[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 493/04 (2006.01)
C08K 5/15 (2006.01)
C07D 319/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815083.7

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1255410C

[22] 申请日 2001.8.23 [21] 申请号 01815083.7

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 1 [33] US [31] 09/653，935

[32] 2001. 3.23 [33] US [31] 09/816，965

[86] 国际申请 PCT/US2001/026281 2001.8.23

[87] 国际公布 WO2002/020528 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.3

[71] 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 J·D·O·安德森 N·A·密尔

审查员 于海江

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

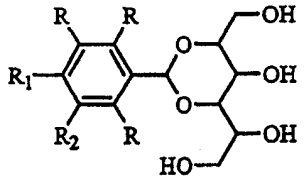
氟化和烷基化糖醇衍生物及含有该物质的聚烯烃制品

[57] 摘要

本发明涉及用作成核剂并特别用于改善聚合材料的光学性能的塑料添加剂。 更具体地说，本发明涉及某种烷基(或烷氧基)取代的氟代亚苄基山梨糖醇缩醛及其聚合组合物，举例来说，该聚合组合物可用于食品或化妆品的容器及包装。 本发明的这些氟化和烷基化的亚苄基山梨糖醇缩醛也能用作水和有机溶剂的胶凝剂，尤其用于防汗胶棒的制备。

1、一种具有结构（III）的化合物

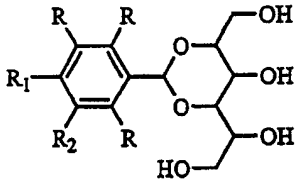
(III)



其中 R 独立选自氢、含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；R_1 和 R_2 选自含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；条件是 R_1 和 R_2 中有且只有一个是氟。

2、一种透明度和成核性增强了的聚烯烃塑料组合物，它包括一种选自脂族聚烯烃、含至少一种脂族烯烃和一个或多个烯键式不饱和脂族共聚单体的共聚物，和至少一种结构式如（III）的糖醇的单缩醛：

(III)



其中 R 独立选自氢、含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；R_1 和 R_2 选自含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；条件是 R_1 和 R_2 中有且只有一个是氟。

氟化和烷基化糖醇衍生物及含有该物质的聚烯烃制品

技术领域

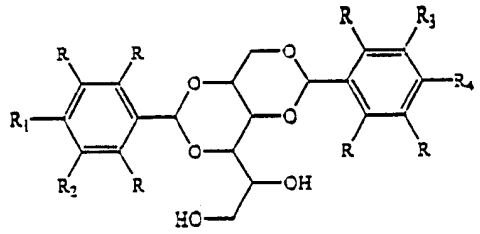
本发明涉及用作成核剂并特别用于改善聚合材料的光学性能的塑料添加剂。更具体地说，本发明涉及某种烷基（或烷氧基）取代的氟-亚苄基山梨糖醇缩醛及其聚合物组合物，举例来说，该聚合物组合物可用于食品或化妆品的容器及包装。本发明的这些氟化和烷基化的亚苄基山梨糖醇缩醛也能用作水和有机溶剂的胶凝剂，尤其用于防汗胶棒的制备。

现有技术背景

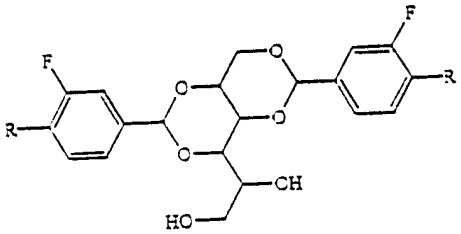
人们已经尝试过许多通过添加某些种类的添加剂来提高聚烯烃的清晰度和物理性能的方法。某些应用需要良好的清晰度或透明度。这些包括某些塑料板、片、薄膜、容器和注射器，它们需要具有一定清晰度，主要为了便于辨认用它们储藏、包裹和/或覆盖的物品等。商业上可得的这种塑料添加剂分为两类，称作“melt sensitive”和“melt insensitive”。melt sensitive 添加剂具有低于或接近聚烯烃树脂的正常加工温度的熔点，而且包括二亚苄基山梨糖醇（DBS）物系。melt insensitive 的添加剂在正常加工温度下不会熔化，且包括，例如苯甲酸钠和有机磷酸盐。

Hamada 等人的美国专利 4016118 号指出一种含 0.1%至 0.7%二亚苄基山梨糖醇（DBS）作为添加剂的聚烯烃塑料组合物，与含取代的苯甲酸盐的组合物相比，其透明度提高，且模塑收缩率降低。对改善透明度、降低加工过程中的压析性以及改善感官性能（如气味、味道等）的需求，促进了山梨糖醇基清晰技术的更大进步。为了克服这些缺陷，许多芳香环被各种基团取代的 DBS 衍生物已经被建议使用。

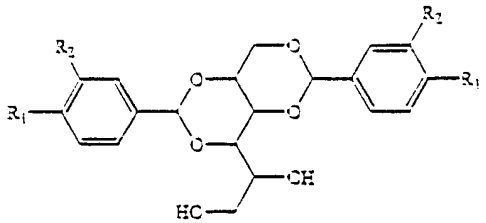
Mahaffey 在美国专利 4371645 中公开了一系列具有如下通式的二亚苄基山梨糖醇：



其中 R、R_1、R_2、R_3 和 R_4 选自氢、低级烷基、羟基、甲氧基、单和双烷基氨基、氨基、硝基和卤素，条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中至少有一个是氯或溴。所公开的取代的 DBS 衍生物的有效浓度为组合物总重量的 0.01 至约 2wt%。Titus 等人在美国专利 4808650 号中公开了进一步提高透明度能的方法。在该专利中，单和双取代的 DBS 衍生物具有如下通式：



其中 R 可以是氢或氟，这种 DBS 衍生物可改善聚烯烃中的清晰度应用。Rekers 在美国专利 5049605 号中公开了一系列具有如下通式的二亚苄基山梨糖醇：



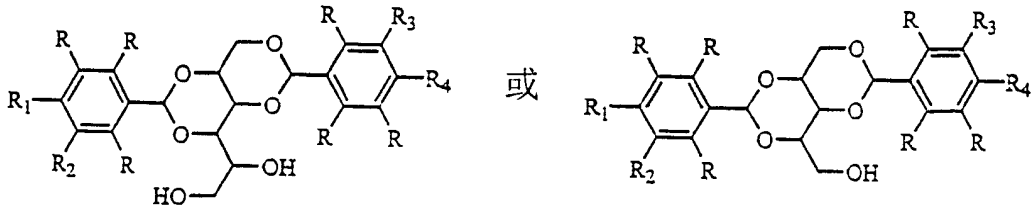
其中 R_1 和 R_2 分别选自含 1 至 4 个碳的低级烷基，并共同形成含 5 个碳原子的碳环。还公开了含有上述二亚苄基山梨糖醇的聚烯烃塑料。Videau 在美国专利 5696186 号中公开了将苯环上由一个烷基（甲基、乙基或类似物）或卤素（氟、氯或类似物）取代的 DBS 衍生物用作聚烯烃的成核剂或澄清剂。

正如 Roehl 等人的美国专利 4154816；Luebbe 等人的美国专利 4816261；和 McCall 的美国专利 4743444 所公开的，二亚苄基山梨糖醇（DBS）是许多溶剂系统中公知的胶凝剂。Oh 等人的美国专利 5609855 以及 Juneja 等人的 PCT 专利申请 WO/92/19221 公开了二（间氟亚苄基）山梨糖醇和二（间氯亚苄基）山梨糖醇在制造防汗胶棒时

作为胶凝剂尤其有效。这两种 DBS 物系各自能形成有效稳固的凝胶，并在防汗剂配方的酸性环境下显示出改善的胶凝强度。

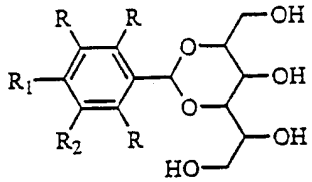
本发明的详细说明

本发明提供了一种透明度提高的聚烯烃塑料组合物，它包括一种选自脂族聚烯烃和共聚物的聚合物和至少一种糖醇（如山梨糖醇、木糖醇和核糖醇）的二缩醛，其中所述共聚物含有至少一种脂族烯烃和一个或多个烯键式不饱和共聚单体，所述糖醇的二缩醛具有结构：



其中 R 独立选自氢、含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基和氟；R_1、R_2、R_3 和 R_4 选自含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；条件是 R_1 和 R_2 中有且只有一个是氟，R_3 和 R_4 中有且只有一个是氟。

本发明还包括这些特定的化合物本身，最宽泛的定义是含有至少一个取代的亚苄基组分的亚苄基糖醇缩醛，其中所述至少一个取代的亚苄基组分含有至少一个氟侧基和至少一个其它侧基，其中所述的至少一个其它侧基不是氢，且其中如果所述的至少一个其它侧基是氟，那么在所述亚苄基组分中还存在至少一个其它非氢侧基。此外，还包括含有至少一个具有如下结构的单缩醛糖醇的同类热塑塑料组合物：



其中 R 独立选自氢、含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；R_1 和 R_2 选自含 1 至 4 个碳原子的低级烷基、低级烷氧基、氯和氟；条件是 R_1 和 R_2 中有且只有一个是氟。这样的单缩醛化合物也包括在本发明中。

关于上文列出的结构式，应当理解，它只表示出 1，3：2，4 异构

体，这里只是出于方便的目的列出这一结构式，实际上本发明并不局限于1，3：2，4型的异构体，还可包括任何和所有其它异构体，只要这一化合物在糖醇部分含有两个醛取代基。

本发明中的二缩醛和单缩醛是糖醇（如山梨糖醇或木糖醇）和氟代烷基取代苯甲醛的缩合产物。适用的取代苯甲醛的例子包括 4-氟-3甲基苯甲醛、3-氟-4-甲基苯甲醛、4-氟-2，3 二甲基苯甲醛、3-氟-2，4-二甲基苯甲醛、2，4-二氟-3 甲基苯甲醛、4-氟-3，5-二甲基苯甲醛、3-氟-4-甲氧基苯甲醛。本发明优选的二缩醛包括双（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇和双（3-氟-4-甲基亚苄基）山梨糖醇。

本发明的组合物还包括含0.2%至10%上述二缩醛作为胶凝剂的溶剂凝胶。此处适用的溶剂包括（仅仅作为例子）低级一元醇、多元醇和它们的混合物。水也可以作为溶剂的一部分。然而，溶剂含水通常不超过最终组合物的5wt%。可用于本发明的溶剂的例子包括液态聚乙二醇（如二甘醇、三甘醇），液态聚丙二醇（如双丙甘醇、二缩三丙二醇）、液态聚丙二醇聚乙二醇共聚物、乙醇、正丙醇、正丁醇、叔丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、乙二醇、1，2-丙二醇、1，3-丙二醇、1，4-丁二醇、1，2-丁二醇、异丙醇、异丁醇、二甘醇、一甲基醚、二甘醇、一乙基醚、1，3-丁二醇、2，3-丁二醇、2，4-二羟基-2-甲基戊烷、三甘醇、甘油、1，3-丁二醇、1，4-丁二醇，其它类似物，以及上述物质的混合物。如在此使用的，聚乙二醇、聚丙二醇和聚丙二醇聚乙二醇共聚物包括这些化合物的烷基醚衍生物（如乙基、丙基和丁基醚衍生物）。这种化合物的例子是聚丙二醇聚乙二醇共聚物的丁基醚衍生物，如 PPG-5-buteth-7。

这些溶剂在例如 Schamper 等人的美国专利 4518582 和 Luebbe 等人的欧洲公开申请（European Published Application）107330 中有完整的描述，在此引入作为参考。这里使用的优选的溶剂包括液态聚乙二醇、液态聚丙二醇、液态聚丙二醇聚乙二醇共聚物、丙二醇、1，3-丁二醇、2，4-二羟基-2-甲基戊烷（有时称作己二醇）以及它们的混合物。尤为优选的溶剂包括丙二醇、双丙甘醇、二缩三丙二醇、三甘醇、己二醇、以及它们的混合物。

此处适用的其它有机溶剂包括芳族化合物、卤代芳族化合物、硝

化芳族化合物、酮类、胺类、腈类、酯类、醛类以及它们的混合物。本发明可以使用的溶剂的例子包括二甲苯（邻、间、对位取代）、2-氯甲苯、氟苯、硝基苯、苯基氰、二甲亚砜（DMSO）、N，N-二甲基甲酰胺（DMF）和1-甲基-2-吡咯烷二酮（NMP）。

本发明中的二缩醛和单缩醛可以通过多种方法制备，其中一些方法在本领域中是已知的。通常这些方法都在酸催化剂存在下使用一摩尔D-山梨糖醇与约2摩尔的醛（制备二缩醛）进行反应，与一摩尔的醛进行反应制备单缩醛。反应温度的选择范围很广，取决于反应中作为原材料的那种或那几种醛的特性，如熔点。反应介质可以是含水的或非水的介质。在Murai等人（New Japan Chemical Company Limited）的美国专利3721682中描述了一种非常有利的可用来制备本发明中的二缩醛的方法，其公开内容在此引入作为参考。尽管该专利公开的方法仅限于亚苄基山梨糖醇，但已经发现通过这种方法也可以方便地制备本发明中的二缩醛。在Scrivens等人的美国专利5731474、Kobayashi等人的美国专利4902807（其公开含有一个烷基或卤素的DBS用作澄清剂）和Gardlik等人的美国专利5106999（其公开了二（间氟亚苄基）山梨糖醇、二（间氯亚苄基）山梨糖醇和二（间溴亚苄基）山梨糖醇的制备方法）中可以找到制备DBS物系的其它方法。

由以上方法制备出的山梨糖醇二缩醛和单缩醛或许含有少量杂质（如三缩醛）。尽管并不总是需要在将二缩醛或单缩醛加入目标聚烯烃前清除这些杂质（尤其是当它们的比例很低时），但清除杂质是值得做的，而且这种纯化还能提高由此制得的树脂的透明度。例如可以用相对非极性溶剂进行萃取来清除三缩醛杂质，从而实现二缩醛的纯化。通过清除杂质，使产物纯净到在添加剂组合物中二缩醛的含量为至少90%，甚至高达95%或更高。

本发明的组合物中二缩醛或单缩醛的比例为足以提高组合物透明度的量，通常为组合物总重量的约0.01至约2wt%，优选为约0.1至约1wt%。二缩醛的含量低于约0.01wt%时，就透明度特征而言，形成的组合物的透明度没有充分提高。当二缩醛或单缩醛的含量增加到2wt%以上时，没有观察到更好的效果。

本发明的聚烯烃聚合物可以包括脂族聚烯烃和由至少一个脂族烯

烃与一个或多个烯键式不饱和共聚单体形成的共聚物。通常来说，如果存在共聚单体的话，它们也只是整个聚烯烃中较小的组成部分，例如占聚烯烃总重量的大约 10%或更少，甚至只占 5%或更少。这种共聚单体有助于提高聚烯烃的清晰度，或是起到提高聚合物其它性能的作用。例子包括丙烯酸和乙烯基乙酸酯等。按照本发明能够方便地提高其透明度的烯烃聚合物的例子是含 2 至约 6 个碳原子的脂族单烯烃的聚合物或共聚物，它们的平均分子量为约 10,000 至约 2,000,000，优选为约 30,000 至 300,000，例如聚乙烯、直链低密度聚乙烯、聚丙烯、晶态乙烯丙烯共聚物、聚（1-丁烯）、1-己烯、1-辛烯、乙烯环己烷和聚甲基戊烯。本发明的聚烯烃可以描述成基本为直链、规则的聚合物，其任选可含有侧链，如传统的低密度聚乙烯。

可以因本发明山梨糖醇缩醛的成核作用和清晰性能而受益的其它聚合物包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚酰胺。

在本发明的组合物中使用的烯烃聚合物或共聚物是晶态的，其中的微晶造成的光的衍射被认为会破坏聚合物的透明度。通常认为二缩醛在组合物中的作用可以减小微晶粒的尺寸，并由此提高聚合物的透明度。

将特定量的二缩醛或单缩醛直接加入烯烃聚合物或共聚物中，仅需采用合适的方法进行混合，就可以构成本发明的组合物。另一替代方法是，可以制备一份在聚烯烃母炼胶中含多达大约 20wt%二缩醛的提浓物，再将该提浓物与树脂混合。此外，本发明糖醇衍生物（和其它添加剂）可以以任何种类的标准聚烯烃添加剂的形态存在，包括但不限于粉末、颗粒、块状、悬浮液以及此类，尤其包括助分散剂，如聚烯烃（如聚乙烯）蜡、甘油的硬脂酸酯、褐煤蜡、矿物油以及此类物质。基本上，通过这种结合或组合可以显示出任何形式，包括混合、烧结、压实和/或挤压的结合。

本发明的组合物中也可添入其它添加剂，如透明着色剂或增塑剂（如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二辛酯、矿物油或己二酸二辛酯），只要他们不会对产物透明度的提高产生不利的影响。据发现，如上文例示的那些增塑剂实际上有助于二缩醛对透明度的提高。

关于其它添加剂，如上公开的二缩醛和单缩醛也可以与其它具有已知的提高透明度作用的传统添加剂掺合使用，例如，对叔丁基苯甲酸、它的盐、低分子量蜡状聚丙烯和类似物质。甚至还可以将聚烯烃组合物中本发明的具体二缩醛或单缩醛与前述 Hamada 等人的美国专利 4016118 公开的二亚苄基山梨糖醇掺合使用。在这样的应用中，通常至少约 10%，优选约 25%，甚至 50%或更多的提高清晰度的成分是本发明中的二缩醛，其余部分由其它已知的澄清剂、增塑剂等构成。

将氟化和烷基化亚苄基山梨糖醇缩醛添加到聚合物或共聚物中，仅需将得到的组合物以任何适当的方式进行混合，就可以制成本发明的组合物。可再将组合物用各种不同的技术加工制造成加工制品，包括但不限于注射成型、注射吹塑成型、注射拉伸吹塑成型、注射旋转成型、挤出、挤出吹塑成型、压片挤塑、挤出成膜、平挤薄膜挤塑、发泡挤塑、热成型（如制成薄膜、吹塑薄膜、双轴定向膜）、薄壁注射成型，等诸如此类。

本发明的组合物中还能使用其它添加剂，前提是它们不影响本发明的主要优点。将这些添加剂或相似结构与成核剂预混合以降低其熔点从而增强熔化过程中的分散和分布，这种作法也是有利的。尤为有效的是本发明的一种或多种对称化合物与选定数量的物质的混合使用，并不限于任何特定的添加成核剂或澄清剂，例如双（3，4-二甲基亚苄基）山梨糖醇（下文写作 DMDBS）、双（3，4-二氯亚苄基）山梨糖醇、双（3，4-二氟亚苄基）山梨糖醇、双（3-氯-4-氟亚苄基）山梨糖醇和双（4-氯-3-氟亚苄基）山梨糖醇。如下文所述，这种结合使用会给目标聚烯烃（如聚丙烯）塑料制品到来意想不到的雾化效果。这些添加剂对本领域的技术人员是公知的，包括增塑剂、润滑剂、催化中和剂、抗氧化剂、抗光剂、着色剂、其它成核剂，以及此类物质。这些添加剂中有些还能带来更多有益的性能上的增强，包括增加美感、更容易加工、改良对加工和最终使用环境的稳定性。

具体来说，为了减少降解的苯甲醛迁移离开接触所需制品的表面，还应考虑添加某些改善器官感觉的添加剂。术语“改善器官感觉的添加剂”意欲包括那些作为抗氧化剂（防止聚烯烃和存在于这种聚烯烃中的可能目标糖醇衍生物的降解）、酸中和剂（防止一定量的残余酸侵

蚀糖醇衍生物）和苯甲醛清除剂（如酰肼、肼和此类物质，以防止味觉不好带有恶臭的苯甲醛迁移到目标聚烯烃表面）的化合物和配方组合物。可以加入任意量的这些化合物和配方组合物，以带来所需的器官感觉的改善。然而，添加量不能明显影响目标聚烯烃本身的雾化效果。因此稍低的用量，聚烯烃组分总重量的约 20ppm 至约 2000ppm，是理想的。

本发明的组合物适于用作提高化妆品、食品及类似产品的包装材料和容器材料清晰度的添加剂，因为它们能制造出具有良好透明度和物理性能的薄膜、片材和其它加工制品。

本发明的优选实施例

以下实施例进一步阐明了本发明，但不可解释为限制所附权利要求书对本发明界定的权利范围。如果没有另外说明，这些实施例中所有的份数和百分比都以重量为标准。

DBS 配方

实施例 1

制备双（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇

在一个配备有迪安-斯达克榻分水器、冷凝器、温度计、氮气入口管和机械搅拌器的一升四颈圆柱形反应烧瓶中加入 40.55g 山梨糖醇（0.2226 摩尔）、600mL 环己烷、61.50g 4-氟-3-甲基苯甲醛（0.4452 摩尔）、2.90g 对甲苯磺酸、2.4mL 水和 210mL 甲醇。在回流下对反应进行搅拌和加热，同时将水通过迪安-斯达克榻分水器清除。反应变得非常黏稠，必要时额外加入溶剂。大约 6 小时后，将反应冷却、用氢氧化钾中和，并过滤。用水和环己烷将湿的滤饼彻底冲洗，在真空烤箱中 110℃下干燥，制得 74.20g 双（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇（通过红外光谱法、气相色谱-质谱分析法、^{1}H NMR 和 $C^{3}NMR$ 测定，此后共同称作“标准分析法”）。利用气相色谱法（GC）测定，纯度大约为 95%。（用示差扫描量热法（DSC）@20℃/min）测出的熔点为大约 237.8℃。

实施例 2

制备双（3-氟-4-甲基亚苄基）山梨糖醇

在一个配备有迪安-斯达克榻分水器、冷凝器、温度计、氮气入口管和机械搅拌器的一升四颈圆柱形反应烧瓶中加入 42.00g 山梨糖醇（0.2306 摩尔）、600mL 环己烷、63.70g 3-氟-4-甲基苯甲醛（0.4611 摩尔）、3.00g 对甲苯磺酸、2.5mL 水和 210mL 甲醇。在回流下对反应进行搅拌和加热，同时将水通过迪安-斯达克榻分水器清除。反应变得非常黏稠，必要时额外加入溶剂。大约 6 小时后，将反应冷却、用氢氧化钾中和，并过滤。用水和环己烷将湿的滤饼彻底冲洗，在真空烤箱中 110℃下干燥，制得 85.18g 双（3-氟-4-甲基亚苄基）山梨糖醇（经过标准分析法测定）。用 GC 测定的纯度大约为 95%。测出（DSC@20℃/min）的熔点为大约 278.8℃。

实施例 3

制备双（4-氟-3-甲基亚苄基）木糖醇

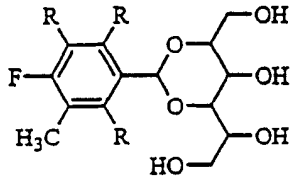
在一个配备有迪安-斯达克榻分水器、冷凝器、温度计、氮气入口管和机械搅拌器的一升四颈圆柱形反应烧瓶中加入 35.08g 木糖醇（0.2306 摩尔）、600mL 环己烷、63.70g 4-氟-3-甲基苯甲醛（0.4611 摩尔）、3.00g 对甲苯磺酸、2.5mL 水和 210mL 甲醇。在回流下对反应进行搅拌和加热，同时将水通过迪安-斯达克榻分水器清除。反应变得非常黏稠，必要时额外加入溶剂。大约 6 小时后，将反应冷却、用氢氧化钾中和，并过滤。用水和环己烷将湿的滤饼彻底冲洗，在真空烤箱中 110℃下干燥，制得 69.46g 双（4-氟-3-甲基亚苄基）木糖醇（经过标准分析法测定）。用 GC 测定的纯度大约为 95%。测出（DSC@20℃/min）的熔点为大约 222.9℃。

实施例 4

制备 2，4-单（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇

在一个配备有机械搅拌器的两升圆柱形反应烧瓶中加入 237.37g 山梨糖醇（1.303 摩尔）、250mL 水、22.50g 4-氟-3-甲基苯甲醛（0.1629 摩尔）、40mL 浓缩 HCl 和 0.20g 十二烷基苯磺酸盐。然而将反应混合

物在25℃下搅拌14小时。用56.0g KOH中和后，将粗2，4-单（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇过滤并收集。粗产物从水中重结晶数次，制得3.31g具有如下结构式的2，4-单（4-氟-3-甲基亚苄基）山梨糖醇（经过标准分析法）：



用GC测定的纯度大约为98%。测出（DSC@20℃/min）的熔点为大约178.0℃。

实施例5

制备双（4-氯-3-氟亚苄基）山梨糖醇

在一个配备有迪安-斯达克榻分水器、冷凝器、温度计、氮气入口管和机械搅拌器的一升四颈圆柱形反应烧瓶中加入42.00g山梨糖醇（0.2306摩尔）、600mL环己烷、73.11g 4-氯-3-氟苯甲醛（0.4611摩尔）、3.00g对甲苯磺酸、2.5mL水和210mL甲醇。在回流下对反应进行搅拌和加热，同时将水通过迪安-斯达克榻分水器清除。反应变得非常黏稠，必要时额外加入溶剂。大约6小时后，将反应冷却、用氢氧化钾中和，并过滤。用水和环己烷将湿的滤饼彻底冲洗，在真空烤箱中110℃下干燥，制得93.02g双（4-氯-3-氟亚苄基）山梨糖醇（经过标准分析法测定）。用GC测定的纯度大约为95%。测出（DSC@20℃/min）的熔点为大约262.0℃。

实施例6

制备双（3-氯-4-氟亚苄基）山梨糖醇

在一个配备有迪安-斯达克榻分水器、冷凝器、温度计、氮气入口管和机械搅拌器的一升四颈圆柱形反应烧瓶中加入34.30g山梨糖醇（0.1883摩尔）、600mL环己烷、59.70g 3-氯-4-氟苯甲醛（0.3765摩尔）、2.50g对甲苯磺酸、2.1mL水和210mL甲醇。在回流下对反应进行搅拌和加热，同时将水通过迪安-斯达克榻分水器清除。反应物变得非常黏稠，必要时额外加入溶剂。大约6小时后，将反应冷却、用氢氧化钾

中和，并过滤。用水和环己烷将湿的滤饼彻底冲洗，在真空烤箱中 110℃下干燥，制得 39.13g 双（3-氯-4-氟亚苄基）山梨糖醇（经过标准分析法测定）。用 GC 测定的纯度大约为 95%。该化合物在 204.8 和 220.0℃表现出熔化转变（DSC@20℃/min）。

聚烯烃配方及测试

制备热塑性组合物（装饰板）和某些凝胶，它们包含选自上述实施例的添加物和样品无规共聚聚丙烯（RCP）树脂、聚丙烯均聚物（HP）、耐冲击共聚物（ICP）和直链低密度聚乙烯（LLDPE），在 Welex 混合器转速～2000rpm 下干混合，在 400 至 450℉下通过一个单螺杆压出机挤出，并制丸。于是，一千克目标聚丙烯依照下表制得：

无规共聚聚丙烯成分表

成分	含量
聚丙烯无规共聚物薄片（3%乙烯）（MF=12）	1000g
Irganox®1010，主抗氧化剂（来自 Ciba）	500ppm
Irgafox®168，次抗氧化剂（来自 Ciba）	1000ppm
硬脂酸钙，除酸剂	800ppm
本发明的二缩醛（和二缩醛组合物）	如所述

将原料树脂（无规共聚物，此后写作“RCP”）和所有的添加剂称重，再在 Welex 混合器中约 1600rpm 转速下混合一分钟。然后将所有样品在一台 Killion 单螺杆压出机上（温度在约 204 至 232℃之间斜线上升）通过四个加热区域混合熔化。在压出机口型的出口处的熔解温度为 246℃。螺杆直径为 2.54cm，长度/直径比为 24：1。熔解时，熔化的聚合物通过一个 60 目（250 微米）筛网滤过。然后通过挤压进一个 Arburg 25 吨注射模型成形机制成目标聚丙烯装饰板。成形机的温度设置在 190 至 260℃之间的任何温度，优选为 190 至 240℃之间，最优选为 200 至 230℃之间，（对下面的这些表格来说，标准温度为 220；a#表示 210℃，a^表示 200℃，a@表示 230℃）这些装饰板的尺寸是大约 51mm×76mm×1.27mm，并且是在含磨光整理的模型中制成的。模型的冷却循环水温度控制在约 25℃。

制造 HP 和 LLDPE 塑料装饰板遵循同样的基本步骤，但成分如下：

聚丙烯均聚物成分表

成分	含量
聚丙烯均聚物（MF=12）（Montell 630）	1000g
Irganox®1010，主抗氧化剂（来自 Ciba）	500ppm
Irgafox®168，次抗氧化剂（来自 Ciba）	1000ppm
硬脂酸钙，除酸剂	800ppm
本发明的二缩醛（和二缩醛组合物）	如所述

直链低密度聚乙烯成分表

成分	含量
Dowlex®2517 直链低密度聚乙烯（已含抗氧化剂和除酸剂）	1000g
硬脂酸钠	500ppm
本发明的二缩醛（和二缩醛组合物）	如所述

浊度值是用 ASTM 标准测试方法 D1003-61“透明塑料的浊度和光透射率的标准测试方法”，使用一个 BYK 加德纳 XL-211 浊度计测量的。通过熔解目标装饰板，在约 20℃/min 的速率下冷却该装饰板，并纪录聚合物重整的温度，从而以聚合物重结晶温度（它表示由成核添加剂的存在提供的聚合物形成速度）的形式测定成核能力。为了与上述的一些或所有测量值进行比较，制备不含糖醇添加剂和 3，4-二甲基二亚苄基山梨糖醇（3，4-DMDBS）的对照装饰板。然后通过 400 至 430 °F 下的注射成型制备各种厚度（50 密耳、100 密耳和 3mm）的装饰板。用 ASTM 标准测试方法 D1003-61“透明塑料的浊度和光透射率的标准测试方法”，使用加德纳浊度计测量浊度值。为了与上述的一些或所有测量值进行比较，制备不含糖醇添加剂和 3，4-二甲基二亚苄基山梨糖醇（3，4-DMDBS）、3，4-二甲基二亚苄基木糖醇（3，4-DMDBS）、单独的二亚苄基山梨糖醇（DBS）的对照装饰板和含 NA-11（Asahi Denka Co.提供的一种聚烯烃成核剂）的装饰板，如下实施例所示。星号（*）表明没有做测量。

表 1

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度 (%)	浊度 (%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度
4	对照	----	60.9	RCP	50	94.6

5	2	.15	16.9	RCP	50	*
6	2	.25	7.8	RCP	50	111.8
7	2	.35	7.2	RCP	50	112.2
8	2	.50	7.0	RCP	50	*

表 2

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度
9	对照(#)	----	59.8	RCP	50	94.3
10	1(#)	.16	19.2	RCP	50	*
11	1(#)	.24	8.6	RCP	50	*
12	1(#)	.30	7.1	RCP	50	114.1
13	1(#)	.40	6.8	RCP	50	114.3

表 3

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度
14	对照(^)	----	61.3	RCP	50	95.1
15	3(^)	.15	55.6	RCP	50	*
16	3(^)	.25	49.1	RCP	50	*
17	3(^)	.35	45.7	RCP	50	*
18	3(^)	.50	38.0	RCP	50	108.1
19	3,4-DMDBX(^)	.50	25.0	RCP	50	109.4

5

表 4

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）
20	对照	----	90.7	RCP	100
21	1	.25	30.0	RCP	100
22	1	.35	28.4	RCP	100
23	1	.45	27.2	RCP	100
24	5(#)	.12	26.1	RCP	50
25	5(#)	.16	12.4	RCP	50

26	5(#)	.24	8.0	RCP	50
27	5(#)	.30	7.6	RCP	50
28	5(#)	.40	7.3	RCP	50
29	6	.25	17.0	RCP	50
30	6	.35	10.4	RCP	50
31	6	.50	8.3	RCP	50

表 5

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度
32	无(@)	----	78.1	HP	50	107.9
33	1(@)	.25	19.4	HP	50	121.9
34	1(@)	.35	11.5	HP	50	125.3
35	1(@)	.50	10.0	HP	50	*
36	4(@)	.25	67.7	HP	50	110.3

表 6

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	树脂级别	部件厚度（mm）	聚合物重结晶温度	Flex Mod. (MPa)
37	无(@)	----	ICP	3.0	107.9	1005
38	1(@)	.20	ICP	3.0	115.2	1138
39	1(@)	.25	ICP	3.0	121.3	1179
40	1(@)	.35	ICP	3.0	124.5	1207
41	NA-11	.10	ICP	3.0	122.8	1158

表 7

实施例	添加剂—来自上述实施例#	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度
42	无(^)	----	93.9	LLDPE	50	99.0
43	1(^)	.15	55.3	LLDPE	50	*
44	1(^)	.20	47.1	LLDPE	50	*
45	1(^)	.25	47.6	LLDPE	50	108.1
46	1(^)	.15	51.9	LLDPE	50	*

47	1(^)	.20	53.6	LLDPE	50	*
48	3,4-DMDBS(^)	.25	53.6	LLDPE	50	108.3
49	DBS(^)	.15	63.0	LLDPE	50	*
50	DBS(^)	.25	62.6	LLDPE	50	106.1

因此，与对照例和包括其它种类的澄清和/或成核添加剂的其它组合物相比，本发明的氟代烷基糖醇衍生物在目标热塑性塑料中提供相似的（即使不是更好的）特性。

凝胶配方实施例

含本发明的糖醇衍生物的固态凝胶也可以通过公知的简单的方法制备。具体来说，特定的有机溶剂在一定的浓度下与这些添加剂一起使用，并充分混合。然后将制得的混合物加热到170℉（77℃）至300℉（149℃）之间，如下所示，搅拌5至120分钟。再将形成的溶液倒入模型中制成胶棒。下面所列的溶剂并没有穷尽所有潜在的可以与本发明的糖醇衍生物一起形成凝胶体的溶剂类别，因此这里只是为了列出优选的溶剂。以下实施例是根据经验来分析并且是通过触摸来测验凝胶体是否完全形成以及成形凝胶体的硬度。

表8

实施例	溶剂	添加剂—来自上述实施例#	DBS浓度(wt%)	凝胶成形(Y/N)	凝胶特性(硬H/软S)
51	1,2-丙二醇	1	0.5	Y	S
52	1,2-丙二醇	1	1	Y	H
53	1,2-丙二醇	1	2	Y	H
54	1,2-丙二醇	1	3	Y	H
55	1,2-丙二醇	1	5	Y	H
56	1,3-丙二醇	1	0.5	N	----
57	1,3-丙二醇	1	1	Y	S
58	1,3-丙二醇	1	2	Y	H
59	1,3-丙二醇	1	3	Y	H
60	1,3-丙二醇	1	5	Y	H
61	二缩三（乙二醇）	1	0.5	N	----

62	二缩三（乙二醇）	1	1	N	----
63	二缩三（乙二醇）	1	2	Y	H
64	二缩三（乙二醇）	1	3	Y	H
65	二缩三（乙二醇）	1	5	Y	H
66	聚乙二醇	1	0.5	N	----
67	聚乙二醇	1	1	N	----
68	聚乙二醇	1	2	Y	H
69	聚乙二醇	1	3	Y	H
70	聚乙二醇	1	5	Y	H
71	1-丁醇	1	0.5	Y	S
72	1-丁醇	1	1	Y	S
73	1-丁醇	1	2	Y	H
74	1-丁醇	1	3	Y	H
75	1-丁醇	1	5	Y	H
76	矿物油	1	0.5	Y	S
77	矿物油	1	1	Y	S
78	矿物油	1	2	Y	S
79	矿物油	1	3	Y	S
80	矿物油	1	5	Y	S
81	二甲苯	1	0.5	Y	S
82	二甲苯	1	1	Y	S
83	二甲苯	1	2	Y	S
84	二甲苯	1	3	Y	S
85	二甲苯	1	5	Y	S
86	2-氯甲苯	1	0.5	Y	S
87	2-氯甲苯	1	1	Y	S
88	2-氯甲苯	1	2	Y	H
89	2-氯甲苯	1	3	Y	H
90	2-氯甲苯	1	5	Y	H

表 9

实施例	溶剂	添加剂—来自上述实施例#	DBS 浓度 (wt%)	凝胶成形 (Y/N)	凝胶特性 (硬 H/软 S)
91	1,2-丙二醇	2	0.5	Y	S
92	1,2-丙二醇	2	1	Y	H
93	1,2-丙二醇	2	3	Y	H
94	1,3-丙二醇	2	0.5	N	----
95	1,3-丙二醇	2	1	Y	H
96	1,3-丙二醇	2	3	Y	H
97	1-丁醇	2	0.5	Y	S
98	1-丁醇	2	1	Y	H
99	1-丁醇	2	3	Y	H
100	2-氯甲苯	2	0.5	Y	S
101	2-氯甲苯	2	1	Y	S
102	2-氯甲苯	2	3	Y	S
103	硝基苯	2	0.5	Y	H
104	硝基苯	2	1	Y	H
105	硝基苯	2	3	Y	H
106	苯基氰	2	0.5	Y	S
107	苯基氰	2	1	Y	H
108	苯基氰	2	3	Y	H

因此，本发明的氟代烷基糖醇衍生物依赖其不存在目标溶剂时的浓度，为溶剂提供了良好的胶凝化性能。

含其它澄清剂的组合物

通过以各种比例加入其它聚烯烃澄清的亚苄基衍生化合物（如 DMDBS 等，如下表所列），再进行制造上述实施例 1 中的本发明化合物配方组合物。如上所述将 RCP 聚丙烯（较低的膜腔温度——大约 200 ℃，标记为 a#）与这些其它澄清剂和实施例 1 中的本发明化合物混入 50 密耳和 100 密耳的装饰板。浊度测量的方法同上。其它加入样品的澄清剂化合物如下：

A- DMDBS

B- 双（3，4-二氯亚苄基）山梨糖醇

C- 双（3，4-二氟亚苄基）山梨糖醇

D- 双（3-氯-4-氟亚苄基）山梨糖醇

E- 双（4-氯-3-氟亚苄基）山梨糖醇

目标 RCP 装饰板中这些混合配方的浊度结果如下表：

表 10

物理状态混合物 本发明的 DBS 化合物和其它聚烯烃澄清剂

试验装饰板	添加剂（来自上述实施例#）与其它澄清剂（字母同上）混合（加上添加剂与澄清剂的正比）	浓度(%)	浊度(%)	树脂级别	部件厚度（密耳）	聚合物重结晶温度（℃）
109	1 + A[50/50]	.2	7.3	RCP	50	*
110	1 + A[50/50]	.25	6.6	RCP	50	*
111	1 + A[50/50]	.35	6.3	RCP	50	112.1
112	1 + A[50/50]	.5	6.6	RCP	50	*
113	1 + A[50/50]	.15	33.5	RCP	100	*
114	1 + A[50/50]	.2	22.4	RCP	100	*
115	1 + A[50/50]	.25	18.8	RCP	100	112.1
116	1 + A[50/50]	.35	22.3	RCP	100	*
117	1 + B[50/50]#	.35	6.4	RCP	50	*
118	1 + B[50/50]#	.5	6.6	RCP	50	*
119	1 + C[50/50]#	.35	8.1	RCP	50	*
120	1 + C[50/50]#	.5	7.7	RCP	50	*
121	1 + D[50/50]#	.35	8.0	RCP	50	*
122	1 + D[50/50]#	.5	6.9	RCP	50	*
123	1 + E[50/50]#	.35	7.7	RCP	50	*
124	1 + E[50/50]#	.5	7.0	RCP	50	*

因此，在存在另一种澄清剂时，聚丙烯中的本发明的化合物仍然显示出良好的浊度测量结果。

当然，本发明还有许多可替代的实施方案和改进，这些都将包括在所附权利要求的主旨和范围中。