(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07D 493/04

(11) 공개번호 특2003-0083006
(43) 공개일자 2003년10월23일

(21) 출원번호 10-2003-7012314
(22) 출원일자 2003년09월22일
번역문 제출일자 2003년09월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/07852
(87) 국제공개번호 WO 2002/76385
(86) 국제출원출원일자 2002년03월14일
(87) 국제공개일자 2002년10월03일

(30) 우선권주장 09/815,485 2001년03월23일 미국(US)
09/815,732 2001년03월23일 미국(US)
09/815,631 2001년03월23일 미국(US)
09/815,486 2001년03월23일 미국(US)

(71) 출원인 밀리켄 앤드 캄파니
미국 사우스 캐롤라이나주 29303 스파탄버그 밀리켄 로드 920

(72) 발명자 돗슨다린엘
미국사우스캐롤라이나주29301스파탄버그쉐퍼드로드4150

버크하트브리안엠
미국사우스캐롤라이나주29615그린빌브래록코트4

앤더슨존디이
미국사우스캐롤라이나주29369무어웨스트어텀리지로드334

존스제프리비이
미국사우스캐롤라이나주29349인맨코스트라인드라이브138

쉐퍼드샤운알
미국사우스캐롤라이나주29316스파탄버그아나벨드라이브348

멜나탄에이
미국사우스캐롤라이나주29369무어프레스톤드라이브253

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 비대칭형 벤즈알데히드 알디톨 유도체, 이의 제조 방법,및 이를 함유하는 조성물 및 제품

요약

핵형성제로서 유용하고 중합체 물질의 광학 특성을 개선시키는데 특히 유용한 플라스틱 첨가제가 제공된다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 벤질 시스템 상에 (양극성 화합물을 형성하기 위한) 반대되는 전자 회수 기 및 전자 공여 기, 혼합된 알킬-할로겐 또는 다른 유형의 기, 다중-알킬 치환기, 환상 펜던트 기 등과 같은 다양한 유형의 펜던트 기를 갖는 특정 비대칭형 치환된 디벤질리덴 솔비톨 아세탈에 관한 것이다. 단순히 예로서 식품 또는 화장품 용기 및 포장재 내에 사용될 수 있는, 상기 화합물을 포함하는 중합체 조성물도 고려된다. 이들 본 발명의 비대칭형 디벤질리덴 솔비톨 아세탈은 또한 물 및 유기 용매, 특히 발한 억제성 겔 스틱의 제조에 사용되는 유기 용매용 겔화제로서도 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 핵형성제로서 유용하고 중합체 물질의 광학 특성을 개선시키는데 특히 유용한 플라스틱 첨가제에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 벤질 시스템 상에 (양극성 화합물을 형성하기 위한) 반대되는 전자 회수 기 및 전자 공여 기, 혼합된 알킬-할로겐 또는 다른 유형의 기, 다중-알킬 치환기, 환상 펜던트 기 등과 같은 다양한 유형의 펜던트 기를 갖는 특정 비대칭형 치환된 디벤질리덴 솔비톨 아세탈에 관한 것이다. 단순히 예로서 식품 또는 화장품 용기 및 포장재 내에 사용될 수 있는, 상기 화합물을 포함하는 중합체 조성물도 고려된다. 이들 본 발명의 비대칭형 디벤질리덴 솔비톨 아세탈은 또한 물 및 유기 용매, 특히 발한 억제성(antiperspirant) 겔 스틱의 제조에 사용되는 유기 용매용 겔화제로서도 유용하다.

배경기술

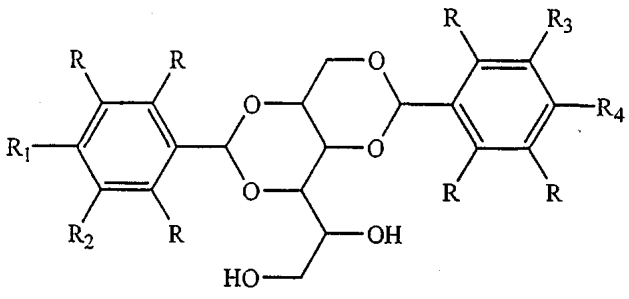
이하에서 언급되는 미국 특허는 모두 본원에 참고로 인용된다.

특정한 종류의 첨가제를 혼입함으로써 폴리올레핀의 투명성과 물리적 특성을 개선시키기 위해 많은 시도가 이루어져 왔다 특정 용도에서는 우수한 투명성 또는 투명도 특징을 필요로 한다. 이러한 용도에는, 주로 저장되고, 포장되고/되거나 덮인 제품 등을 용이하게 확인하기 위하여 투명성을 나타내어야 하는 특정 유형의 플라스틱 식기류, 시이트, 필름, 용기 및 주사기가 포함된다. 이러한 시판중인 플라스틱 첨가제는 '용융 민감성' 및 '용융 불감성'으로 불리는 두 가지 범주에 속한다. 용융 민감성 첨가제는 폴리올레핀계 수지의 통상적인 가공 온도 미만 또는 그 온도 부근의 융점을 가지며, 디벤질리덴 솔비톨(DBS) 시스템을 포함한다. 용융 불감성 첨가제는 통상적인 가공 온도에서 용융되지 않으며, 예컨대 소듐 벤조에이트 및 유기 포스페이트의 염을 포함한다.

하마다(Hamada) 등의 미국 특허 제 4,016,118 호는 첨가제로서 0.1% 내지 0.7%의 디벤질리덴 솔비톨(DBS)을 함유하는 폴리올레핀 플라스틱 조성물이 치환된 벤조산 염을 함유하는 조성물에 비해 개선된 투명도 및 감소된 성형 수축율을 나타내는 것으로 교시하고 있다. 솔비톨계 청징화(clarification) 기술은 투명도를 개선시키고, 가공시 플레이트-아웃(plate-out)을 감소시키며, 관능적 특성(예컨대, 냄새, 맛 등)을 개선시키고자 하는 요구에 의해 추가적으로 개선되어 왔다. 이러한 결함을 극복하기 위하여, 방향족 고리가 다양한 기로 치환된 다수의 DBS 유도체가 제안되어 왔다.

마하피(Mahaffey)의 미국 특허 제 4,371,645 호는 하기 화학식 1을 갖는 일련의 디벤질리덴 솔비톨을 개시하고 있다:

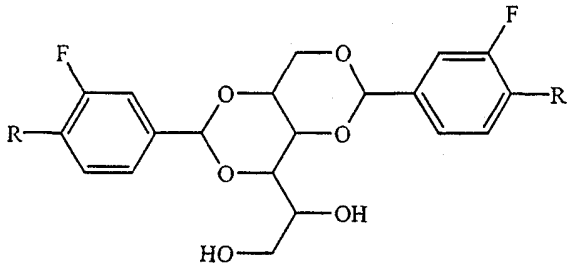
화학식 1



상기 식에서, R, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 수소, 저급 알킬, 하이드록시, 메톡시, 모노- 및 디-알킬아미노, 아미노, 니트로 및 할로겐으로부터 선택되나, 단 R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 염소 또는 브롬이다.

개시된 치환된 DBS 유도체의 유효 농도는 전체 조성물 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 약 2중량%이다. 투명도 특징의 다른 개선책은 타이터스(Titus) 등의 미국 특허 제 4,808,650 호에 개시되어 있다. 이 특허에서, 하기 화학식 2의 일치환 및 이치환된 DBS 유도체는 폴리올레핀에 개선된 투명성을 제공한다:

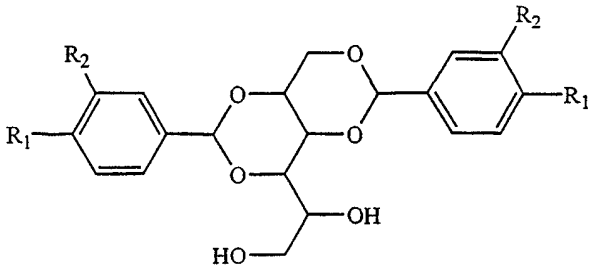
화학식 2



상기 식에서, R은 수소 또는 플루오르일 수 있다.

레커즈(Rekers)의 미국 특허 제 5,049,605 호에는 하기 화학식 3을 갖는 일련의 디벤질리덴 솔비톨이 개시되어 있다 :

화학식 3



상기 식에서,

R $_1$ 및 R $_2$ 는 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 탄소환상 고리를 형성할 수도 있는, 1 내지 4개의 탄소를 함유하는 저급 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

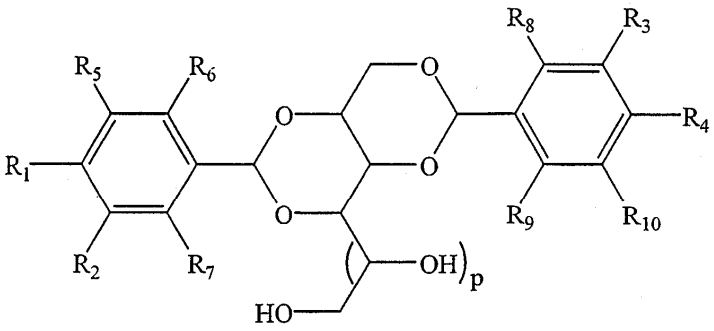
또한, 상기 부류의 디벤질리덴 솔비톨을 함유하는 폴리올레핀 플라스틱도 개시되어 있다. 비듀(Videau)의 미국 특허 제 5,696,186 호는 폴리올레핀중의 핵형성제/청징제로서 사용하기 위한, 벤젠 고리상에 알킬기(메틸, 에틸 등) 또는 할로겐(플루오르, 염소 등)을 갖는 치환된 DBS 유도체를 개시한다.

디벤질리덴 솔비톨(DBS)은 로엘(Roehl) 등의 미국 특허 제 4,154,816 호; 뤼베(Luebbe) 등의 미국 특허 제 4,816,261 호; 및 맥콜(McCall)의 미국 특허 제 4,743,444 호에 개시되어 있는 바와 같이 다양한 용매 시스템의 널리 알려진 겔화제이다. 오(Oh) 등의 미국 특허 제 5,609,855 호 및 쥬네자(Juneja) 등의 PCT 특허원 WO/92/19221 호에는 디(메타-플루오로벤질리덴) 솔비톨 및 디(메타-클로로벤 질리덴) 솔비톨이 발한 억제성 겔 스틱의 제조에서 겔화제로서 매우 유용한 것으로 개시되어 있다. 이들 두 개별적인 DBS 시스템은 효과적인 경질 겔을 형성하며, 발한 억제성 배합물의 산성 환경에서 개선된 겔 안정성을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 하나 이상의 지방족 올레핀과 하나 이상의 에틸렌성 불포화 공단량체를 함유하는 공중합체 및 지방족 폴리올레핀으로부터 선택되는 중합체, 및 하기 화학식 I, II, III, IV 또는 V중 적어도 하나에 따르는 하나 이상의 알디톨(예컨대 솔비톨, 크실리톨 및 리비톨)의 디-아세탈을 포함하는, 개선된 투명도를 갖는 폴리올레핀 플라스틱 조성물이 제공된다:

화학식 I



[상기 식에서,

p는 0 또는 1이고,

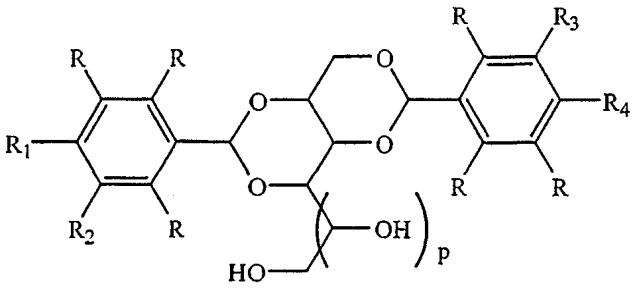
R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 1 내지 4개의 탄소원 자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 같은 전자 공여 기, 및 할로겐(예를 들어, 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드) 같은 전자 회수 기로부터 선택되며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동일하거나 상이하고, 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 인단, 테트랄린, 벤질, 치환된 벤질과 같은 전자 공여 기, 및 니트로 및 할로겐 같은 전자 회수 기로부터 선택되거나, 또는 이들중 임의의 2개의 기는 결합하여 탄소환상 고리 또는 메틸렌디옥시 고리를 형성하나,

단, (1) 상기 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 기중 하나가 니트로인 경우, 화합물의 다른 어느 곳에도 다른 니트로기가 존재하지 않으며,

(2) 한 쌍이 전자 회수 기를 포함할 때 다른 쌍이 전자 공여 기를 포함하고, 상기 전자 공여 기를 포함하는 동일한 고리 시스템이 임의의 전자 회수 기를 포함하지 않도록, 둘 이상의 전자 회수 기(상기 니트로기 외의 기)가 존재하여야 하며 R_1과 R_2 쌍 또는 R_3와 R_4 쌍으로서 존재해야 한다];

화학식 II



[상기 식에서,

R은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 플루오르로부터 선택되고,

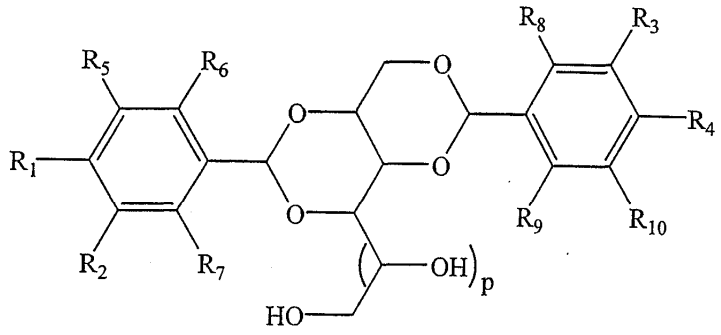
R_1 및 R_2는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 할로겐으로부터 선택되고,

R_3 및 R_4는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고 함께 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 탄소환상 고리를 형성할 수 있는 저급 알킬기; 저급 알콕시기, 할로겐 및 수소로부터 선택되며,

p는 0 또는 1이나,

단, R_1 및 R_2 중 하나만이 할로겐이다];

화학식 III



[상기 식에서,

p는 1 또는 2이고,

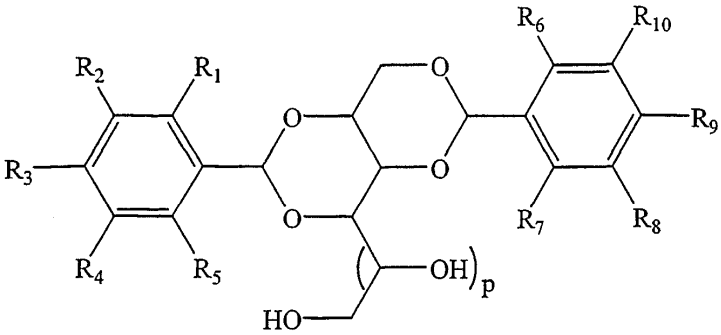
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로, 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 환상 기를 형성할 수 있으며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 플루오르, 및 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 트리플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되나,

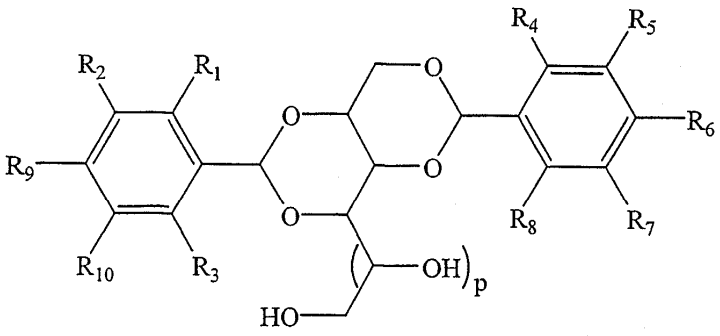
단, (1) R_1 과 R_2 중 하나, 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 제 1 고리 시스템 상의 플루오르 또는 트리플루오로알킬일 때 동일한 제 1 고리 시스템에 다른 플루오르가 존재하지 않으며, 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4-위치에 하나의 플루오르 펜던트 기를 가질 때 다른 고리 시스템이 단일 플루오르 펜던트 기를 가질 수 없도록, R_1 과 R_2 중 하나, 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 플루오르 또는 상기 정의된 트리플루오로알킬이며,

(2) 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4- 위치에 플루오르를 포함하고 3- 또는 4- 위치에 알킬기를 포함할 때, 다른 고리 시스템은 상기 제 1 고리 시스템에서와 동일한 위치에 동일한 펜던트 기를 나타낼 수 없다];

화학식 IV



화학식 V



[상기 화학식 IV 및 V에서,

p는 1 또는 2이고,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 수소, 3 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알콕시기, 페닐, 나프틸 및 치환된 벤질로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 메틸렌디옥시, 사이클로헥실 및 사이클로펜틸로부터 선택되는 환상 기를 형성할 수 있으나,

단, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 중 적어도 2개의 기는 수소가 아닌 기이고, 수소가 아닌 하나 이상의 펜던트 기는 각각의 고리 상에 존재하며, 전체 화합물은 비대칭형이다].

필수적이지는 않지만 바람직하게는, 벤질리덴 치환체중 하나는 이들 상기 나열된 구조에서 3,4-디메틸 치환된다. 이들 화합물의 중요한 특징은 이들이 비대칭형이고 상기 기재된 기본적인 정의를 충족시키는 것이다. 그러나, 3,4-이치환은 표적 폴리올레핀 및 겔화 용매 내에서 최적의 전체적인 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

상기 화학식 I의 구조에 있어서, 바람직하게는, 전자 공여 기-함유 고리(및 전자 회수 기-함유 고리)는 상기 기로 3,4-이치환되어야 한다(이러한 한정이 요구되지 않는다 하더라도). 이러한 본 발명의 화합물(이러한 화합물을 함유하는 폴리올레핀 조성물은 아님)은 개별적으로 또한 조합되어, 본 발명의 범위 내에, 특히 가장 넓은 의미에서 둘 이상의 아릴리덴 성분(이중 하나는 단일 니트로 펜던트 기 또는 둘 이상의 전자 회수 펜던트 기를 가지고, 다른 하나는 둘 이상의 전자 공여 펜던트 기를 포함하여야 함)을 포함하는 비대칭형 알디톨 디-아세탈 내에 포함된다. 이러한 화합물은 구조 및 열가소성 플라스틱 첨가제로서의 용도 면에서 신규이다.

화학식 II에 정의된 바와 같은 개별 화합물도 둘 이상의 아릴리덴 성분(상기 벤질리덴 성분 중 하나는 3- 또는 4-위치에 하나의 할로겐 펜던트 기를 갖고 3- 또는 4- 위치에 저급 알킬 및 저급 알콕시로부터 선택되는 하나의 펜던트 기를 가짐)을 포함하는 비대칭형 알디톨 디-아세탈 화합물로서 광범위하게 언급된 본 발명의 화합물이다.

본 명세서 전체에서, 알디톨의 디-아세탈과 관련된 용어 '비대칭형'은 이러한 알디톨 아세탈이 상이한 알데히드로부터 유도된 1,3- 및 2,4-아세탈 결합을 가짐을 나타낸다.

상기 기재된 화학식과 관련하여, 1,3:2,4 이성질체만 나타내었지만, 이 구조 는 편의상 제공된 것으로, 본 발명은 1,3:2,4 유형의 이성질체로만 한정되는 것은 아니며, 화합물이 알디톨 잔기 상에 2개의 벤질리덴 아세탈 치환기를 함유하기만 하면 임의의 다른 모든 이성질체를 포함할 수 있음을 알아야 한다.

그러나, 상기 나타낸 바와 같이, 상기 대부분의 화학식의 구조에 따르는 화합물은 표적 폴리올레핀 배합물 내에서 개별적으로 사용되거나 또는 몇몇 방식으로 임의의 비율로 혼합되어 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 목적하는 비대칭형 화합물을 제조하는 동안, 상기 기재된 화학식의 구조에 따르는 이성질체 화합물과 다른 대부분의 대칭형 디벤질리덴 알디톨 화합물의 반응 생성물 혼합물이 형성되는 것도 고려된다. 목적하는 비대칭형 디아세탈을 제조하는데 필요한 반응에는 상이한 벤즈알데히드 반응물을 사용하여야 하는 것이 중요하다. 이러한 반응에서는, 반드시 상이한 디아세탈 화합물이 생성된다. 예를 들어, 하기 실시예 1에서는 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨, 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3:2,4-비스(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물이 동시에 생성됨을 보여준다. 뿐만 아니라, 하기 실시예 9에서는 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물이 동시에 생성됨을 보여준다. 이러한 DBS 화합

물(단지 실시예 1 및 9에서만은 아닌 각각의 경우에)의 유사한 용해도 때문에, 반응 생성물 혼합물로부터 이들 개별 화합물을 분리하기란 매우 어려운 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이러한 혼합물은 목적하는 본 발명의 비대칭형 화합물 또는 화합물들만 포함하는 것은 아니나, 이러한 혼합물도 마찬가지로 본 발명의 조성물이다. 따라서, '디아세탈 조성물들' 및 '반응 생성물 혼합물들'(및 이들의 단수 형태)이란 용어는 목적하는 비대칭형 화합물을 포함하는 본 발명의 혼합물을 포함하는 의미이다.

이러한 디아세탈 조성물(따라서, 본 발명의 비대칭형 화합물 자체)을 제조하기 위하여, 출발 물질은 목적하는 알디톨(예컨대, D-솔비톨), 및 둘 이상의 상이한 치환된 벤즈알데히드(또는 하나는 비치환된 것일 수 있음)를 포함하는 아릴알데히드를 포함하여야 한다. 일반적으로, 상기 나타낸 바와 같이, 알디톨 대 벤즈알데히드 반응물의 몰비는 디아세탈 배합물의 경우 1:2 이상이다. 비대칭형 화합물을 제조하는 이러한 특수한 상황에서는, 동일한 일반적인 몰비를 따르지만(필요한 경우 어느 한 유형의 반응물을 더 많이 또는 더 적게 사용할 수 있음), 벤즈알데히드 성분은 비대칭형 생성에 필요한 둘 이상의 상이한 벤즈알데히드 반응물 혼합물의 총량으로서 측정된다. 따라서, 벤즈알데히드 성분은 사용되는 개별 반응물의 둘 이상의 상이한 측정치로 나뉘어진다. 이렇게 나뉘어진 양은 필요한 경우 1:25 내지 25:1의 벤즈알데히드의 몰비 범위만큼 다를 수 있다. 그러나, 더욱 적당하고 더욱 바람직한 것은 1:5 내지 5:1, 바람직하게는 1:4 내지 4:1, 더욱 바람직하게는 1:3 내지 3:1, 더더욱 바람직하게는 1:2 내지 2:1, 가장 바람직하게는 실질적으로 1:1의 몰비이다.

상이한 벤즈알데히드와 알디톨의 이러한 필요한 반응과 관련하여, 당해 분야 의 숙련자는 이론적으로 각각의 가능한 화합물에 대해 약 25%의 수율이 달성될 것으로 기대할 것이다. 그러나, 예상치 못하게도 비대칭형 화합물이 예상 수율보다 훨씬 더 높은 수율(약 60 내지 80% 상승)로 생성되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 '반응 생성물' 혼합물은 예기치 못하게도 표적 폴리올레핀 내에서 탁월한 청징화, 핵형성 등의 특성을 제공하는데 유용한 것으로 밝혀졌다. 반면, 본 발명에 따른 개별 화합물의 (본 발명의 다른 화합물 또는 다른 유형의 DBS 청징제와의) '물리적' 혼합물도 표적 폴리올레핀 내에서 매우 바람직한 투명성, 핵형성 등의 특성을 제공할 수 있다. 따라서, (a) 약 25 내지 90%와 다른 화합물[또는 (b)와 동일한 화합물] 약 25 내지 90%의 선택된 혼합물도 매우 효과적이다.

따라서, 본 발명의 바람직한 디아세탈은 일반적으로 솔비톨과 둘 이상의 치환된 벤즈알데히드(또는 아릴알데히드)의 축합 생성물인 것으로 생각된다. 적합한 치환된 반응물의 예로는 3,4-디클로로벤즈알데히드, 3,4-디메틸벤즈알데히드, 3,4-디플루오로벤즈알데히드, 3,4-디에틸벤즈알데히드, 2,4-디클로로벤즈알데히드, 2,4-디플루오로벤즈알데히드, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 3,4-디에틸벤즈알데히드, 3-니트로벤즈알데히드, 4-니트로벤즈알데히드, 3,4-디메톡시벤즈알데히드, 2,4-디메톡시벤즈알데히드, 3,4-디에톡시벤즈알데히드, 2,4-디에톡시벤즈알데히드, 6-포밀테트랄린, 5-포밀인단, 3,4-메틸렌디옥시벤즈알데히드(피페로날), 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드, 3-플루오로-4-메틸벤즈알데히드, 4-플루오로-2,3-디메틸벤즈알데히드, 3-플루오로-2,4-디메틸벤즈알데히드, 2,4-디플루오로-3-메틸벤즈알데히드, 4-플루오로-3,5-디메틸벤즈알데히드, 3-플루오로-4-메톡시-벤즈알데히드, 4-클로로-3-메틸벤즈알데히드, 3-클로로-4-메틸벤즈알데히드, 4-클로로-2,3-디메틸벤즈알데히드, 3-클로로-2,4-디메틸벤즈알데히드, 3-클로로-4-메톡시벤즈알데히드, 3-클로로-4-메톡시-2-메틸벤즈알데히드, 3,4-디메틸벤즈알데히드, 4-메틸벤즈알데히드, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 2,4,5-트리메틸벤즈알데히드, 2,4-디에틸벤즈알데히드, 4-니트로벤즈알데히드, 2,4-디클로로-3-메틸벤즈알데히드, 4-클로로-3,5-디메틸벤즈알데히드, 2,4-디이소프로필벤즈알데히드, 2,4-디-3급-부틸벤즈알데히드, 2,4-디메톡시벤즈알데히드, 2,4,5-트리메톡시벤즈알데히드, 2,4-디에톡시벤즈알데히드, 4-n-펜틸벤즈알데히드, 3-메틸-4-메톡시벤즈알데히드, 4-메톡시-2,3-디메틸벤즈알데히드, 3-메톡시-2,4-디메틸벤즈알데히드, 2,4-디메톡시-3-메틸벤즈알데히드, 4-에톡시-3,5-디메틸벤즈알데히드 및 3-이소프로필-4-메톡시벤즈알데히드 등이 있다. 이러한 가능한 치환된 벤즈알데히드와 함께(따라서, 표적 디아세탈 상의 반대되는 벤질리덴 기로서) 사용되는 다른 알데히드의 다른 예는 한정하고자 하는 의도 없이 벤즈알데히드, 4-메틸벤즈알데히드, 4-에틸벤즈알데히드, 4-프로필벤즈알데히드, 4-부틸벤즈알데히드, 4-플루오로벤즈알데히드, 4-클로로-벤즈알데히드, 4-브로모벤즈알데히드, 3-플루오로벤즈알데히드, 3-트리플루오로메틸벤즈알데히드, 3,4-디메틸벤즈알데히드, 3,5-디메틸벤즈알데히드, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 2,3-디메틸벤즈알데히드, 2,5-디메틸벤즈알데히드, 3,4-디플루오로벤즈알데히드, 3,4-디클로로-벤즈알데히드, 3,4-디브로모벤즈알데히드, 2,3,4-트리메틸벤즈알데히드, 2,4,6-트리메틸벤즈알데히드, 3,4,5-트리메틸벤즈알데히드, 5,6,7,8-테트라하이드로-2-나프트알데히드, 3,4-디옥시메틸렌 벤즈알데히드, 5-포밀인단, 6-포밀테트랄 린, 및 상기 나열된 할로겐-알킬 치환된 유형과 같은 다른 벤즈알데히드를 포함한다.

따라서, 본 발명의 비제한적인 바람직한 디아세탈은 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디플루오로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메톡시벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메톡시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(5-인다닐리덴) 솔비톨, 1,3-O-(5-인다닐리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-니트로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-니트로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-니트로벤질리덴):2,4-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴):2,4-O-(4-니트로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 크실리톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 크실

리톨, 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3-플루오로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-플루오로-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-클로로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-클로로벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비 톨, 1,3-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3-클로로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-클로로-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(5',6',7',8'-테트라하이드로-2-나프틸리덴) 솔비톨, 1,3-O-(5',6',7',8'-테트라하이드로나프틸리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(5',6',7',8'-테트라하이드로-2-나프틸리덴) 솔비톨, 1,3-O-(5',6',7',8'-테트라하이드로나프틸리덴):2,4-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-브로모-4-에틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-브로모-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-클로로벤질리덴):2,4-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3-플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-플루오로벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-트리플루오로메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-트리플루오로메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-3급-부틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3급-부틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메톡시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메톡시벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-메 틸렌디옥시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(4-이소프로필벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨, 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(2-나프틸벤질리덴) 솔비톨, 및 1,3-O-(2-나프틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨을 포함한다. 아래에 나타낸 바와 같이, 이들 화합물은 둘 이상의 상이한 벤즈알데히드(상기 나열된 것과 같은)와 알디톨(예컨대 솔비톨)의 반응을 통해 형성된 상이한 화합물의 혼합물 내의 개별 성분으로서 생성될 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한 겔화제로서 상기 디아세탈 0.2 내지 10%를 함유하는 용매 겔을 포함한다. 본원에 유용한 용매는 예를 들어 저급 일가 알콜, 다가 알콜 및 이들의 혼합물을 포함한다. 물도 용매의 일부로서 포함될 수 있다. 그러나, 용매는 통상 최종 조성물의 5중량% 이하의 농도로 물을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 용매의 예는 액체 폴리에틸렌 글리콜(예를 들어, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜), 액체 폴리프로필렌 글리콜(예컨대 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜), 액체 폴리프로필렌 폴리에틸렌 글리콜 공중합체, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, 3급-부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 이소프로판올, 이소부탄올, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,3-부틸렌 글리콜, 2,4-디하이드록시-2- 메틸펜탄, 트리메틸렌 글리콜, 글리세린, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 등과 이들의 혼합물을 포함한다. 본원에 사용되는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 및 폴리프로필렌 폴리에틸렌 글리콜 공중합체는 이들 화합물의 알킬 에테르 유도체(예를 들어, 에틸, 프로필 및 부틸 에테르 유도체)를 포함한다. 이러한 화합물의 예는 폴리프로필렌 폴리에틸렌 글리콜 공중합체의 부틸 에테르 유도체, 예컨대 PPG-5-부테쓰-7이다.

이들 용매는 본원에 참고로 인용되어 있는 쉠퍼(Schamper) 등의 미국 특허 제 4,518,582 호 및 뤼베 등의 유럽 특허원 제 107,330 호에 상세하게 기재되어 있다. 본원에 사용하기 바람직한 용매는 액체 폴리에틸렌 글리콜, 액체 폴리프로필렌 글리콜, 액체 폴리프로필렌 폴리에틸렌 글리콜 공중합체, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜 및 2,4-디하이드록시-2-메틸펜탄(종종 헥실렌 글리콜로도 불림) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 용매는 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본원에 유용한 다른 유기 용매는 방향족 화합물, 할로겐화된 방향족 화합물, 질화된 방향족 화합물, 케톤, 아민, 니트릴, 에스테르, 알데히드 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 용매의 예는 크실렌(o-, m- 및 p-치환된), 2-클로로톨루엔, 플루오로벤젠, 니트로벤젠, 벤조니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 1-메틸-2-피롤리디논(NMP)을 포함한다.

산 촉매의 존재하에 솔비톨 1몰과 두 가지 상이한 벤즈알데히드 각각 약 1몰 을 반응시킴으로써 본 발명의 디아세탈을 제조할 수 있다. 반응에 이용되는 온도는 반응의 출발물질로서 사용되는 벤즈알데히드의 융점 또는 비점 같은 특징에 따라 광범위하게 변한다. 반응 매질은 수성 매질 또는 비수성 매질일 수 있다. 본 발명의 디아세탈을 제조하는데 사용될 수 있는 한 가지 매우 유리한 방법은 무라이(Murai) 등의 미국 특허 제 3,721,682 호(뉴 재팬 케미칼 캄파니 리미티드(New Japan Chemical Company Limited))에 기재된 것과 유사하며, 이 특허는 본원에 참고로 기재되어 있다. 상기 특허의 개시내용이 디벤질리덴 솔비톨로 한정되어 있어도, 상기 특허에 기재된 방법에 의해 본 발명의 디아세탈을 편리하게 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다. DBS 시스템을 제조하는 추가적인 방법은 스크리벤스(Scrivens) 등의 미국 특허 제 5,731,474 호; 청징제로서 사용하기 위한, 알킬기 또는 할로겐을 갖는 DBS를 개시하는 고바야시(Kobayashi) 등의 미국 특허 제 4,902,807 호; 및 디(메타-플루오로벤질리덴) 솔비톨, 디(메타-클로로벤질리덴) 솔비톨 및 디(메타-브로모벤질리덴) 솔비톨의 제조방법을 개시하는 가들릭(Gardlik) 등의 미국 특허 제 5,106,999 호에

서 찾아볼 수 있다.

이러한 일반적인 방법을 따를 수 있으나, 예기치 못하게도, 상기 화학식 I에 따르는 화합물을 제조하기 위한, 예컨대 3,4-위치에 전자 공여 기를 갖는 하나의 벤즈알데히드 및 3,4-위치에 전자 회수 기를 갖는 다른 하나의 벤즈알데히드(3- 및 4-니트로벤즈알데히드 제외) 같은 2개의 상이한 알데히드(상이한 펜던트 기가 부착됨)의 조합이 대부분 비대칭형인 디아세탈 화합물을 통계적이지 않은 수율로 생성시키는 방식으로 반응함을 발견하였다. 이론적으로는, 이러한 반응으로부터의 가 능한 4가지 생성물 각각에 대해 25%의 수율에 비교적 근접하는 총 수율이 예상된다[따라서, 대칭형 3,4-디메틸디벤질리덴 솔비톨 25%, 대칭형 3,4-디클로로디벤질리덴 솔비톨 25% 및 비대칭형 생성물인 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨 각각 25%]. 그러나, 상기 특정 실시예에 나타낸 바와 같이, 생성된 생성물 혼합물은 상당한 대부분이 양극성 비대칭형 디아세탈이다(약 63중량%). 나머지 생성물이 존재하지만, 그들의 이론적인 수율과 비교하여 상당히 더 적은 비율로 존재한다. 이러한 결과가 쉽게 이해될 수는 없지만, 특정 과학적 이론으로 한정하고자 하지 않으면서, 이러한 현상은 상기 나타낸 비대칭형 화합물의 안정성에 기인하는 것으로 생각된다.

또한, 이러한 화학식 I의 양극성 비대칭형 화합물은 폴리올레핀 조성물(예컨대 바람직하게는 폴리프로필렌)에 탁월한 청징화 특성을 제공하는 것으로 확인되었다. 실제로, 이들로 청징화된 폴리프로필렌 제품의 헤이즈 특성은 약 6% 미만으로 측정되었다. 다시 특정한 과학적 이론에 한정시키고자 하지 않으면서, 이러한 탁월한 투명성 결과는 표적 폴리프로필렌 자체 내에서의 이들 비대칭형 디아세탈의 실질적으로 균일한 배향에 의해 제공되는 것으로 생각된다. 상기 화학식 II 내지 V의 다른 화합물도 마찬가지로 열가소성 플라스틱 내에서 특정한 헤이즈 특성, 핵형성 특성 또는 다른 유형의 허용가능한 특성을 나타낸다.

계속 상기 화학식 I의 구조에 유용한 현상과 관련하여, 폴리올레핀과 청징제의 용융된 조성물의 최초 제조시 고체 제품을 제조하기 위한 후속 냉각 동안 청징 제는 고온에서 섬유상 망상구조를 형성하는데, 이 때 폴리프로필렌은 보다 낮은 온도에서 재결정화하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 섬유상 망상구조가 보다 균일하게 배향될수록 최종 고체 제품 내에서 결정화된 중합체가 외견상 더욱 균일하게 배향된다. 청징화 화합물의 한쪽 말단이 강력한 전자 회수능을 나타내고 다른 한쪽 말단이 그러한 점에서 보다 약하거나 또는 더욱 중요하게는 전자 공여능을 나타내는 바, 보다 강한 회수 말단이 전자 공여능을 나타내는 화합물의 말단에 더욱 잘 끌리는 것으로 이론화된다. 따라서, 용융된 중합체 내에서 이러한 배열이 용이하게 일어남으로써, 표적 중합체의 재결정화를 위해 필요한 섬유상 망상구조 내에서의 실질적으로 균일한 배열이 제공되는 것으로 생각된다. 이러한 경우, 일부 비대칭형이 아닌 화합물이 존재함에도 불구하고, 최종 고체 폴리올레핀 제품 내에 바람직한 낮은 헤이즈 특성을 궁극적으로 제공하는 청징제를 제공해야 하는 것은 아니지만, 목적하는 균일한 비대칭형 화합물을 청징화시키는 것이 매우 바람직한 것으로 밝혀졌다. 물론, 바람직하게는 비대칭형 화합물만이 순수하게 형성(2개가 형성될 때에는 한 가지 유형의 비대칭형 화합물만이 형성)되는 것이, 다른 3가지 반응 생성물로부터의 필수적인 분리 절차에 수반되는 문제점으로 인해 생성되기가 훨씬 어렵기는 하지만, 매우 바람직하다. 본 발명의 다른 화합물은 물론 특정의 유사한 이점을 제공한다.

상기 기법에 의해 제조된 본 발명의 솔비톨 디아세탈은 (전술한 디아세탈의 예상된 반응 생성물 혼합물 외에) 불순물로서 부생물인 모노아세탈 및 트리아세탈을 소량 또는 다량 함유할 수 있다. 디아세탈을 폴리올레핀에 혼입시키기 전에 이 들 불순물을 항상 제거할 필요가 있는 것은 아니지만, 그렇게 하는 것이 바람직할 수 있으며, 이러한 정제로 인해 생성되는 수지의 투명도가 향상될 수 있다. 예를 들어 비교적 비극성인 용매를 사용하여 디아세탈을 추출하여 트리아세탈 불순물을 제거함으로써 디아세탈을 정제할 수 있다. 불순물을 제거함으로써, 첨가제 조성물중 디아세탈의 양이 필수적이지는 않더라도 바람직하게는 디아세탈 조성물의 약 90% 이상 95% 이하가 되도록 생성물을 정제할 수 있다.

본 발명의 조성물중 디아세탈의 비율은 조성물의 투명도를 개선시키기에 충분한 양, 일반적으로는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 2중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1중량%이다. 디아세탈 조성물의 함량이 약 0.01중량% 미만인 경우에는, 생성된 조성물이 투명도 특성 면에서 충분히 개선되지 않을 수 있다. 디아세탈 조성물의 함량이 약 2중량%를 초과해도 추가적인 이점이 관찰되지 않는다.

본 발명의 폴리올레핀 중합체는 지방족 폴리올레핀, 및 하나 이상의 지방족 올레핀과 하나 이상의 에틸렌성 불포화 공단량체의 공중합체를 포함할 수 있다. 일반적으로, 존재하는 경우 공단량체는 소량, 예를 들어 폴리올레핀의 총 중량을 기준으로 하여 전체 폴리올레핀의 약 10% 이하, 또는 약 5% 이하를 구성한다. 이러한 공단량체는 폴리올레핀의 투명성 개선을 돕는 역할을 하거나, 또는 중합체의 다른 특성을 개선시키는 기능을 할 수 있다. 예로는 아크릴산 및 비닐 아세테이트 등이 있다. 본 발명에 따라 투명도가 편리하게 개선될 수 있는 올레핀 중합체의 예는 평균 분자량이 약 10,000 내지 약 2,000,000, 바람직하게는 약 30,000 내지 약 300,000인, 2 내지 약 6개의 탄소원자를 함유하는 지방족 모노올레핀의 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 결정질 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리(1-부텐), 비닐 사이클로헥산, 1-헥센, 1-옥텐 및 폴리메틸펜텐이다. 본 발명의 폴리올레핀은 통상적인 저밀도 폴리에틸렌에서 발견되는 것과 같은 측쇄를 임의적으로 함유할 수 있는 기본적으로 선형인 보통의 중합체로 기재될 수 있다.

본 발명의 솔비톨 아세탈의 핵형성 특성 및 청징화 특성의 이점을 취할 수 있는 다른 중합체는 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리아미드를 포함한다.

본 발명의 조성물에 사용되는 올레핀 중합체 또는 공중합체는 결정질이고, 그에 함유된 미소결정에 의해 야기되는 광의 회절이 중합체의 투명도를 열화시키는 주원인인 것으로 생각된다. 디아세탈 조성물은 표적 폴기올레핀 중에서 미소결정의 크기를 감소시킴으로써 중합체의 투명도를 개선시키는 기능을 하는 것으로 사료된다.

특정량의 디아세탈 조성물을 직접 올레핀 중합체 또는 공중합체에 첨가하고, 임의의 적합한 수단에 의해 이들을 혼합함으로써, 본 발명의 조성물을 수득할 수 있다. 다르게는, 폴리올레핀 마스터배치중 디아세탈 조성물 약 20중량%를 함유하는 농축물을 제조한 후 수지와 혼합할 수도 있다. 또한, 본 발명의 알디톨 유도체(및 다른 첨가제)는 분말, 프릴, 응집체, 특히 폴리올레핀(예컨대 폴리에틸렌) 왁스, 글리세린의 스테아레이트 에스테르, 몬탄 왁스, 광유 등과 같은 분산 첨 가제를 함유하는 현탁액 등을 비롯한(이들로 한정되지는 않음) 임의의 표준 폴리올레핀 첨가제 형태로 존재할 수 있다. 기본적으로는, 블렌딩, 응집, 압밀 및/또는 압출로부터 제조한 조합체 또는 이들 조합체를 포함하는 조성물에 의해 임의의 형태를 나타낼 수 있다.

생성물의 투명도 개선에 불리한 영향을 끼치지만 않는다면, 투명 착색제 또는 가소화제(예를 들어, 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 세바케이트, 광유 또는 디옥틸 아디페이트) 같은 다른 첨가제를 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다. 상기 예시된 것과 같은 가소화제는 실제로 디아세탈 조성물에 의한 투명도 개선을 도울 수 있는 것으로 밝혀졌다.

다른 첨가제와 관련하여, 파라-3급-부틸벤조산, 그의 염, 저분자량 왁스성 폴리프로필렌 등과 같은, 공지의 투명도 개선 효과를 갖는 다른 통상적인 첨가제와 함께 상기 개시된 디아세탈 조성물을 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 하마다 등의 미국 특허 제 4,016,118 호, 레커즈의 미국 특허 제 5,049,605 호 등에 개시된 이미 기재되어 있는 디벤질리덴 솔비톨 첨가제와 함께 본 발명의 특정 디아세탈 조성물을 폴리올레핀 조성물에 제공하는 것도 바람직할 수 있다. 이러한 용도에서는, 투명성 개선 성분의 약 10% 이상, 바람직하게는 약 25% 이상, 더더욱 바람직하게는 약 50% 이상이 본 발명의 디아세탈 조성물이고, 나머지가 다른 공지의 청징제, 가소화제 등으로 구성된다.

목적하는 본 발명의 비대칭형 화합물 또는 반응 생성물 조성물을 중합체 또는 공중합체에 첨가하고 생성된 배합물을 임의의 적합한 수단에 의해 단순히 혼합 함으로써 본 발명의 조성물을 수득할 수 있다. 이어, 사출 성형, 사출 취입 성형, 사출 연신 취입 성형, 사출 회전 성형, 압출, 압출 취입 성형, 시이트 압출, 필름 압출, 주조 필름 압출, 포움 압출, 가열 성형(필름, 취입-필름, 2축 배향 필름으로), 박막 사출 성형 등을 비롯한(이들로 한정되지 않음) 다수의 상이한 기법에 의해 이 조성물을 제품으로 가공 및 제조할 수 있다.

본 발명의 주요 이점에 방해가 되지 않는다면 다른 첨가제도 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다. 융점을 낮춤으로써 용융 공정동안 분산 및 분배를 향상시키기 위하여 이들 첨가제 또는 유사한 구조체를 핵형성제와 미리 혼합하는 것이 유리할 수도 있다. 이러한 첨가제는 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 가소화제, 윤활제, 촉매 중화제, 산화방지제, 광안정화제, 착색제, 다른 핵형성제 등을 포함한다. 이들 첨가제중 일부는 개선된 미감, 용이한 가공 및 가공 또는 최종 사용 조건에 대한 개선된 안정성을 비롯한 다른 유리한 특성을 향상시킬 수 있다.

특히, 열화된 벤즈알데히드가 목적하는 제품의 표면에 도달하도록 이동하는 것을 감소시키기 위하여 특정 관능 개선 첨가제를 첨가하는 것이 고려된다. 용어 '관능 개선 첨가제'는 이러한 화합물 및 배합물을 산화방지제(폴리올레핀 및 가능하게는 이러한 폴리올레핀 내에 존재하는 표적 알디톨 유도체의 열화를 방지함), 산 중화제(감지가능한 양의 잔류 산이 알디톨 유도체를 공격하지 못하도록 함), 및 벤즈알데히드 소거제(예컨대 하이드라지드, 하이드라진 등, 벤즈알데히드의 불쾌한 맛 및 냄새가 표적 폴리올레핀 표면으로 이동하지 못하게 함)로서 포함하는 의미이다. 이러한 화합물 및 배합물은 상기 관능적 특성을 필요한 만큼 개선시키기 위해 임의의 양으로 첨가될 수 있다. 그러나, 상기 양은 표적 폴리올레핀 자체의 헤이즈 결과에 감지될만한 영향을 끼쳐서는 안된다. 따라서, 총 폴리올레핀 성분의 약 20ppm 내지 약 2,000ppm 정도의 소량이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 필름, 시이트 및 다른 제품에 탁월한 투명도 및 물리적 특성을 제공하기 때문에, 화장품, 식품류 등의 포장재 및 용기재의 투명성을 개선시키기 위한 첨가제로서 적합하다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하지만, 본원에 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명을 한정하는 것으로 간주되어서는 안된다. 이들 실시예에 기재된 부 및 백분율은 달리 언급되지 않는 한 모두 중량 기준이다.

비대칭형 화합물 제조

실시예 1

비대칭형 3,4-디클로로/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크(Dean-Stark) 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3,4-디클로로벤즈알데히드(40g, 0.2306몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드(37g, 0.27몰), 메탄올 80mL 및 물 2.5g을 넣었다. 가열하면서 p-톨루엔설폰산(3g)을 첨가하였다. 이어, 환류할 때까지 온도를 증가시켜 반응을 진행시켰 다. 딘-스타크 트랩으로부터 물을 연속적으로 제거하고, 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 6시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 메탄올(40mL)중 KOH 3.3g으로 중화시켰다. 물 500mL를 첨가하고 사이클로헥산 층을 공비 제거하여, 잔류하는 백색 고체를 생성시키고 이를 여과하였다. 이어, 백색 고체를 물, 고온의 메탄올로 세척한 후 오븐 건조시켰다. 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨 약 63%, 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 25%, 및 나머지량(12%)의 1,3:2,4-비스(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨을 포함하는 (적외선 분광분석법, 기체 크로마토그래피/질량 분광분석법, ^{1}H NMR 및 C ^{13} NMR에 의해 결정, 이후 이들 모두를 '표준 분석법'이라고 통칭함) 생성물을 91% 수율로 수득하였다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과 약 266 내지 268℃에서 용융 전이를 나타내었다.

실시예 2

비대칭형 3,4-디클로로벤질리덴/6-테트라하이드로나프틸리덴 솔비톨의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3,4-디클로로벤즈알데히드 40.3g(0.2306몰), 6-포밀테트랄린 36.9g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 100mL를 넣었다. 반응물을 교반하고 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성이 되었고, 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 후 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 메탄올로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 백색 분말 72.6g(61%)을 수득하였다. DBS 순도는 GC에 의해 결정할 때 약 99%였다. 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(6-테트라하이드로나프틸리덴) 솔비톨과 1,3-O-(6-테트라하이드로나프틸리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(60.4%), 1,3:2,4-비스(6-테트라하이드로나프틸리덴) 솔비톨(25%), 및 1,3:2,4-비스(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨(12.6%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과 255.8 내지 256.7℃에서 용융 전이를 나타내었다.

실시예 3

비대칭형 3,4-디플루오로/3,4-디메틸 [50/50] DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3,4-디플루오로벤즈알데히드 40.4g(0.2306몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 30.93g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 100mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘-스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성이 되었고, 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 메탄올로 완전히 세척하고 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 백색 분말 78.29g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 결정할 때 약 95%였다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(3,4-디플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디플루오로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(60.7%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(21.2%), 및 1,3:2,4-비스(3,4-디플루오로벤질리덴) 솔비톨(18.0%)로 이루어져 있음을 확인하였다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과 226 내지 236℃에서 용융 전이를 나타내었다.

실시예 4

3,4-디메톡시/3,4-디클로로 [50/50] DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3,4-디메톡시벤즈알데히드(38g, 0.2306몰), 3,4-디클로로벤즈알데히드(40g, 0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘-스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성이 되었고, 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 백색 고체를 수득하였다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(3,4-디메톡시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(

3,4-디메톡시벤질리덴) 솔비톨의 혼합물 약 52%, 및 1,3:2,4-비스(3,4-디클로로벤질리덴) 솔비톨 약 48%로 이루어졌고 3,4-디메톡시 DBS가 존재하지 않음을 확인하였다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과 약 250 내지 252℃에서 용융 전이를 나타내었다.

실시예 5

3,4-디클로로벤질리덴/5-인다닐리덴 [50/50] DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨(25.2g, 0.138몰), 얼음(23.6g) 및 진한 HCl(44.5g)을 넣었다. 15분동안 교반한 다음, 3,4-디클로로벤즈알데히드 24.2g(0.139몰) 및 5-포밀인단(18.5g, 0.138몰)을 혼합물로서 첨가하였다. 48시간동안 교반한 후 냉수(200mL)와 KOH(72.0g)의 용액을 추가로 첨가하였다. 생성된 고체를 여과하고 온수 및 고온의 메탄올로 세척한 다음, 진공에서 건조시켰다. 표준 분석을 실시한 결과, 이 생성물이 비대칭형 디아세탈로서 98% 순수함을 밝혀내었다. 분석물의 겉보기 휘발성이 유사하여 생성물 분포를 정밀하게 결정할 수 없었다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과 256 내지 258℃에서 용융 전이를 나타내었다.

실시예 6

4-니트로/3,4-디메틸 [50/50] DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 D-솔비톨 25.4g(0.139몰), 물 15.4g 및 진한 HCl 34.8g을 교반하면서 넣었다. 이어, 4-니트로벤즈알데히드 20.8g(0.138몰)과 3,4-디메틸벤즈알데히드 18.5g(0.138몰)을 혼합물로서 넣고 균질 혼합물에 첨가하였다. 반응 1시간 내에 고체 물질 덩어리가 형성되고, 교반이 불가능하였다. 냉수 200mL 및 KOH 56.2g을 첨가하여 생성된 고체가 여과되도록 하였다. 황색 여액을 측정한 결과 pH가 약 14였다. 잔류하는 고체를 온수 300mL 및 고온의 메탄올 200mL로 세척하여 4-니트로/3,4-디메틸 비대칭형 DBS(46.5g) 혼합물의 황갈색 고체를 생성시켰다. 이 혼합물의 성분은 3,4-디메틸디벤질리덴 솔비톨 15.1%, 4-니트로디벤질리덴 솔비톨 18.9% 및 혼합된 비대칭형 화합물[1,3-O-(4-니트로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 및 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-니트로벤질리덴) 솔비톨] 62.4%인 것으로 결정되었다. 용융 전이는 DSC 분석에 의해 224 내지 227℃인 것으로 밝혀졌다.

실시예 7

비대칭형 4-니트로/3,4-메틸렌디옥시 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 25.2g(0.138몰) 및 진한 HCl 34.7g을 넣었다. 이어, 4-니트로벤즈알데히드 21.0g(0.139몰)과 피페로날(3,4-메틸렌디 옥시벤즈알데히드) 20.9g(0.139몰)을 혼합물로서 넣고 균질 혼합물에 첨가하였다. 2시간 후 반응 혼합물은 황색으로 변하였고, 일부가 플라스크의 벽에 점착되기 시작하였다. 이렇게 7시간동안 더 혼합한 후, 냉수 200mL 및 KOH 56.8g을 첨가하고 8시간동안 더 교반하였다. 이어, 생성된 고체를 수거하고 세척(비등하는 물 및 비등하는 메탄올 중에서) 및 여과하였다. 황록색 여액을 측정한 결과 pH가 약 14였다. 이러한 절차 후에 4-니트로/3,4-메틸렌디옥시 비대칭형 DBS 혼합물 약 28g이 생성되었다. 이 혼합물의 성분은 (표준 분석을 통해) 비스(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨 9.06%, 비스(4-니트로벤질리덴) 솔비톨 16.63% 및 혼합된 비대칭형 화합물[1,3-O-(4-니트로벤질리덴):2,4-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨 및 1,3-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴):2,4-O-(4-니트로벤질리덴) 솔비톨] 74.31%인 것으로 결정되었다. 용융 전이는 DSC 분석에 의해 194 내지 204℃인 것으로 밝혀졌다.

실시예 8

비대칭형 3,4-디클로로/3,4-디메틸 DBX의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 크실리톨 40.00g(0.263몰), 사이클로헥산 600mL, 3,4-디클로로벤즈알데히드 46g(0.263몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 35.2g(0.263몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 100mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매 우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 3,4-디클로로/3,4-디메틸 DBX 108.9g(98%)을 수득하였다. 순도는 기체 크로마토그래피 분석을 통해 98%인 것으로 결정되었다. 이 물질의 표준 분석 결과, 이는 1,3-O-(3,4-디클로로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 크실리톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디클로로벤질리덴) 크실리톨의 혼합물(78.7%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 크실리톨(14.7%) 및 1,3:2,4-비스(3,

4-디클로로벤질리덴) 크실리톨(6.6%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 2℃/분의 가열 속도로 융점 장치에 의해 결정한 용융 전이는 248.2 내지 251.9℃인 것으로 밝혀졌다.

실시예 9

비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 41.62g(0.2285몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드 31.56g(0.2285몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 30.65g(0.2285몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3,4-디메틸 [50/50] DBS 73.19g을 수득하였다. 순도는 기체 크로마토그래피에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 기체 크로마토그래피/질량 분광분석법, ^{1}H NMR 및 ^{13}C NMR(이후, '표준 분석법'이라고 함)에 의해 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(49.8%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(29.2%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(20.8%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 232.9, 239.0 및 244.1℃에서 다중 용융 전이가 발견되었다.

실시예 10

비대칭형 4-플루오로-3-메틸/4-클로로 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드 31.85g(0.2306몰), 4-클로로벤즈알데히드 32.41g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응 물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로-3-메틸/4-클로로 [50/50] DBS 86.39g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-클로로벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(4-클로로벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(53.0%), 1,3:2,4-비스(4-클로로벤질리덴) 솔비톨(27.6%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(19.4%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 224.6℃에서 피크 용융 전이가 발견되었다.

실시예 11

비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3-플루오로-4-메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드 31.85g(0.2306몰), 3-플루오로-4-메틸벤즈알데히드 31.85g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3-플루오로-4-메틸 [50/50] DBS 72.45g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3-플루오로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3-플루오로-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(57.8%), 1,3:2,4-비스(3-플루오로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨(31.9%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(10.3%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 261.7℃에서 피크 용융 전이가 발견되었다.

실시예 12

비대칭형 4-플루오로-3-메틸/벤즈알데히드 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드 31.85g(0.2306몰), 벤즈알데히

드 24.47g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로-3-메틸/벤즈알데히드 [50/50] DBS 60.39g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-벤질리덴 솔비톨과 1,3-O-벤질리덴:2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(50.9%), 1,3:2,4-비스(벤질리덴) 솔비톨(18.2%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(30.8%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 200.9 및 211.2℃에서 다중 용융 전이가 발견되었다.

실시예 13

비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3-클로로-4-플루오로 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로-3-메틸벤즈알데히드 31.85g(0.2306몰), 3-클로로-4-플루오로벤즈알데히드 36.56g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로-3-메틸/3-클로로-4-플루오로 [50/50] DBS 84.74g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3-클로로-4-플루오로벤 질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3-클로로-4-플루오로벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(52.8%), 1,3:2,4-비스(3-클로로-4-플루오로벤질리덴) 솔비톨(22.4%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(24.7%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 238.9℃에서 피크 용융 전이가 발견되었다.

실시예 14

비대칭형 4-클로로-3-메틸/3-클로로-4-메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-클로로-3-메틸벤즈알데히드 53.46g(0.3458몰), 3-클로로-4-메틸벤즈알데히드 17.82g(0.1152몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-클로로-3-메틸/3-클로로-4-메틸 [75/25] DBS 85.31g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴):2,4-O-(3-클로로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3-클로로-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(4-클로로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(38.2%), 1,3:2,4-비스(3-클로로-4-메틸벤질리덴) 솔비톨(5.3%) 및 1,3:2,4-비스(4-클로로-3-메틸벤질리덴) 솔비톨(56.6%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 267.4℃에서 피크 용융 전이가 발견되었다.

실시예 15

비대칭형 3-브로모-4-에틸/3,4-디메틸 DBS의 제조

기계적 교반기가 장치된 개방형 반응기에 솔비톨 25g(0.14몰)을 채워 넣고, 진한 HCl(34.8g) 및 도데실벤젠 설포네이트 0.38g을 개방형 반응 용기에 넣고 교반하였다. 5분 후, 분쇄된 2-(3-브로모-4-에틸페닐)-1,3-디옥산 32g(0.12몰) 및 3,4-디메틸벤즈알데히드(21g; 0.16몰)를 초기 배합물과 함께 혼합하였다. 반응물을 교반하지 8시간 후, 냉수 200mL 및 KOH(72g)를 첨가하였다. 생성된 고체를 여과하고 염기성 물(800mL, 소량의 KOH 함유)에 이어 고온의 메탄올(800ml) 및 실온의 톨루엔(500mL) 중에서 세척하였다. 탈이온수(400mL)를 첨가하였을 때, 백색 침전물이 생성되었으며, 이를 흡입 여과에 의해 건조시키고 메탄올(800mL) 중에서 교반함으로써 세척하여, 3-브로모-4-에틸/3,4-디메틸 DBS 혼합물을 밝은 황갈색 고체로서 수득하였다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 비스(3-브로모-4-에틸벤질리덴) 솔비톨(10.3%), 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(34.8%) 및 나머지량의 1,3-O-(3-브로모-4-에틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-브로모-4-에틸벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다. 일렉트로써멀(Electrothermal) 9300 융점 장 치에서 3℃/분으로 가열할 때 256.7 내지 257.5℃에서 용융 전이가 관찰되었다.

실시예 16

비대칭형 3-브로모-4-이소프로필/3,4-디메틸 DBS의 제조

기계적 교반기가 장치된 개방형 반응기에 솔비톨 20.1g(0.137몰)을 채워 넣고, 진한 HCl(34.8g) 및 도데실벤젠 설포네이트 0.34g을 개방형 반응 용기에 넣고 교반하였다. 5분 후, 분쇄된 2-(3-브로모-4-이소프로필페닐)-1,3-디옥산 33.3g(0.117몰) 및 3,4-디메틸벤즈알데히드(21.0g; 0.157몰)를 초기 배합물과 함께 혼합하였다. 반응물을 교반한지 8시간 후, 냉수 200mL 및 KOH(72g)를 첨가하였다. 생성된 고체를 여과하고 염기성 물(800mL, 소량의 KOH 함유)에 이어 고온의 메탄올(800mL) 중에서 세척하여, 3-브로모-4-이소프로필/3,4-디메틸 DBS의 비대칭형 혼합물을 밝은 황갈색 고체(6.9g)로서 수득하였으며, 이는 230.6 내지 236.3℃의 융점을 나타내었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 비스(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨(1.8%), 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(65.1%) 및 나머지량의 1,3-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다.

실시예 17

비대칭형 3-브로모-4-메틸/3,4-디메틸 DBS의 제조

기계적 교반기가 장치된 개방형 반응기에 솔비톨 25g(0.14몰)을 채워 넣고, 진한 HCl(34.8g) 및 도데실벤젠 설포네이트 0.38g을 개방형 반응 용기에 넣고 교반하였다. 5분 후, 분쇄된 2-(3-브로모-4-메틸페닐)-1,3-디옥산 30.3g(0.117몰) 및 3,4-디메틸벤즈알데히드 21g(0.157몰)을 초기 배합물과 함께 혼합하였다. 반응물을 교반한지 8시간 후, 냉수 200mL 및 KOH(72g)를 첨가하였다. 생성된 고체를 여과하고 염기성 물(800mL, 소량의 KOH 함유)에 이어 고온의 메탄올(800mL) 및 실온의 톨루엔(500mL) 중에서 세척하였다. 생성된 용액을 탈이온수 400mL에 부어넣어, 백색 고체를 침전시키고, 이를 수거한 후 흡입 여과에 의해 건조시키고 메탄올(2L) 중에서 교반함으로써 세척하여, 3-브로모-4-에틸/3,4-디메틸 DBS를 밝은 황갈색 고체로서 수득하였다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 비스(3-브로모-4-메틸벤질리덴) 솔비톨(15.2%), 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(24.5%) 및 나머지량의 1,3-O-(3-브로모-4-메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-브로모-4-메틸벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다. 일렉트로써멀 9300 융점 장치에서 3℃/분으로 가열할 때 271.9 내지 274.5℃에서 용융 전이가 관찰되었다.

실시예 18

4-클로로/3-브로모-4-이소프로필 비대칭형 DBS의 제조

기계적 교반기가 장치된 개방형 반응기에 솔비톨 12.6g(0.0692몰), 진한 HCl(15mL), 물 7.8g, 3-브로모-4-이소프로필벤질알데히드 15.7g(0.0692몰), 4-클로 로벤즈알데히드 9.69g(0.069몰) 및 도데실벤젠 설포네이트 0.2g을 넣고, 반응물을 24시간동안 함께 교반하였다. 반응동안 백색 침전물이 생성되었고, 반응이 종결된 후 이를 물(250mL) 중 KOH(10g)의 용액으로 중화시켰다. 생성된 고체를 여과에 의해 수거하고, 비등하는 물에 이어 비등하는 사이클로헥산 중에서 교반함으로써 세척하여, 4-클로로/3-브로모-4-이소프로필 비대칭형 DBS 혼합물을 백색 분말로서 수득하였으며, 이는 212.5 내지 218.9℃의 용융 전이를 나타내었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 비스(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨(14%), 비스(4-클로로벤질리덴) 솔비톨(45%) 및 나머지량의 1,3-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴):2,4-O-(4-클로로벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(4-클로로벤질리덴):2,4-O-(3-브로모-4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다.

실시예 19

비대칭형 4-플루오로/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로벤즈알데히드 28.61g(0.2306몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 30.93g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응 물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로/3,4-디메틸 DBS 72.96g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 적외선 분광분석법, 기체 크로마토그래피/질량 분광분석법, ^{1}H NMR 및 C ^{13} NMR(이후, '표준 분석법'이라고 함)에 의해 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨

의 혼합물(50.8%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(27.3%) 및 1,3:2,4-비스(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨(21.5%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 214.0 및 230.7℃에서 다중 용융 전이가 발견되었다.

실시예 20

비대칭형 3-트리플루오로메틸/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3-트리플루오로메틸벤즈알데히드 40.15g(0.2306몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 30.93g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반 응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 3-트리플루오로메틸/3,4-디메틸 DBS 71.21g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(3-트리플루오로메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-트리플루오로메틸벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(49.4%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(35.4%) 및 1,3:2,4-비스(3-트리플루오로메틸벤질리덴) 솔비톨(15.2%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 220.8 및 250.3℃에서 다중 용융 전이가 발견되었다.

실시예 21

비대칭형 3-플루오로/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3-플루오로벤즈알데히드 28.61g(0.2306몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 30.93g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 3-플루오로/3,4-디메틸 DBS 72.02g을 수득하였다. 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(3-플루오로벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3-플루오로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(54.6%), 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨(25.4%) 및 1,3:2,4-비스(3-플루오로벤질리덴) 솔비톨(19.7%)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 고체를 20℃/분으로 DSC 분석한 결과, 216.3 및 235.1℃에서 다중 용융 전이가 발견되었다.

실시예 22

비대칭형 3-플루오로/벤질 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 3-플루오로-벤즈알데히드 32.76g(0.2306몰), 벤즈알데히드 30.93g(0.2306몰), p-톨루엔설폰산 3.00g 및 메탄올 210mL를 넣었다. 반응물을 교반하고, 딘 스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열하였다. 반응물은 매우 점성으로 되었고 추가의 용매를 필요한만큼 첨가하였다. 약 6시간 후, 반응물을 냉각시키고 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 여과하였다. 습윤 케이크를 물 및 사이클로헥산으로 완전히 세척하고, 110℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 비대칭형 4-플루오로/벤질 DBS 78.29g을 수득하였다. 메탄올로 세척한 후, 순도는 GC에 의해 약 95%인 것으로 결정되었다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로벤질리 덴):2,4-O-벤질리덴 솔비톨과 1,3-O-벤질리덴:2,4-O-(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(42.3%), 1,3:2,4-비스(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨(26.2%) 및 1,3:2,4-비스(벤질리덴) 솔비톨(11.9%)로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다. 일렉트로써멀 9300 융점 장치에서 3℃/분으로 가열할 때 193.7 내지 195.2℃에서 용융 전이가 관찰되었다.

실시예 23

4-플루오로/4-에톡시 비대칭형 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장치된 1리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42.00g(0.2306몰), 사이클로헥산 700mL, 4-플루오로벤즈알데히드 29g(0.2306몰), 3,4-에톡시벤즈알데히드 35g(0.23몰), 메탄올 80mL 및 물 2.5g을 넣었다. 이어, 시스템을 아르곤으로 플러쉬하고 오일욕에서 교반하면서

가열하였다. 40℃의 증기 온도에 도달하였을 때, 메탄올 40mL중 p-톨루엔설폰산 3.00g의 용액을 첨가하였다. 반응물을 교반하고 환류하에(약 120℃) 가열한 다음, 3-에톡시 디벤질리덴 솔비톨 약 1.0g을 넣었다. 사이클로헥산이 반응 시스템으로 회수될 때 메탄올/물 층을 트랩으로부터 연속적으로 배수시켰다. 약 45분 후 백색 침전물이 생성되었다. 70℃의 증기 온도로 가열한 후, 글리세롤(10g)을 첨가하였다. 80℃의 증기 온도에 도달한 후에는, 메탄올 100mL를 서서히 첨가하였다(사이클로헥산 약 300mL도 마찬가지로 첨가하였다). 백색 침전물이 계속 생성되면서 더욱 점성이 되었다. 최종 증기 온도 80℃에 도달한 후, 반 응 시스템을 이 승온에서 1시간동안 교반하였다. 이어, 반응 시스템을 실온으로 냉각시키고 메탄올중 수산화칼륨으로 중화시킨 다음, 비등하는 물 중에서 세척하였다. 사이클로헥산층을 스트립핑시키고, 잔류하는 생성물을 여과하여, 4-플루오로/4-에톡시 비대칭 DBS 혼합물을 백색 고체로서 수득하였다. 이 물질을 표준 분석한 결과, 이 물질이 1,3-O-(4-플루오로벤질리덴):2,4-O-(4-에톡시벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(4-에톡시벤질리덴):2,4-O-(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨의 혼합물(49.5%), 1,3:2,4-비스(4-플루오로벤질리덴) 솔비톨(24.5%) 및 1,3:2,4-비스(4-에톡시벤질리덴) 솔비톨(24.4%)로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다. 고체를 2℃/분으로 DSC 분석한 결과, 211.3 및 212.4℃에서 다중 용융 전이를 나타내었다.

실시예 24

4-3급-부틸/3,4-디메틸 DBS의 제조

D-솔비톨(27g, 0.15몰), 사이클로헥산(500mL), 4-3급-부틸벤즈알데히드(24g, 0.15몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드(20g, 0.15몰), 메탄올(80mL), 물(2.5g) 및 p-톨루엔설폰산(3.0g, 16밀리몰)을, 기계적 교반기, 응축기를 갖는 딘-스타크 트랩 및 온도계가 장착된 2L들이 반응 용기에 첨가하였다. 시스템을 아르곤으로 플러쉬시킨 다음, 오일욕에서 환류할 때까지 7시간동안 가열하였다. 메탄올/물 층을 반응 시스템으로부터 계속 배수시켰다. 메탄올을 필요한만큼 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 KOH로 중화시켰다. 회색의 겔상 고체를 여과하고 사이클 로헥산으로 3회 세척한 다음 진공 오븐에서 건조시켜, 1,3:2,4-디아세탈 화합물의 혼합물을 수득하였다. 이 혼합물은 적외선 분광분석법, 기체 크로마토그래피/질량 분광분석법, ^{1}H NMR 및 C ^{13} NMR(이후, 이들을 모두 '표준 분석법'이라고 함)에 의해 1,3-O-(4-3급-부틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-3급-부틸벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물(29%), 비스(4-3급-부틸벤질리덴) 솔비톨 5% 및 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 66%인 것으로 결정되었으며, 172 내지 178℃의 용융 전이를 나타내었다.

실시예 25

3,4-디메톡시/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장착된 2리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42g(0.23몰), 물 2.5g, 메탄올 80mL, 3,4-디메톡시벤즈알데히드 38g(0.23몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 31g(0.23몰), p-톨루엔설폰산 3.3g 및 사이클로헥산 700mL를 넣었다. 시스템을 아르곤으로 플러쉬시키고 오열 욕에서 환류할 때까지 5시간동안 가열하였다. 메탄올/물 층을 반응 시스템으로부터 계속 배수시켰다. 메탄올을 필요한만큼 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 KOH로 중화시켰다. 이어, 물을 첨가하고 사이클로헥산 층을 공비 스트립핑시켜, 백색 고체를 수득하였으며, 이를 여과에 의해 수거하였다. 비등하는 물 및 비등하는 메탄올로 세척한 후, 3,4-디메톡시/3,4-디메틸 비대칭형 DBS 혼합물을 수득하였다. 이는 기체 크로마토그래피에 의한 표준 분석을 통해 1,3-O-(3,4-디메톡시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메톡시벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물(40%), 및 나머지량(60%)의 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨로 이루어진 것으로 결정되었다. 용융 전이는 254.1 내지 257.5℃에서 일어나는 것으로 확인되었다.

실시예 26

4-이소프로필/3,4-디메틸 DBS의 제조

D-솔비톨(27g, 0.15몰), 사이클로헥산(500mL), 4-이소프로필벤즈알데히드(22g, 0.15몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드(20g, 0.15몰), 메탄올(80mL) 및 물(2.5g)을, 기계적 교반기, 응축기를 갖는 딘-스타크 트랩 및 온도계가 장착된 2L들이 반응 용기에 첨가하였다. 시스템을 아르곤으로 플러쉬시키고 오일 욕에서 환류할 때까지 7시간동안 가열하였다. 메탄올/물 층을 반응 시스템으로부터 계속 배수시켰다. 메탄올을 필요한만큼 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 KOH로 중화시켰다. 겔상 고체를 여과하고 사이클로헥산으로 1회 세척한 다음 진공 오븐에서 건조시켜, 4가지 1,3:2,4-디아세탈 화합물의 혼합물을 수득하였다. 이 혼합물은 표준 분석을 통해 1,3-O-(4-이소프로필벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물(39%), 비스(4-이소프로필벤질리덴) 솔비톨 10% 및 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 51%로 이루어져 있는 것으로 결정되었다. 용융 전이는 226 내지 229℃에 존재하는 것으로 확인되었다.

실시예 27

2-나프틸/3,4-디메틸 DBS 솔비톨의 제조

기계적 교반기가 장착된 1리터들이 반응 플라스크에 솔비톨 21.8g(0.12몰), 물 24g, 진한 HCl 46mL 및 도데실벤젠 설포네이트 0.5g을 넣었다. 이 혼합물을 약 10분간 교반하고, 이 때 물 20mL중 2-나프트알데히드(15.6g, 0.1몰)의 용액 및 3,4-디메틸벤즈알데히드(13.4g, 0.1몰)를 첨가하였다. 혼합물을 4시간동안 교반하였다. 냉수 및 KOH를 반응 혼합물에 첨가하였다. 진공 여과에 의해 고체를 수거하고 물 및 메탄올로 세척하여 황색 고체를 수득하였으며, 이는 표준 분석을 통해 2개의 비대칭형 화합물, 즉 1,3-O-(2-나프틸리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(2-나프틸리덴) 솔비톨의 혼합물인 것으로 확인되었다.

실시예 28

3,4-메틸렌디옥시/3,4-디메틸 DBS의 제조

딘-스타크 트랩, 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 기계적 교반기가 장착된 2리터들이 4구 실린더형 반응 플라스크에 솔비톨 42g(0.23몰), 물 2.5g, 메탄올 80mL, 피페로날 35g(0.23몰), 3,4-디메틸벤즈알데히드 31g(0.23몰), p-톨루엔설폰산 3.3g 및 사이클로헥산 700mL를 넣었다. 시스템을 아르곤으로 플러쉬하고 오일 욕에서 환류할 때까지 5시간동안 가열하였다. 메탄올/물 층을 반응 시스템으로부터 계속 배수시켰다. 메탄올을 필요한만큼 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 KOH로 중화시켰다. 물을 첨가하고 사이클로헥산 층을 공비 스트립핑시켜 백색 고체를 수득하였으며, 이를 여과에 의해 수거하였다. 비등하는 물 및 비등하는 메탄올로 세척한 후, 3,4-메틸렌디옥시/3,4-디메틸 비대칭형 DBS 혼합물을 수득하였으며, 이는 표준 분석을 통해 1,3-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴):2,4-O-(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨과 1,3-O-(3,4-디메틸벤질리덴):2,4-O-(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨의 비대칭형 혼합물(50%), 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 솔비톨 25% 및 비스(3,4-메틸렌디옥시벤질리덴) 솔비톨 25%로 이루어진 것으로 확인되었다. 용융 전이는 248.1 내지 249.7℃에 존재하는 것으로 확인되었다.

폴리올레핀 제조 및 시험

하기 표에 따라 표적 폴리프로필렌의 1kg 배치를 제조하였다:

폴리프로필렌 조성

성분	양
폴리프로필렌 랜덤 공중합체 플레이크(3% 에틸렌)(MF=12)	1000g
얼가녹스(Irganox; 등록상표) 1010, 제 1 산화방지제(시바(Ciba) 제품)	500ppm
얼가포스(Irgafos; 등록상표) 168, 제 2 산화방지제(시바 제품)	1000ppm
스테아르산칼슘, 산 소거제	800ppm
본 발명의 디아세탈(및 디아세탈 조성물)	표시된 대로

기제 수지(랜덤 공중합체, 이후 'RCP') 및 모든 첨가제를 칭량해넣고 웰렉스(Welex) 믹서에서 약 1600rpm으로 1분간 블렌딩시켰다. 4개의 가열 대역을 통한 약 204 내지 232℃의 온도 구배에서 킬리온(Killion) 1축 압출기 상에서 모든 샘플을 용융 배합시켰다. 압출기 다이의 출구에서의 용융물 온도는 약 246℃였다. 축은 직경이 2.54cm였고 길이/직경 비가 24:1이었다. 용융시, 용융된 중합체를 60메쉬(250μ) 스크린을 통해 여과하였다. 아버그(Arburg) 25톤 사출 성형기 내로 압출시킴으로써 표적 폴리프로필렌의 플라크를 제조하였다. 배럴(barrel) 성형기는 190 내지 260℃, 바람직하게는 210 내지 240℃, 가장 바람직하게는 약 220 내지 230℃중 임의의 온도로 설정하였다. 플라크는 약 51mm×76mm×1.27mm의 치수를 가졌으며, 미러 마무리제를 갖는 주형에서 제조하였다. 주형 냉각 순환수의 온도는 약 25℃로 조절하였다.

HP 및 하기 조성을 갖는 LLDPE 플라스틱의 플라크를 제조하는데 동일한 기본 절차를 수행하였다:

선형 저밀도 폴리에틸렌 조성

성분	양
다우렉스(Dowlex; 등록상표) 2517 선형 저밀도 폴리에틸렌	1000g

(산화방지제 및 산 소거제가 이미 포함되어 있음)	
스테아르산나트륨	500ppm
본 발명의 디아세탈(및 디아세탈 조성물)	표시된 대로

BYK 가드너(Gardner) XL-211 헤이즈 측정계를 사용하여 ASTM 표준 시험 방법 D1003-61 '투명 플라스틱의 헤이즈 및 투광성에 대한 표준 시험 방법'에 의해 헤이즈 값을 측정하였다. 표적 플라크를 용융시키고 중합체 재형성이 이루어지는 온도 를 기록함으로써 핵형성능을 중합체 재결정화 온도(핵형성 첨가제의 존재에 의해 제공되는 중합체 형성 속도를 나타냄)로서 측정하였다. 별표(*)는 측정하지 않았음을 나타낸다.

[표 1]

시험 플라크	상기 실시예 #의 DBS	첨가량(ppm)	헤이즈(%)	T_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

이와 같이, 양극성 비대칭형 DBS 유도체(반응 생성물 혼합물중)는 폴리프로필렌 플라크에서 바람직한 헤이즈 측정치 및 재결정화 온도를 나타내었다.

[표 2a]

시험 플라크 번호	첨가제 (상기 실시예 #)	농도(%)	헤이즈(%)	수지 등급	두께(밀)	중합체 재결정화 온도(℃)

22	없음	- - - -	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	없음	- - - -	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	50	*
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	없음	- - - -	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	*

[표 2b]

시험 플라크 번호	첨가제 (상기 실시예 #)	농도(%)	헤이즈(%)	수지 등급	두께(밀)	중합체 재결정화 온도(℃)
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

이와 같이, 본 발명의 비대칭형 할로겐화 및 알킬화 알디톨 유도체는 대조용과 비교하여 표적 열가소성 플라스틱 내에서 훨씬 개선된 광학 특징 및 핵형성 특징을 제공하였다.

[표 3]

시험 플라크 번호	첨가제 (상기 실시예 #)	농도(%)	헤이즈(%)
63	없음	- - - -	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

이와 같이, 본 발명의 단일 플루오로- 또는 플루오르화된 펜던트 기-함유 비대칭형 알디톨 유도체는 대조용과 비교하여 표적 열가소성 플라스틱 내에서 훨씬 우수한 특징을 제공하였다.

[표 4]

시험 플라크 번호	첨가제 (상기 실시예 #)	농도(%)	헤이즈(%)
73	없음	- - - -	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

이와 같이, 이들 본 발명의 비대칭형 알디톨 유도체는 이러한 첨가제가 존재하지 않는 대조용보다 폴리프로필렌을 더욱 청징화시켰다.

겔 형성 및 시험

인정된 간단한 방법을 통해, 본 발명의 알디톨 유도체를 포함하는 고체 겔을 제조하였다. 구체적으로, 특정 유기 용매를 특정 농도의 첨가제와 합친 다음 약 100°F(77℃) 내지 300°F(149℃), 바람직하게는 약 110℃, 또는 겔화되도록 선택된 용매(또는 용매들)의 비점에 근접하지만 초과하지는 않는 온도에서 5 내지 120분간 완전히 혼합하였다. 생성된 용액을 주형에 부어넣고 실온에서 냉각시켜 겔 스틱을 제조하였다. 하기 나열된 용매는 본 발명의 알디톨 유도체를 사용하여 겔을 형성시키는데 사용될 수 있는 가능한 유형에 대해 전부 나열한 것은 아니며, 따라서 이 러한 목적에 바람직한 용매로서 단순히 나열한 것이다. 하기 실시예를 경험적으로 분석하고 직접 만져보아, 겔이 실제로 형성되었는지의 여부와 형성된 겔의 경도 특성을 결정하였다.

[표 5]

실시예 번호	용매	첨가제 상기 실시예 #	DBS 농도 (중량%)	겔 형성 (Y/N)	겔 특징 (경질/연질)
86	1,2-프로판디올	1	1	Y	연질
87	1,2-프로판디올	1	3	Y	경질
88	2-클로로톨루엔	1	1	Y	경질
89	2-클로로톨루엔	1	3	Y	경질
90	1,2-프로판디올	8	1	Y	연질
91	1,2-프로판디올	8	3	Y	경질
92	2-클로로톨루엔	8	1	Y	경질
93	2-클로로톨루엔	8	3	Y	경질

이와 같이, 본 발명의 비대칭형 플루오르 또는 플루오르화 알디톨 유도체는 표적 용매 내에서의 농도에 따라 용매를 겔화시키는 능력이 탁월하다.

[표 6]

실시예 번호	용매	첨가제 상기 실시예 #	DBS 농도 (중량%)	겔 형성 (Y/N)	겔 특징 (경질/연질)
94	1,2-프로판디올	10	1	Y	H
95	1,2-프로판디올	10	3	Y	H
96	1,3-프로판디올	10	1	Y	H
97	1,3-프로판디올	10	3	Y	H
98	2-클로로톨루엔	10	1	Y	H

99	2-클로로톨루엔	10	3	Y	H
100	벤조니트릴	10	1	Y	H
101	벤조니트릴	10	3	Y	H
102	1,2-프로판디올	11	1	Y	S
103	1,2-프로판디올	11	3	Y	S
104	1,3-프로판디올	11	1	Y	H
105	1,3-프로판디올	11	3	Y	H
106	2-클로로톨루엔	11	1	Y	S
107	2-클로로톨루엔	11	3	Y	H
108	벤조니트릴	11	1	Y	S
109	벤조니트릴	11	3	Y	H
110	1,2-프로판디올	12	1	Y	S
111	1,2-프로판디올	12	3	Y	H
112	1,3-프로판디올	12	1	Y	S
113	1,3-프로판디올	12	3	Y	H
114	2-클로로톨루엔	12	1	Y	S
115	2-클로로톨루엔	12	3	Y	H
116	벤조니트릴	12	1	Y	S
117	벤조니트릴	12	3	Y	H
118	1,2-프로판디올	14	1	Y	S
119	1,2-프로판디올	14	3	Y	H
120	1,3-프로판디올	14	1	Y	S
121	1,3-프로판디올	14	3	Y	H
122	2-클로로톨루엔	14	1	Y	S
123	2-클로로톨루엔	14	3	Y	H
124	벤조니트릴	14	1	Y	S
125	벤조니트릴	14	3	Y	H

이와 같이, 본 발명의 비대칭형 할로겐화 및 알킬화 알디톨 유도체는 표적 용매 내에서의 농도에 따라 용매를 겔화시키는 능력이 탁월하다.

[표 7]

실시예 번호	용매	첨가제 상기 실시예 #	DBS 농도 (중량%)	겔 형성 (Y/N)	겔 특징 (경질/연질)
126	1,2-프로판디올	19	1	Y	연질
127	1,2-프로판디올	19	3	Y	경질
128	1,3-프로판디올	19	1	Y	연질
129	1,3-프로판디올	19	3	Y	경질
130	2-클로로톨루엔	19	1	Y	경질
131	2-클로로톨루엔	19	3	Y	경질

132	벤조니트릴	19	1	N	- - - -
133	벤조니트릴	19	3	Y	경질
134	1,2-프로판디올	20	1	Y	연질
135	1,2-프로판디올	20	3	Y	경질
136	1,3-프로판디올	20	1	Y	연질
137	1,3-프로판디올	20	3	Y	경질
138	2-클로로톨루엔	20	1	Y	경질
139	2-클로로톨루엔	20	3	Y	경질
140	벤조니트릴	20	1	N	- - - -
141	벤조니트릴	20	3	Y	경질

이와 같이, 본 발명의 비대칭형 플루오르 또는 플루오르화 알디톨 유도체는 표적 용매 내에서의 농도에 따라 용매를 겔화시키는 능력이 탁월하다.

[표 8]

실시예 번호	용매	첨가제 상기 실시예 #	DBS 농도 (중량%)	겔 형성 (Y/N)	겔 특징 (경질/연질)
142	프로필렌 글리콜	24	1%	Y	연질
143	프로필렌 글리콜	25	1%	Y	연질
144	프로필렌 글리콜	28	1%	Y	경질

이와 같이, 본 발명의 비대칭 알디톨 유도체는 특정 용매를 겔화시키는 능력이 허용할만하다.

물론, 하기 청구범위의 원리 및 영역 내에 포함되는 본 발명의 다른 실시태양 및 변형이 다수 존재한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
둘 이상의 아릴리덴 성분을 포함하는 비대칭형 알디톨 디-아세탈로서,

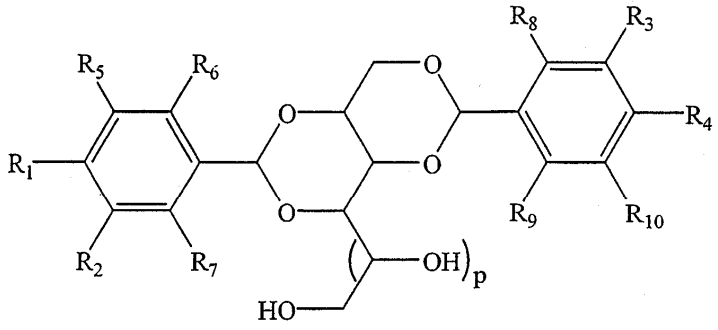
상기 아릴리덴 성분중 하나가 단일 니트로 펜던트 기 또는 둘 이상의 전자 회수 펜던트 기를 갖고, 다른 하나의 아릴리덴 성분이 둘 이상의 전자 공여 펜던트 기를 포함하여야 하는 비대칭형 알디톨 디-아세탈.

청구항 2.
둘 이상의 아릴리덴 성분을 포함하는 비대칭형 알디톨 디-아세탈로서,

상기 아릴리덴 성분중 하나가 3- 또는 4-위치에 하나의 할로겐 펜던트 기 및 3- 또는 4-위치에 저급 알킬 및 저급 알콕시로부터 선택되는 하나의 펜던트 기를 갖는 비대칭형 알디톨 디-아세탈.

청구항 3.
하기 화학식 I 내지 V중 하나 이상에 따르는 알디톨 디-아세탈 화합물:

화학식 I



[상기 식에서,

p는 0 또는 1이고,

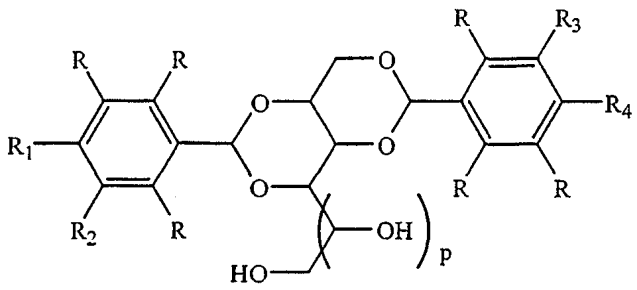
R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 각각 동일하거나 상이하고; 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기로부터 선택되는 전자 공여 기; 및 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드를 의미하는 할로겐을 비롯한 전자 회수 기로부터 선택되며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고; 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 인단, 테트랄린, 벤질, 치환된 벤질로부터 선택되는 전자 공여 기; 및 니트로 및 할로겐으로부터 선택되는 전자 회수 기로부터 선택되거나, 또는 임의의 2개의 기는 결합하여 환상 잔기를 형성하나,

단, (1) 상기 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 기중 하나가 니트로인 경우, 화합물의 다른 어느 곳에도 다른 니트로기가 존재하지 않으며,

(2) 단일 니트로기가 존재하지 않으면, 한 쌍이 전자 회수 기를 포함할 때 다른 쌍이 전자 공여 기를 포함하고, 상기 전자 공여 기를 포함하는 동일한 고리 시스템이 임의의 전자 회수 기를 포함하지 않도록, 둘 이상의 전자 회수 기가 존재하여야 하며 R_1 과 R_2 쌍 또는 R_3 와 R_4 쌍으로서 존재하여야 한다];

화학식 II



[상기 식에서,

R은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 플루오르로부터 선택되고,

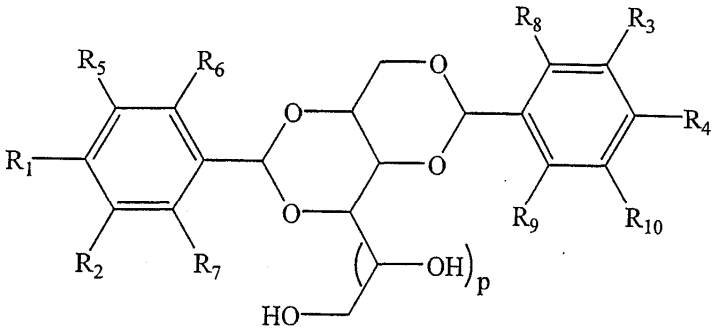
R_1 및 R_2 는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 할로겐으로부터 선택되고,

R_3 및 R_4 는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고 함께 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 탄소환상 고리를 형성할 수 있는 저급 알킬기; 저급 알콕시기, 할로겐 및 수소로부터 선택되며,

p는 0 또는 1이나,

단, R_1 및 R_2 중 하나만이 할로겐이다];

화학식 III



[상기 식에서,

p는 1 또는 2이고,

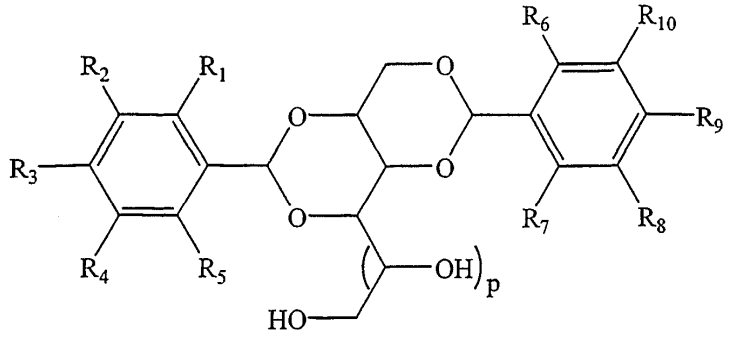
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로, 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 환상 기를 형성할 수 있으며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 플루오르, 및 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 트리플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되나,

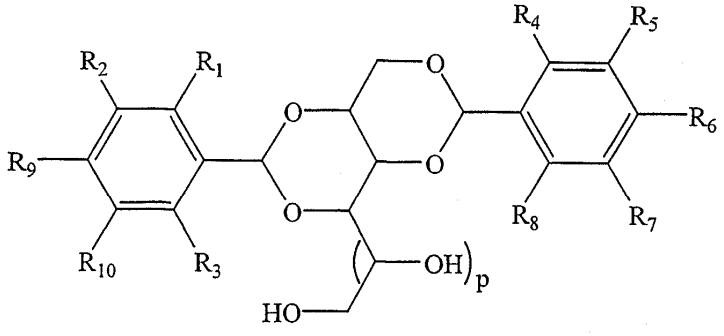
단, (1) R_1 과 R_2 중 하나, 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 제 1 고리 시스템 상의 플루오르 또는 트리플루오로알킬일 때 동일한 제 1 고리 시스템에 다른 플루오르가 존재하지 않으며, 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4-위치에 하나의 플루오르 펜던트 기를 가질 때 다른 고리 시스템이 단일 플루오르 펜던트 기를 가질 수 없도록, R_1 과 R_2 중 하나 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 플루오르 또는 상기 정의된 트리플루오로알킬이며,

(2) 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4- 위치에 플루오르를 포함하고 3- 또는 4- 위치에 알킬기를 포함할 때, 다른 고리 시스템은 상기 제 1 고리 시스템에서와 동일한 위치에 동일한 펜던트 기를 나타낼 수 없다];

화학식 IV



화학식 V



[상기 화학식 IV 및 V에서,

p는 1 또는 2이고,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 수소, 3 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알콕시기, 페닐, 나프틸 및 치환된 벤질로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 메틸렌디옥시, 사이클로헥실 및 사이클로펜틸로부터 선택되는 환상 기를 형성할 수 있으나,

단, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 중 둘 이상의 기는 수소가 아닌 기이고, 수소가 아닌 하나 이상의 펜던트 기는 각각의 고리 상에 존재하며, 전체 화합물은 비대칭형이다].

청구항 4.
제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 5.
제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 6.
제 3 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 7.
하나 이상의 폴리올레핀 및 제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 용융된 폴리올레핀 조성물.

청구항 8.
하나 이상의 폴리올레핀 및 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 용융된 폴리올레핀 조성물.

청구항 9.
하나 이상의 폴리올레핀 및 제 3 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 용융된 폴리올레핀 조성물.

청구항 10.
중합된 고체 형태의 하나 이상의 폴리올레핀 성분 및 제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 고체 폴리올레핀 제품.

청구항 11.
중합된 고체 형태의 하나 이상의 폴리올레핀 성분 및 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 고체 폴리올레핀 제품.

청구항 12.
중합된 고체 형태의 하나 이상의 폴리올레핀 성분 및 제 3 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 고체 폴리올레핀 제품.

청구항 13.
제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 분말화된 조성물.

청구항 14.
제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 분말화된 조성물.

청구항 15.
제 3 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 분말화된 조성물.

청구항 16.
제 4 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 조성물중 디아세탈 화합물의 총량의 비율이 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 2중량%인 폴리올레핀 조성물.

청구항 17.
제 4 항에 있어서,

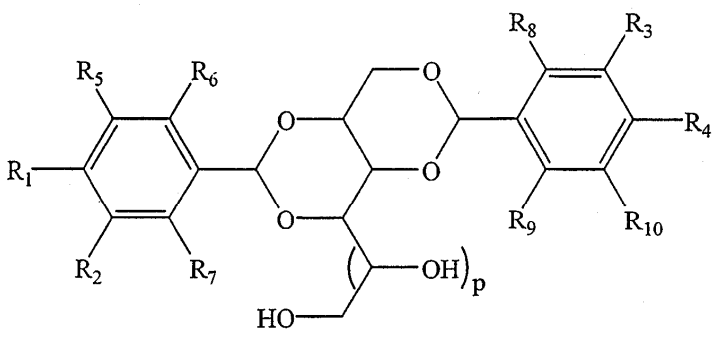
상기 폴리올레핀이 하나 이상의 지방족 모노올레핀을 포함하는 조성물.

청구항 18.
제 17 항에 있어서,

상기 하나 이상의 지방족 모노올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 비닐 사이클로헥산, 1-부텐 및 메틸펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 19.
하기 화학식 I 내지 V중 하나 이상에 따르는 하나 이상의 겔화제 화합물을 포함하는, 겔화된 고체 조성물:

화학식 I



[상기 식에서,

p는 0 또는 1이고,

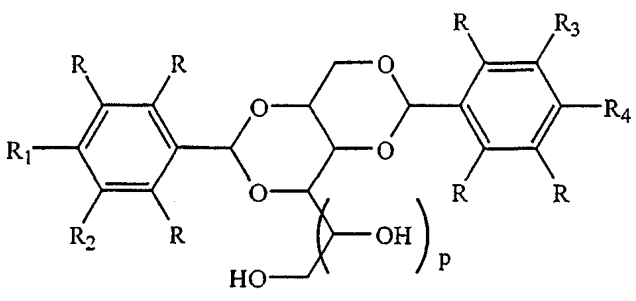
R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 각각 동일하거나 상이하고; 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기로부터 선택되는 전자 공여 기; 및 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드를 의미하는 할로겐을 비롯한 전자 회수 기로부터 선택되며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고; 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 인단, 테트랄린, 벤질, 치환된 벤질로부터 선택되는 전자 공여 기; 및 니트로 및 할로겐으로부터 선택되는 전자 회수 기로부터 선택되거나, 또는 임의의 2개의 기는 결합하여 환상 잔기를 형성하나,

단, (1) 상기 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 기중 하나가 니트로인 경우, 화합물의 다른 어느 곳에도 다른 니트로기가 존재하지 않으며,

(2) 한 쌍이 전자 회수 기를 포함할 때 다른 쌍이 전자 공여 기를 포함하고, 상기 전자 공여 기를 포함하는 동일한 고리 시스템이 임의의 전자 회수 기를 포함하지 않도록, 둘 이상의 전자 회수 기(상기 니트로 기 외의 기)가 존재하여야 하며 R_1 과 R_2 쌍 또는 R_3 와 R_4 쌍으로서 존재하여야 한다];

화학식 II



[상기 식에서,

R은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 플루오르로부터 선택되고,

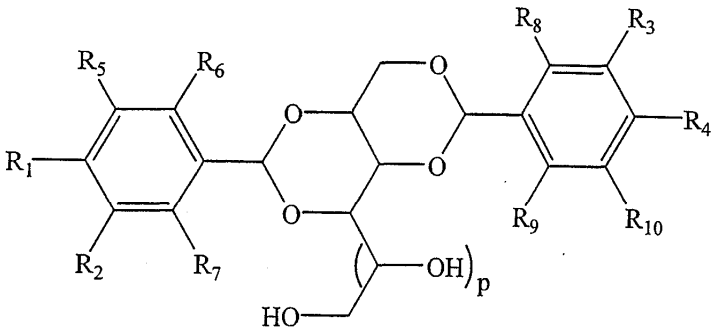
R_1 및 R_2 는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기 및 할로겐으로부터 선택되고,

R_3 및 R_4 는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고 함께 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 탄소환상 고리를 형성할 수 있는 저급 알킬기; 저급 알콕시기, 할로겐 및 수소로부터 선택되며,

p는 0 또는 1이나,

단, R_1 및 R_2 중 하나만이 할로겐이다];

화학식 III



[상기 식에서,

p는 1 또는 2이고,

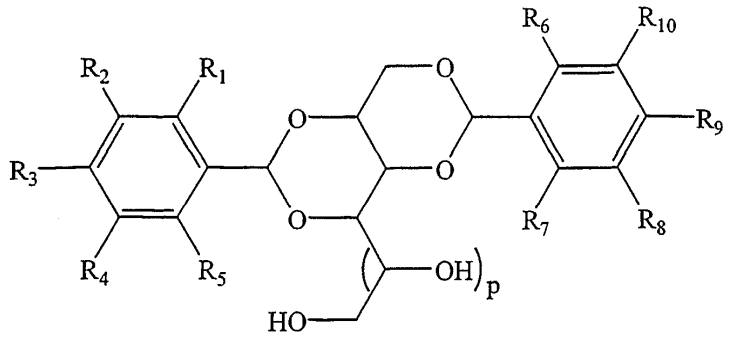
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로, 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 환상 기를 형성할 수 있으며,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 수소, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 플루오르, 및 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 트리플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되나,

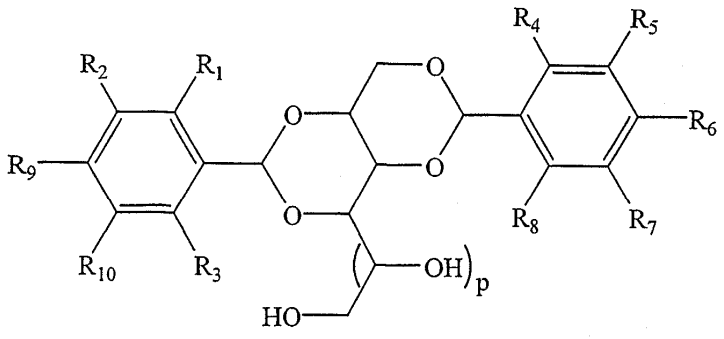
단, (1) R_1 과 R_2 중 하나, 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 제 1 고리 시스템 상의 플루오르 또는 트리플루오로알킬일 때 동일한 제 1 고리 시스템에 다른 플루오르가 존재하지 않으며, 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4-위치에 하나의 플루오르 펜던트 기를 가질 때 다른 고리 시스템이 단일 플루오르 펜던트 기를 가질 수 없도록, R_1 과 R_2 중 하나, 또는 R_3 와 R_4 중 하나가 플루오르 또는 상기 정의된 트리플루오로알킬이며,

(2) 상기 제 1 고리 시스템이 3- 또는 4- 위치에 플루오르를 포함하고 3- 또는 4- 위치에 알킬기를 포함할 때, 다른 고리 시스템은 상기 제 1 고리 시스템에서와 동일한 위치에 동일한 펜던트 기를 나타낼 수 없다];

화학식 IV



화학식 V



[상기 화학식 IV 및 V에서,

p는 1 또는 2이고,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 수소, 3 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알콕시기, 페닐, 나프틸 및 치환된 벤질로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 임의의 인접한 두 기는 결합하여 메틸렌디옥시, 사이클로헥실 및 사이클로펜틸로부터 선택되는 환상 기를 형성할 수 있으나,

단, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 중 둘 이상의 기는 수소가 아닌 기이고, 수소가 아닌 하나 이상의 펜던트 기는 각각의 고리 상에 존재하며, 전체 화합물은 비대칭형이다].

청구항 20.
제 19 항에 있어서,

용매가 일가 알콜, 다가 알콜, 프로필렌 카보네이트, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 디메틸설폭사이드(DMSO), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 1-메틸-2-피롤리디논(NMP), 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 겔.

청구항 21.
제 20 항에 있어서,

용매가 프로필렌 카보네이트, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 이소프로판올, 이소부탄올, 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,3-부틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 2,4-디하이드록시-2-메틸펜탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 겔.

청구항 22.
제 19 항에 있어서,

용매가 방향족 화합물, 할로겐화된 방향족 화합물, 질화된 방향족 화합물, 케톤, 아민, 니트릴, 에스테르, 알데히드 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 고체 겔.

청구항 23.
제 3 항에 따른 화학식 I 내지 V중 임의의 구조에 따르는 둘 이상의 이성질체 화합물, 및 대칭형 알디톨 화합물인 하나 이상의 다른 반응 생성물을 포함하는 반응 생성물 혼합물.

청구항 24.
제 3 항에 따른 화학식 I 내지 V중 임의의 구조에 따르는 둘 이상의 이성질체 화합물, 및 대칭형 알디톨 화합물인 하나 이상의 다른 반응 생성물을 포함하는 반응 생성물 혼합물.