇而得的溶液进行中和，并于 60℃ 洗涤 5 次，每次用 600 克水。

向所得的用环己烷溶剂溶胀的二缩醛浆状物中加入 64.3 克硬脂酸和 4.0 克 L-酒石酸(酸值为 748 mg KOH/g)，接着在 70℃ 下搅拌 2 小时。

10

加入 600 克温水后，在不高于 100℃ 的温度下加热所得的混合物，以蒸馏除去环己烷，结果该环己烷分散介质被水分散介质所替代。

- 15 结果是，当温度达到 100℃ 时，在同时逐渐减压下，水被从体系中蒸馏掉了，然后在 50 mmHg 的压力和 80℃ 的干燥温度下对所得残余物进行干燥，而将所述残余物粒化，以制得粒状产物。

在家用混合器中将上述粒状产物粉碎 10 分钟，制得含“MD”的粉状二缩醛组合物。

20

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 9

- 25 除了用二十二烷酸(酸值为 165 mg KOH/g)代替硬脂酸外，按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

30

实施例 10

除了用褐煤酸蜡(酸值为 140 mg KOH/g, Client Japan 的产品, 商品名为“HOE-WAX S FLAKES”)来代替硬脂酸和使用 750 ml 乙醇和 750 ml 环己烷的溶剂混合物来代替 1500 ml 的乙醇外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

10 实施例 11

除了用脱氢枞酸(酸值为 186 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 12

除了用苯甲酸(酸值为 459 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 13

除了用 1.35 克 L-酒石酸(酸值为 748 mg KOH/g)代替 50 克硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粒状二缩醛组合物。该粒状产物不经历以家用混合器粉碎成粉末的步骤。

对所获得的颗粒的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 14

除了用琥珀酸(酸值为 950 mg KOH/g)代替硬脂酸外,按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

5

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 15

除了用 DL-苹果酸代替硬脂酸外,按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

10

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

15

实施例 16

除了用 23.7 克柠檬酸(酸值为 876 mg KOH/g,下同)代替 50 克硬脂酸外,按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

20

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 17

除了用柠檬酸代替硬脂酸外,按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

25

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

30

实施例 18

除了用 12-羟基硬脂酸(酸值为 187 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

5 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 19

除了用胆酸(酸值为 137 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

10

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 20

15

除了用柠檬酸单硬脂酸酯(酸值为 245 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

20

实施例 21

除了用柠檬酸二(十八烷基)酯(酸值为 77 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

25

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

实施例 22

除了用 L-谷氨酰胺(酸值为 384 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

30

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

5 实施例 23

除了用单十八烷醇季戊四醇二亚磷酸酯(酸值为 131 mg KOH/g)代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状二缩醛组合物。

10 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

比较例 2

除了对“MD”的处理不采用硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备粉状固体。

15

对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

比较例 3

20 除了用十八烷醇代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状固体。

对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

25

比较例 4

除了用胆甾醇代替硬脂酸外, 按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状固体。

30 对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀

性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

比较例 5

5 除了用枞醇代替硬脂酸外，按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状固体。

对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

10 比较例 6

除了用二硬脂酰基甲胺代替硬脂酸外，按照实施例 3 的步骤制备含“MD”的粉状固体。

15 对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

比较例 7

20 除了用“MD”代替“D”，采用石蜡代替硬脂酸，并用 750 ml 乙醇和 750 ml 环己烷的混合溶剂代替 1500 ml 的乙醇外，按照实施例 1 的步骤制备含“MD”的粉状固体。

对所获得粉状固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 2。

25 比较例 8

在 5 升的全功能混合器(Dalton 的产品)中，将 50 克硬脂酸于 60℃溶解在 150 克甲醇中。在 60℃向该溶液中加入 28 克 28.5%的碳酸钠水溶液，接着进行 10 分钟的搅拌。然后，逐渐加入 500 克离子交换水。搅拌该混合物制得硬脂酸的乳液。

30

5 将 450 克的“MD”加入到上述乳液中。停止加热后，对所得混合物进行搅拌，得到一种白色粘性奶液。该奶液用稀盐酸中和，过滤，用水洗涤，干燥，得到干的粉末。将所得的干粉末在家用混合器中粉碎 10 分钟，制得粉末固体。对所获得的粉末固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

比较例 9

10 除了将离子交换水的量从 500 克改为 375 克并将 1,3:2,4-双-O-(对甲基亚苄基)-D-山梨糖醇(“MD”)的用量从 450 克改为 200 克外，按照比较例 8 的步骤制备粉状固体。对所获得粉末固体的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 2。

表 2

	粘合剂		平均 粒径 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	堆积 密度 (g/cm^3)	休止角 (度)	均匀性	粘附力	粉尘 抑制度
	种类	比例 (wt.%)							
实施例 3	硬脂酸	10	25	240	0.43	60	○	○	○
实施例 4	硬脂酸	20	30	234	0.56	55	○	○	◎
实施例 5	硬脂酸	50	35	220	0.85	50	○	◎	◎
实施例 6	硬脂酸	20	450	235	0.81	50	○	◎	◎
实施例 7	硬脂酸	10	5	240	0.35	60	○	○	○
实施例 8	硬脂酸 L-酒石酸	9.9 0.62	25	200	0.52	60	○	○	◎
实施例 9	二十二烷酸	10	25	244	0.45	60	○	○	○
实施例 10	褐煤酸蜡	10	25	247	0.51	55	○	○	◎
实施例 11	脱氢枞酸	10	25	246	0.43	60	○	○	○
实施例 12	苯甲酸	10	20	214	0.31	65	○	○	○
实施例 13	L-酒石酸	0.3	500	207	0.55	50	○	◎	◎
实施例 14	琥珀酸	10	20	184	0.31	65	○	○	○
实施例 15	DL-苹果酸	10	20	168	0.32	65	○	○	○
实施例 16	柠檬酸	5	20	195	0.30	65	○	○	○
实施例 17	柠檬酸	10	20	166	0.33	65	○	○	○
实施例 18	12-羟基硬脂酸	10	25	242	0.43	60	○	○	○

表 2 (续)

	粘合剂		平均 粒径 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	堆积 密度 (g/cm^3)	休止角 (度)	均匀性	粘附力	粉尘 抑制度
	种类	比例 (wt.%)							
实施例 19	胆酸	10	30	244	0.45	60	○	○	○
实施例 20	柠檬酸单硬脂酸酯	10	25	230	0.48	60	○	○	○
实施例 21	柠檬酸二硬脂酸酯	10	25	249	0.53	60	○	○	◎
实施例 22	L-谷氨酰胺	10	25	207	0.35	60	○	○	○
实施例 23	单十八烷醇季 戊四醇二亚磷酸酯	10	25	224	0.41	60	○	○	○
比较列 2	—	—	20	262	0.20	75<	—	×	×
比较列 3	十八烷醇	10	20	261	0.29	65	○	△	△
比较列 4	胆甾醇	10	20	260	0.29	70	○	△	△
比较列 5	枞醇	10	20	261	0.29	70	○	△	△
比较列 6	二硬脂酰基甲胺	10	20	261	0.29	70	○	△	△
比较列 7	石蜡	10	30	260	0.60	55	○	◎	◎
比较列 8	硬脂酸 (表面-包衣)	10	25	260	0.39	60	×	○	○
比较列 9	硬脂酸 (表面-包衣)	20	25	255	0.49	60	×	○	○

实施例 24

除了用 1,3:2,4-双-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇(平均粒径为 20 微米, 下文称之为“DMD”)代替“D”外, 按照实施例 1 的步骤制备粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 3。

10 实施例 25

除了用 13.5 克柠檬酸代替 50 克硬脂酸外, 按照实施例 24 的步骤制备含大量“DMD”的粉状二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 3。

实施例 26

除了用“DMD”代替“MD”外, 按照实施例 13 的步骤制备二缩醛组合物。

对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 3。

比较例 10

除了在处理“DMD”时不用硬脂酸外, 按照实施例 24 的步骤制备粉末。

对所获得粉末的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 3。

表 3

	粘合剂		平均 粒径 (μm)	融点 (℃)	堆积 密度 (g/cm³)	休止 角 (度)	均匀 性	粘附 力	粉尘 抑制度
	种类	比例 (wt.%)							
实施例 24	硬脂酸	10	25	249	0.43	60	○	○	○
实施例 25	柠檬酸	2.9	20	210	0.30	65	○	○	○
实施例 26	L-酒石酸	0.3	470	205	0.60	50	○	◎	◎
比较例 10	—	—	20	276	0.20	75<	—	×	×

实施例 27

5 除了向 400 克“MD”中加入 50 克硬脂酸和 23.5 克抗静电剂甘油单硬脂酸酯(酸值为 5 mg KOH/g，下同)外，按照实施例 1 的步骤制备粉状二缩醛组合物。

10 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 28

15 除了向 400 克“MD”中加入 47.1 克硬脂酸、1.2 克 L-酒石酸和 2.0 克丁基萘磺酸钠的水溶液 30 克外，按照实施例 1 的步骤制备粉状二缩醛组合物。

20 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 29

 向与实施例 1 中的同类型的反应器中装入 450 克“MD”和 1500 ml 甲醇。以 50-60 rpm 的速率对所得的混合物在氮气气氛中回流条件下搅拌 1 小时。所得体系为一溶胀的糊状物。

向上述体系中加入 4.5 克 L-酒石酸溶于 20 ml 水而得的溶液和 50 克硬化蓖麻油，然后在回流下进行 2 小时的搅拌。将混合物体系冷却至 50℃，并将溶剂从该体系中逐渐减压去除。在将大部分的乙醇除去后，
5 在 10 mmHg 的压力下对所余体系在搅拌下干燥 8 小时，制得干粉末。

用家用混合器将所得的干燥粉末粉碎 10 分钟，以得到含大量“MD”的粉状二缩醛组合物。

10 对所获得的二缩醛组合物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 30

向与实施例 1 中的同类型的反应器中装入 273 克 D-山梨糖醇和 15 克离子交换水，制成溶液。向所得的溶液中再加入 360 克对甲基苯甲醛、
15 550 克环己烷、400 克甲醇和 30 克对甲苯磺酸一水合物。在反应器中的空气用氮气置换后，将反应器中的内含物在氮气气氛中边搅拌边加热。随着甲醇和水以汽-液平衡混合物或共沸混合物的形式从体系中被除去，反应温度上升。当反应温度达 74℃时，加入 60 克甲醇。重复该步
20 骤 15 次。然后将体系冷却到室温，以 14 克 KOH 溶于 200 克甲醇而得的溶液进行中和，并于 60℃洗涤 7 次，每次用 600 克水。

向所得的用环己烷溶剂溶胀的二缩醛中加入 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸(酸值为 748 mg KOH/g)，接着在 70℃下搅拌 2 小
25 时。

向上述体系中加入 600 克温水，并将所得该体系在 100℃下加热以蒸馏除去环己烷，结果该环己烷分散介质被水分散介质所替代。

30 在温度达到 100℃后，在同时逐渐减压下，水被从体系中蒸馏掉

了,然后在 50 mmHg 的压力和 80℃的干燥温度下将其干燥 10 小时,在此期间将所得二缩醛组合物进行粒化,制得干燥的粒状产物。

5 对所获得的干燥粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 31

10 向与实施例 1 中的同类型的反应器中装入 273 克 D-山梨糖醇和 15 克离子交换水,制成溶液。继续向反应器中加入 402 克 3,4-二甲基苯甲醛、550 克环己烷、400 克甲醇和 30 克对甲苯磺酸一水合物。在反应器中的空气用氮气置换后,将反应器中的内含物在氮气气氛中边搅拌边加热。随着甲醇和水以汽-液平衡混合物或共沸混合物的形式从体系中被除去,反应温度上升。当反应温度达 74℃时,加入 60 克甲醇。重复该步骤 10 次。将所得体系冷却至室温,以 14 克 KOH 溶于 200 克甲醇而得的溶液进行中和,并于 60℃洗涤 7 次,每次用 600 克水。

20 向所得的用环己烷溶剂溶胀的二缩醛中加入 6.2 克十二烷基苯磺酸钠和 2.5 克 L-酒石酸(酸值为 748 mg KOH/g),并在 70℃下对所得混合物搅拌 2 小时。然后,向所得体系中加入 600 克温水,并将体系加热至 100℃下以从体系中蒸馏除去环己烷,结果该环己烷分散介质被水分散介质所替代。

25 在反应体系温度达到 100℃后,在同时逐渐减压下,水被从体系中蒸馏掉了,然后在 50 mmHg 的压力和 80℃的干燥温度下干燥 10 小时,在此期间将所得二缩醛组合物进行粒化,制得粒状产物。

对所获得的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

30 实施例 32

除了采用 3.1 克十二烷基苯磺酸钠、3.1 克 L-酒石酸和 62.1 克二十二烷酸代替 6.2 克十二烷基苯磺酸钠和 2.5 克 L-酒石酸外，按照实施例 31 的步骤制备粒状产物。

- 5 对所获得的含“DMD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 33

- 10 除了采用 5.8 克十二烷基苯磺酸钠代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

- 15 对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 34

- 20 除了采用 17.4 克十二烷基苯磺酸钠代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

- 对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

25 实施例 35

- 除了采用 5.8 克 α -链烯(C₁₈)磺酸钠代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

- 30 对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表

4。

实施例 36

除了采用 17.4 克月桂基硫酸钠代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 37

除了采用 17.4 克二硬脂酸铝代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 38

除了采用 62.1 克二硬脂酸铝代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制度进行了测量。所得结果列于表 4。

实施例 39

除了采用 17.4 克单硬脂酸铝代替 5.8 克十二烷基苯磺酸钠和 2.4 克 L-酒石酸外，按照实施例 30 的步骤制备粒状产物。

对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

5 实施例 40

除了采用 5.8 克月桂基硫酸钠和 11.6 克二硬脂酸铝代替 17.4 克十二烷基苯磺酸钠外，按照实施例 34 的步骤制备粒状产物。

10 对所获得的含“MD”的粒状产物的平均粒径、熔点、堆积密度、流动性质、均匀性、粘附力和粉尘抑制制度进行了测量。所得结果列于表 4。

表 4

	二 缩 醛	粘合剂和添加剂		平均 粒径 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	堆积 密度 (g/cm^3)	休止角 (度)	均匀性	粘附力	粉尘 抑制度
		种类	比例 (wt.%)							
实施例 27	MD	硬脂酸 甘油单硬脂酸酯	10.6 5	25	238	0.52	55	○	◎	◎
实施例 28	MD	硬脂酸 L-酒石酸 丁基苯磺酸钠	10.5 0.27 0.44	25	220	0.45	60	○	◎	◎
实施例 29	MD	L-酒石酸 硬化的蓖麻油	0.89 9.9	25	190	0.51	55	○	◎	◎
实施例 30	MD	L-酒石酸 十二烷基苯磺酸钠	0.41 0.99	3000	190	0.85	40	○	◎	◎
实施例 31	DMD	L-酒石酸 十二烷基苯磺酸钠	0.40 0.98	210	196	0.50	50	○	◎	◎
实施例 32	DMD	十二烷基苯磺酸钠 L-酒石酸 二十二烷酸	0.45 0.45 9.0	600	196	0.85	40	○	◎	◎
实施例 33	MD	十二烷基苯磺酸钠	0.99	300	248	0.41	40	○	◎	◎
实施例 34	MD	十二烷基苯磺酸钠	2.9	280	233	0.40	40	○	◎	◎
实施例 35	MD	α -链烯磺酸钠	0.99	280	251	0.40	40	○	◎	◎
实施例 36	MD	月桂基硫酸钠	2.9	300	204	0.40	40	○	◎	◎
实施例 37	MD	二硬脂酸铝	2.9	290	226	0.35	45	○	◎	○
实施例 38	MD	二硬脂酸铝	9.7	290	205	0.50	40	○	◎	◎
实施例 39	MD	单硬脂酸铝	2.9	290	239	0.35	40	○	◎	○
实施例 40	MD	月桂基硫酸钠 二硬脂酸铝	1.0 2.0	290	214	0.45	40	○	◎	◎

实施例 41

用 Henschel 混合器将 100 重量份的其乙烯含量为 3.0wt%的全同无规聚丙烯树脂(下文称之为“r-PP”)、0.2 重量份(以纯的二缩醛含量计算)的作为聚烯烃成核剂组合物的实施例 1 中制得的粉状二缩醛组合物、0.05 重量份的硬脂酸钙和 0.05 重量份的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(商品名为“Irganox 1010”，Ciba Geigy 的产品)进行干混合。

将上述干混合物熔融、捏合，并用单螺杆挤出机在 220℃进行挤压成型。用水冷却所得的条带并将之切割成丸粒。

将上述丸粒在树脂温度为 220℃和模塑温度为 40℃下进行注射模塑，以制备厚度为 1mm 的试验片材。测定其阴霾和由试验片材的成核剂组合物未分散导致的斑点数目。该结果列于表 5。

实施例 42-70

分别采用实施例 2-29 及 31 制得的各组合物作为“r-PP”的成核剂组合物，按照实施例 41 的步骤制备试验片材。

表 5 列出了各实施例中所用的二缩醛组合物的种类、制备丸粒的挤出温度和制备试验片材的注射模塑温度，以及就所述试验片材而测得的阴霾值和由试验片材中未分散的成核剂形成的白色斑点的数目。

比较例 11-20

分别采用比较例 1-10 制得的各组合物作为“r-PP”的成核剂组合物，按照实施例 41 的步骤制备试验片材。

表 5 列出了各实施例中所用的二缩醛组合物的种类、制备丸粒的挤出温度和制备试验片材的注射模塑温度，以及就所述试验片材而测得的

阴霾值和由试验片材中未分散的成核剂形成的白色斑点的数目。

比较例 21

除了不用成核剂二缩醛外，按照实施例 41 的步骤制备“r-PP”的
5 试验片材。

就该试验片材而测得的阴霾值和由试验片材中的未分散成核剂形成的白色斑点的数目均列于表 5 中。

表 5
对 r-PP 的成核作用效果

	二缩醛组合物		挤出和注塑 温度(°C)	阴霾值	未分散的斑点 数目(每片材)
	制备于	二缩醛			
实施例 41	实施例 1	D	220	17	0
实施例 42	实施例 2	D	220	17	0
实施例 43	实施例 3	MD	240	11	0
实施例 44	实施例 4	MD	240	11	0
实施例 45	实施例 5	MD	240	11	0
实施例 46	实施例 6	MD	240	11	0.1
实施例 47	实施例 7	MD	240	11	0
实施例 48	实施例 8	MD	240	11	0
实施例 49	实施例 9	MD	240	11	0.1
实施例 50	实施例 10	MD	240	11	0.2
实施例 51	实施例 11	MD	240	11	0
实施例 52	实施例 12	MD	240	11	0
实施例 53	实施例 13	MD	220	12	0
实施例 54	实施例 14	MD	220	11	0
实施例 55	实施例 15	MD	220	11	0
实施例 56	实施例 16	MD	220	11	0
实施例 57	实施例 17	MD	220	11	0
实施例 58	实施例 18	MD	240	11	0.1
实施例 59	实施例 19	MD	240	11	0.1
实施例 60	实施例 20	MD	240	11	0
实施例 61	实施例 21	MD	240	11	0.2
实施例 62	实施例 22	MD	220	11	0
实施例 63	实施例 23	MD	240	12	0
实施例 64	实施例 24	DMD	240	13	0.2
实施例 65	实施例 25	DMD	220	12	0
实施例 66	实施例 26	DMD	220	13	0
实施例 67	实施例 27	MD	240	10	0
实施例 68	实施例 28	MD	240	10	0
实施例 69	实施例 29	MD	220	11	0
实施例 70	实施例 31	DMD	220	12	0
比较例 11	比较例 1	D	220	20	1.8
比较例 12	比较例 2	MD	240	12	2.6
比较例 13	比较例 3	MD	240	12	2.4
比较例 14	比较例 4	MD	240	12	2.3
比较例 15	比较例 5	MD	240	12	2.3
比较例 16	比较例 6	MD	240	12	2.3
比较例 17	比较例 7	MD	240	12	2.0
比较例 18	比较例 8	MD	240	11	1.2
比较例 19	比较例 9	MD	240	11	1.0
比较例 20	比较例 10	DMD	240	14	2.6
比较例 21	—	未加	240	70	0

实施例 71

5 用 Henschel 混合器将 100 重量份的线性低密度聚乙烯树脂(密度= 0.2926 g/cm^3 , MFR=20 g/10 分钟, 下文称之为“LLDPE”)和 0.2 重量份以纯的二缩醛含量计的实施例 1 中制得的粉状二缩醛组合物进行干混合。

将上述干混合物熔融、捏合, 并用单螺杆挤出机在 200°C 进行挤压成型。用水冷却所得的条带并将之切割成丸粒。

10 将上述丸粒在树脂温度为 200°C 和模塑温度为 30°C 下进行注射模塑, 以制备厚度为 1mm 的试验片材。

就该试验片材测量其阴霾值和由试验片材中的未分散成核剂形成的白色斑点的数目。该结果列于表 6 中。

15

实施例 72-74

分别采用实施例 2、30 和 32 所制得的各成核剂组合物用于“LLDPE”, 按照实施例 71 的步骤制备试验片材。

20 表 6 列出了各成核剂组合物的种类、制备丸粒的挤出温度和制备各实施例中所用试验片材的注射模塑温度, 以及就所述试验片材而测得的阴霾值和由试验片材中未分散的成核剂形成的白色斑点的数目。

比较例 22

25 按照实施例 71 的步骤制备仅由 LLDPE 组成的试验片材。

表 6 列出了就所述不含二缩醛组合物的试验片材而测得的阴霾值和由试验片材中未分散的成核剂组合物形成的白色斑点的数目。

表 6
对 LLDPE 的成核作用效果

	二缩醛组合物		挤出和注塑 温度(°C)	阴霾值	未分散的斑点 数目(每片材)
	制备于	二缩醛			
实施例 71	实施例 1	D	200	24	0.3
实施例 72	实施例 2	D	210	25	0
实施例 73	实施例 30	MD	210	20	0
实施例 74	实施例 32	DMD	210	24	0
比较例 22	—	未加	200	54	0

工业实用性

5 根据本发明，二缩醛的熔点显著降低。结果，本发明的二缩醛组合物可以较高的速率溶解于熔融树脂或各种流体中，这使得二缩醛可以在低温或在较短的时间内溶解。而且，在所得的产物中未溶解的物质大大地减少，由此质量和生产性都得到了极大的改善。

10 由粘合剂效果引起的本发明的二缩醛组合物的堆积密度的增加使得作业环境由于粉尘得以抑制而明显改善，并因粉末性能的改善如流动性提高而粘附性降低，使该组合物容易传输。

15 再者，本发明的组合物可被用作聚烯烃树脂的成核剂，适于低温模塑。它提高了(树脂的)可模塑性、抑制了二缩醛的升华和分解，并防止所述树脂组合物变色。