(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-533423
(P2004-533423A)
(43)公表日　平成16年11月4日(2004.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07D 493/04	C07D 493/04	106B	4C071
C08K 5/1575	C08K 5/1575		4C083
C08L 23/00	C08L 23/00		4J002
// A61K 7/32	A61K 7/32		

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 48 頁）

(21)出願番号	特願2002-576540(P2002-576540)
(86)(22)出願日	平成14年3月1日(2002.3.1)
(85)翻訳文提出日	平成15年9月24日(2003.9.24)
(86)国際出願番号	PCT/US2002/006369
(87)国際公開番号	WO2002/077086
(87)国際公開日	平成14年10月3日(2002.10.3)
(31)優先権主張番号	09/815,476
(32)優先日	平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	09/815,630
(32)優先日	平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国	米国(US)

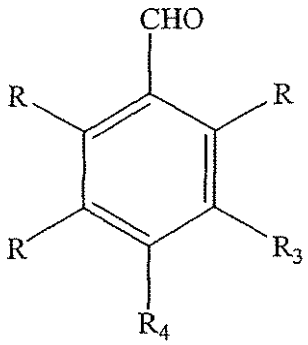
(71)出願人　500524682
ミリケン・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州　２９３０３　スパータンバーグ、ミリケン・ロード　９２０
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100083356
弁理士　柴田　康夫
(74)代理人　100104592
弁理士　森住　憲一
(74)代理人　100122345
弁理士　高山　繁久

最終頁に続く

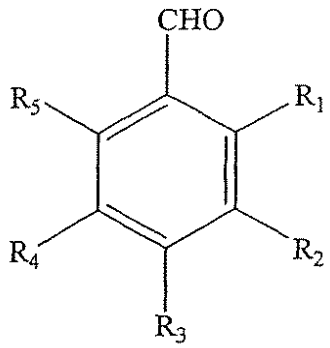
(54)【発明の名称】新しい対称置換ベンズアルデヒドアルジトール誘導体並びにそれを含む組成物及び物品

(57)【要約】
核剤として有効な、特にポリマー材料の光学特性を改善するために有効なプラスチック添加剤を提供する。特に、本発明は、（適切な環系上の2つの有効な位置の組み合わせとして）フェニル及びメチレンジオキシや、C_3～C_6 アルキル、C_1～C_6 アルコキシル、ニトロのような特定のペンダント基を含む対称 DBS 化合物と同様に、更にベンジリデン環がインダンまたはテトラリンであり得る、あるアルキル（またはアルコキシル）置換ハロベンジリデンソルビトールアセタール、並びにこのような化合物及びこれらの混合物のポリマー組成物に関する。このような化合物は、単に例に過ぎないが、食品または化粧品の容器及び包装材に利用され得る。本発明のハロゲン化（塩素化、臭素化またはヨウ素化）及びアルキル化ベンジリデンソルビトールアセタールは、水及び有機溶媒用ゲル化剤、特に発汗抑制剤ゲルスティックの調製に使用されるゲル化剤としても有効である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも1 mol のアルジトールと式（I）及び式（II）：
【化１】
(I)

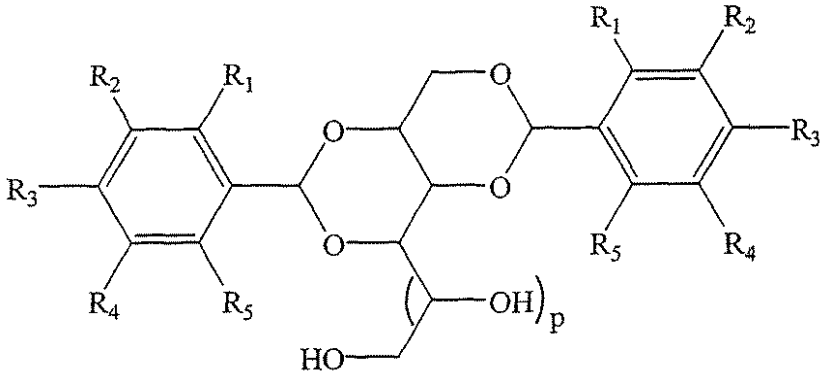


［式中、R は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；
R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選ばれ；
ただし、R_3 及び R_4 の1つのみが、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれる。］
【化２】
(II)



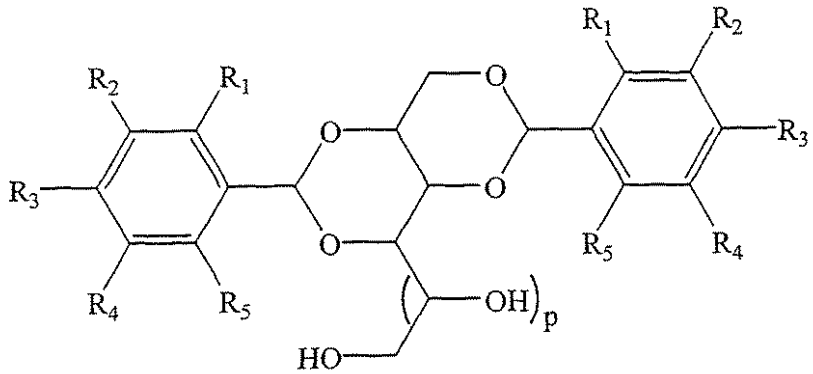
［式中、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基及びフェニルからなる群から選ばれ、またはいずれか2つの隣接基は環状基を形成するように組み合わせられ得、前記環状基は、メチレンジオキシ、シクロペンチル及びシクロヘキシルからなる群から選ばれ；
ただし、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 の少なくとも1つの基は、水素以外の基である。］
のいずれかに従う化合物から選ばれる少なくとも1 mol のアリールアルデヒドとの反応生成物である化合物。
【請求項２】
前記反応生成物がジアセタールであり、前記アルジトールがソルビトールである請求項１に記載の化合物。
【請求項３】
式（III）：

【化３】
(III)



［式中、ｐは、0、1または2であり；
Ｒは、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選ばれ；
ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが塩素、臭素及びヨウ素から選ばれ、R_3 及び R_4 の1つのみが R_1 または R_2 と同じ塩素、臭素またはヨウ素であって、化合物全体は対称である。］
の構造に従う化合物。

【請求項４】
式（IV）：
【化４】
(IV)



［式中、ｐは、0、1または2であり；
R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基からなる群から選ばれ、またはいずれか2つの隣接基はメチレンジオキシを形成するように組み合わせられ得；
ただし、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 の少なくとも1つの基は、水素以外の基である。］
の構造に従う化合物。

【請求項５】
前記ジアセタールが、ビス(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(4-クロロ-2,3-ジメチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-クロロ-2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-クロロ-4-メトキシ-ベンジリデン)ソルビトール；及びビス(2,4-ジクロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-ブロモ-4-

エチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール；ビス(4-ブロモ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール；ビス(3-ヨード-4-メチルベンジリデン)ソルビトール；及びビス(4-ヨード-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール並びにビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールからなる群から選ばれる請求項３に記載の化合物。

【請求項６】

請求項３に記載の化合物を含むポリオレフィン組成物。

【請求項７】

請求項４に記載の化合物を含むポリオレフィン組成物。

【請求項８】

請求項５に記載の化合物を含むポリオレフィン組成物。

【請求項９】

脂肪族モノオレフィンのホモポリマーの少なくとも1つまたは脂肪族モノオレフィン及び1つ以上のエチレン性不飽和脂肪族コモノマーを含むコポリマー、及び請求項３に記載の化合物の少なくとも1つのジアセタールを含んでなる、改善された透明性を有するポリオレフィンプラスチック組成物であって、前記モノオレフィンは2～6個の炭素原子を有し、前記ホモポリマーまたはコポリマーの平均分子量が約10,000～約500,000であり、前記コポリマーは前記モノオレフィンと前記コモノマーとの重合によって生成される、ポリオレフィンプラスチック組成物。

【請求項１０】

前記ジアセタールが、前記ポリオレフィン組成物中、組成物の総重量に基づいて約0.01～約2重量％の量で存在する請求項９に記載の組成物。

【請求項１１】

脂肪族モノオレフィンが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、ビニルシクロヘキサン及びメチルペンテンからなる群から選ばれる請求項９に記載の組成物。

【請求項１２】

請求項１に記載の少なくとも1つの化合物と請求項１に記載の化合物以外の透明剤の物理的混合物。

【請求項１３】

前記その他の透明剤がジベンジリデンソルビトール誘導体である、請求項１２に記載の物理的混合物。

【請求項１４】

前記ジベンジリデンソルビトールがビス(3,4-ベンジリデン)ソルビトールである、請求項１３に記載の物理的混合物。

【請求項１５】

請求項３に記載の少なくとも1つの化合物と請求項３に記載の化合物以外の透明剤の物理的混合物。

【請求項１６】

前記その他の透明剤がジベンジリデンソルビトール誘導体である、請求項１５に記載の物理的混合物。

【請求項１７】

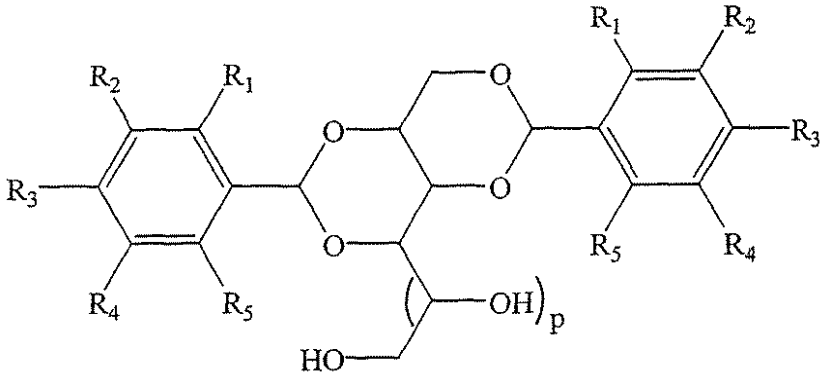
前記ジベンジリデンソルビトールがビス(3,4-ベンジリデン)ソルビトールである、請求項１６に記載の物理的混合物。

【請求項１８】

少なくとも1つの置換ベンジリデン成分を含むベンジリデンアルジトールアセタールであって、前記少なくとも1つの置換ベンジリデン成分が、3- または 4- 位に1つのハロゲンペンダント基を、3- または 4- 位に低級アルキル基及び低級アルコキシル基からなる群から選ばれるもう1つのペンダント基を少なくとも有する、ベンジリデンアルジトールアセタール。

【請求項１９】

（a）アルジトール（例えばソルビトール、キシリトール及びリビトール）の少なくとも1つのジアセタール及びその混合物から選ばれたゲル化剤約0.25%～約10%；
［前記アルジトールのジアセタールは構造式（III）：
【化５】
(III)



（式中、p は、0、1または2であり；
R は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素からなる群から選ばれ；
R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、独立して、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及び塩素からなる群から選ばれ；
ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが塩素、臭素及びヨウ素から選ばれ、R_3 及び R_4 の1つのみが R_1 または R_2 と同じ塩素、臭素またはヨウ素であって、化合物全体は対称である。）
を有する。］及び
（b）前記ゲル化剤のための溶媒約10%～約98%
を含む固体ゲル化組成物。
【請求項２０】
溶媒が、一価アルコール、多価アルコール、プロピレンカーボネート、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、DMSO、DMF、NMP、水及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項１９に記載の固体ゲル。
【請求項２１】
溶媒が、プロピレンカーボネート、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、イソプロパノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,4-ジヒドロキシ-2-メチルペンタン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項１９に記載の固体ゲル。
【請求項２２】
溶媒が、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、硝酸化芳香族化合物、ケトン、アミン、ニトリル、エステル、アルデヒド及びそれらの混合物から選ばれる、請求項２０に記載の固体ゲル。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、核剤として有効な、特にポリマー材料の光学特性を改善するために有効なプラスチック添加剤に関する。特に、本発明は、（適切な環系上の2つの有効な位置の組み合わせとして）フェニル及びメチレンジオキシや、C_3～C_6 アルキル、C_1～C_6 アルコキシル

、ニトロのような特定のペンダント基を含む対称 DBS 化合物と同様に、更にベンジリデン環がインダンまたはテトラリンであり得る、あるアルキル（またはアルコキシル）置換ハロベンジリデンソルビトールアセタール、並びにこのような化合物及びこれらの混合物のポリマー組成物に関する。このような化合物は、単に例に過ぎないが、食品または化粧品の容器及び包装材に利用され得る。本発明のハロゲン化（塩素化、臭素化またはヨウ素化）及びアルキル化ベンジリデンソルビトールアセタールは、水及び有機溶媒用ゲル化剤、特に発汗抑制剤ゲルスティックの調製に使用されるゲル化剤としても有効である。

【背景技術】

【０００２】

以下に引用した全ての米国特許は、その全体を引用してここに組み込む。

ある種の添加剤を配合することによりポリオレフィンの透明性及び物理特性を改善するために、多数の試みが行われてきた。ある用途では、優れた透明性及び透過特性が要求されている。この用途は、保管、包装及び／または被覆された物品などの識別を容易にするために第一に透明性を有する必要がある、ある種のプラスチックプレート、シート、フィルム、容器及び注射器を含む。このような市販されているプラスチック添加剤は、「溶融感受性」及び「溶融非感受性」の二種類に分類される。溶融感受性添加剤は、ポリオレフィンベース樹脂の通常加工温度より低いまたはそれに近い融点を有し、ジベンジリデンソルビトール（DBS）系を含む。溶融非感受性添加剤は、通常加工温度で溶融せず、例えば安息香酸ナトリウム及び有機リン酸塩を含む。

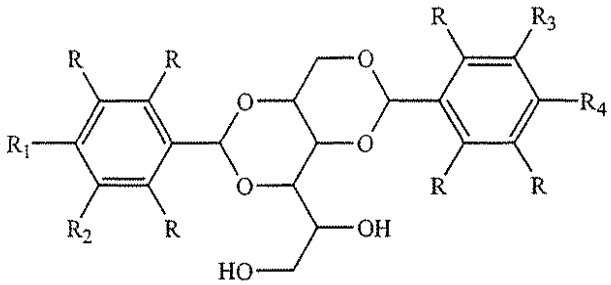
【０００３】

Hamada らの米国特許第 4,016,118 号は、0.1～0.7%のジベンジリデンソルビトール（DBS）を添加剤として含むポリオレフィンプラスチック組成物が、置換安息香酸塩を含む組成物と比較して、改善された透明性及び減少された成形収縮を示すことを教示している。ソルビトールベース透明化技術は、改善された透明性、加工工程におけるプレートアウトの減少及び改善された感覚刺激特性（例えば臭い、味など）に対する必要性により更に発展してきた。これらの欠点を克服するために、芳香環が様々な基で置換されている DBS の多くの誘導体が提案されてきた。

【０００４】

米国特許第 4,371,645 号で Mahaffey は、一般式：

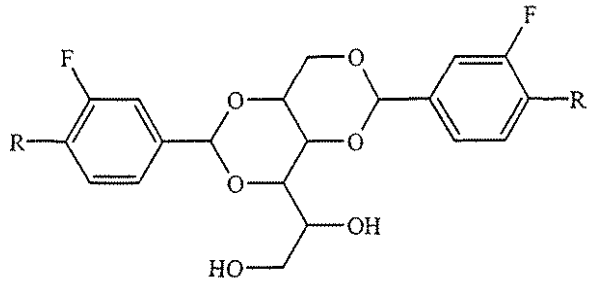
【化１】



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

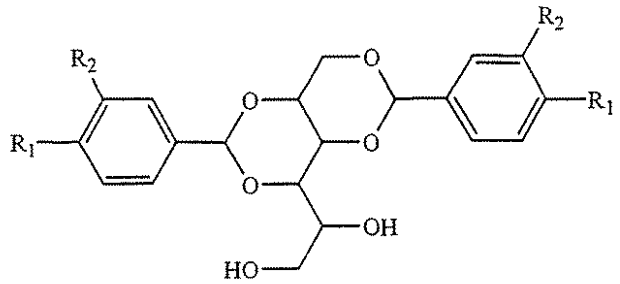
で示される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。開示されている置換 DBS 誘導体の効果的な濃度は、全組成物重量の0.01～約2重量%の範囲である。透過特性の更なる改善は、米国特許第 4,808,650 号で Titus らによって開示されている。この特許では、一般式：

【化２】



［式中、R は水素またはフッ素である。］
で示される一または二置換 DBS 誘導体が、ポリオレフィンの改善された透明応用例を提供している。

【０００５】
米国特許第 5,049,605 号で Rekers は、一般式：
【化３】



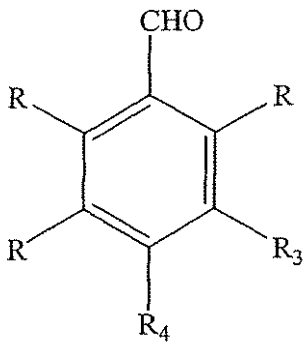
［式中、R_1 及び R_2 は、独立して、5個までの炭素原子を有する炭素環も形成し得る1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基から選ばれる。］
で示される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。また、ジベンジリデンソルビトールの上記群を含むポリオレフィンプラスチックも開示している。米国特許第 5,696,186 号で Videau は、ポリオレフィンの核剤／透明剤として使用するための、ベンゼン環上がアルキル基（メチル、エチルなど）またはハロゲン（フッ素、塩素など）で置換された DBS 誘導体を開示している。

【０００６】
ジベンジリデンソルビトール（DBS）は、Roehl らの米国特許第 4,154,816 号；Luebbe らの米国特許第 4,816,261 号；McCall の米国特許第 4,743,444 号に開示されているように、様々な溶媒系のゲル化剤としてよく知られている。Oh らの米国特許第 5,609,855 号及び Juneja らの PCT 出願 WO/92/19221 は、ジ(メタ-フルオロベンジリデン)ソルビトール及びジ(メタ-クロロベンジリデン)ソルビトールが、特に、制汗剤ゲルスティック調剤中のゲル化剤として有効であることを開示している。これら2つの DBS 系それぞれは、制汗剤配合の酸性環境下、有効な硬いゲルを形成し、改善されたゲル安定性を示す。

【発明の開示】
【課題を解決するための手段】

【０００７】
本発明によれば、脂肪族ポリオレフィン並びに少なくとも1つの脂肪族オレフィン及び1つ以上のエチレン性不飽和コモノマーを含むコポリマーから選ばれるポリマー、並びに少なくとも1 mol のアルジトール（例えば、ソルビトール、キシリトール及びリビトールなど）と少なくとも1 mol のベンズアルデヒドとの反応生成物である少なくとも1つのモノ-、ジ-、トリ-アセタールを含む、改善された透明性を有するポリオレフィンプラスチック組成物が提供される。ここでベンズアルデヒドは、式（I）または（II）：
【化４】

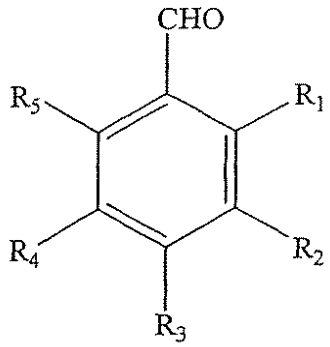
(I)



［式中、R は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選ばれ；ただし、R_3 及び R_4 の1つのみが、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれる。］

【化５】

(II)



［式中、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基及びフェニルからなる群から選ばれ、またはいずれか2つの隣接基は環状基を形成するように組み合わせられ得、前記環状基は、メチレンジオキシ、シクロペンチル及びシクロヘキシルからなる群から選ばれ；ただし、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 の少なくとも1つの基は、水素以外の基である。］

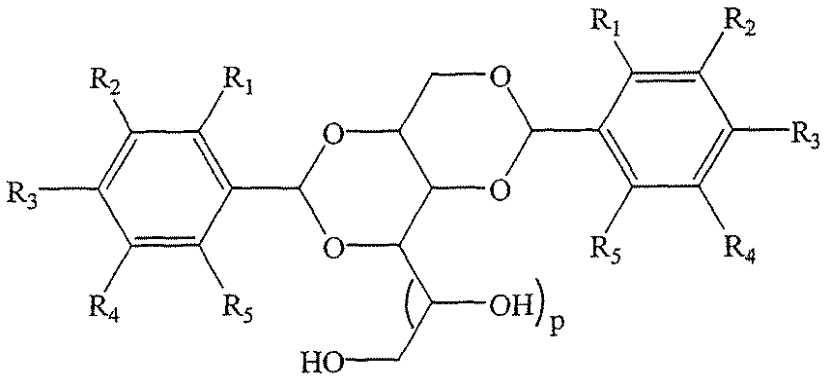
で示される化合物から選ばれる。

【０００８】

好ましくは、このような反応生成物はジアセタールであり（即ち、アルジトールのベンズアルデヒドに対するモル比が1：2の反応の結果）、特に、アルジトールはソルビトールであり、前記アルジトールのジ-アセタールは、式（III）［式（I）のベンズアルデヒドと相互関係がある］：

【化６】

(III)

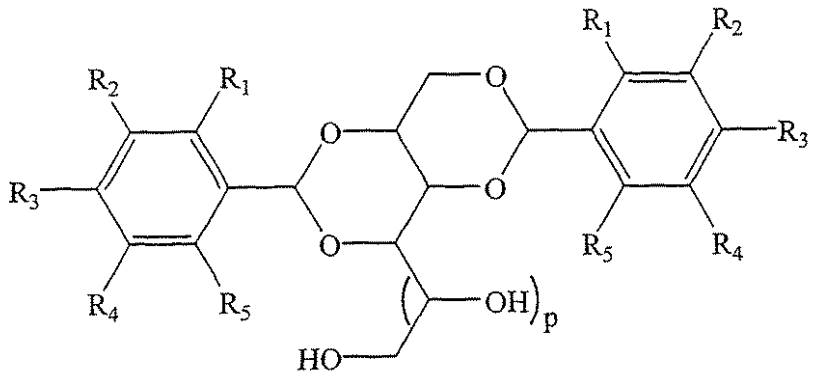


［式中、p は、0、1または2であり；R は、独立して、水素、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基及びハロゲンから選ばれ；R_1、R_2、R_3 及び R_4 は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルコキシル基、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選ばれ；ただし、R_1 及び R_2 の1つのみが塩素、臭素及びヨウ素から選ばれ、R_3 及び R_4 の1つのみが R_1 または R_2 と同じ塩素、臭素またはヨウ素であって、化合物全体は対称である。］

または式（IV）［式（II）のベンズアルデヒドと相互関係がある］：

【化７】

(IV)



［式中、p は、0、1または2であり；R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 は、独立して、水素、3～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシル基からなる群から選ばれ、またはいずれか2つの隣接基はメチレンジオキシを形成するように組み合わせられ得；ただし、R_1、R_2、R_3、R_4 及び R_5 の少なくとも1つの基は、水素以外の基である。］

のいずれかの構造を有する。

【０００９】

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

本明細書を通して、アルジトールのジ-またはトリ-アセタールに関する用語「対称」は、このようなアルジトールアセタールが、同じベンズアルデヒドに由来する全てのアセタール結合（例えば、ジ-アセタールの 1,3- 及び 2,4-）を含むことを意味する。

【００１０】

本発明のジアセタール、トリアセタール及びモノアセタールは、ソルビトールまたはキシリトールのようなアルジトールと、クロロ-、ブロモ-またはヨード-アルキル置換ベンズ

アルデヒドとの縮合生成物である。適当な置換ベンズアルデヒドの例は、4-クロロ-3-メチルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド、4-クロロ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-クロロ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジクロロ-3-メチルベンズアルデヒド、4-クロロ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-メトキシベンズアルデヒド、4-クロロ-3-イソプロピルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-イソプロピルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-t-ブチルベンズアルデヒド、3-クロロ-4-エチルベンズアルデヒド、4-ブロモ-3-メチルベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-メチルベンズアルデヒド、4-ブロモ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-ブロモ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ブロモ-3-メチルベンズアルデヒド、4-ブロモ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-メトキシベンズアルデヒド、4-ブロモ-3-イソプロピルベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-イソプロピルベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-t-ブチルベンズアルデヒド、3-ブロモ-4-エチルベンズアルデヒド、4-ヨード-3-メチルベンズアルデヒド、3-ヨード-4-メチルベンズアルデヒド、4-ヨード-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-ヨード-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ヨード-3-メチルベンズアルデヒド、4-ヨード-3,5-ジメチルベンズアルデヒド、3-ヨード-4-メトキシベンズアルデヒド、4-ヨード-3-イソプロピルベンズアルデヒド、3-ヨード-4-イソプロピルベンズアルデヒド及び 3-ヨード-4-エチルベンズアルデヒドを含む。

【００１１】

本発明の好ましいジ-アセタールは、1,3:2,4-ビス(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3:2,4-ビス(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン)ソルビトールを含む。更に、好ましい置換ベンズアルデヒドの特定の例は、4-t-ブチルベンズアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、3,4-メチレン-ジオキシベンズアルデヒド、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、3,4-ジエトキシベンズアルデヒドなどを含み、アルジトール（例えば、ソルビトール、キシリトール、リビトールなど）と反応して、望ましい対称化合物を提供する。本発明の化合物のための他の適当な置換ベンズアルデヒドは、限定するわけではないが、2,4-ジイソプロピルベンズアルデヒド、2,4-ジ-t-ブチルベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド、2,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド、2,4-ジエトキシベンズアルデヒド、4-n-ペンチルベンズアルデヒド、3-メチル-4-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシ-2,3-ジメチルベンズアルデヒド、3-メトキシ-2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシ-3-メチルベンズアルデヒド、4-エトキシ-3,5-ジメチルベンズアルデヒド及び 3-イソプロピル-4-メトキシベンズアルデヒドなどを含む。本発明の好ましいジ-アセタールは、1,3:2,4-ビス(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール及び 1,3:2,4-ビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールを含む。

【００１２】

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

リコール及びポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーは、これらの化合物のアルキルエーテル誘導体（例えば、エチル、プロピル及びブチルエーテル誘導体）を含む。このような化合物の例は、ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーのブチルエーテル誘導体、例えば PPG-5-buteth-7 である。

【００１３】

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

【００１４】

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

【００１５】

本発明のジ-アセタール及びモノアセタールは、様々な技術によって製造され得、その中の幾つかはこの技術分野で既知である。一般的に、このような方法は、酸触媒の存在下、モノアセタールの場合はアルデヒド1 mol と、ジアセタールの場合はアルデヒド約2 mol と D-ソルビトール1 mol の反応を使用している（もちろん、トリアセタール製造のためには、1：3のモル比、モノアセタール製造のためには、1：1のモル比が必要である。）。反応に採用される温度は、反応で出発物質として使用されるアルデヒドの特性、例えば融点によって幅広く変わる。反応媒体は、水性媒体または非水性媒体であり得る。本発明のジ-アセタールを調製するために使用され得る1つの非常に有利な方法は、引用してここに組み込まれている、Murai ら（新日本理化株式会社）の米国特許第 3,721,682 号に開示されている。この特許の開示はベンジリデンソルビトールに限定されているが、本発明のジ-アセタールは、同特許に開示されている方法によって都合よく調製され得ることが分かっている。DBS 系を調製する別の方法は、Scrivens らの米国特許第 5,731,474 号、透明剤としてのアルキル基またはハロゲンを有する DBS を開示している Kobayashi らの米国特許第 4,902,807 号並びにジ(メタ-フルオロベンジリデン)ソルビトール、ジ(メタ-クロロベンジリデン)ソルビトール及びジ(メタ-ブロモベンジリデン)ソルビトールを開示している Gardlik らの米国特許第 5,106,999 号で知られている。

【００１６】

上記方法によって調製された、本発明のソルビトールジ-アセタール、トリアセタール及びモノアセタールは、関連したある種のアセタールの混合物（例えば、関係した対象アセタールのジ-、トリ-及び／またはモノ-アセタール）を含み得る。対象ポリオレフィンへのジ-アセタール、トリ-アセタールまたはモノアセタールの配合より前に、これらの不純物を除去することは、常に必要ではないが（特に、それらが非常に低比率で存在している場合）、除去することが望ましく、このような精製は、製造された樹脂の透明性を向上するのに役立ち得る。ジ-アセタールの精製は、例えば、比較的非極性の溶媒での抽出によるトリ-アセタールの除去によって行われ得る。ある非限定的な例として、不純物の除去により、生成物は、添加剤組成物中のジ-アセタールの量が、少なくとも約90％及び95％まで、またはそれ以上を含むように、精製され得る。

【００１７】

本発明の組成物中のジ-アセタール、トリ-アセタールまたはモノアセタールの割合は、組

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

【００１８】

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

【００１９】

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

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

【００２０】

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

【００２１】

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

【００２２】

他の添加剤に関して、上記したジ-アセタールまたはモノアセタールを、既知の透明性向上効果を有する他の通常の添加剤、例えばパラ-t-ブチル安息香酸、その塩及び低分子量ワックス状ポリプロピレンなどと組み合わせて使用することも望ましい。ポリオレフィン組成物中に、Hamada らによる米国特許第 4,016,118 号及び Rekers による米国特許第 5,049,605 号などに開示されている前記ジベンジリデンソルビトール添加剤と組み合わせ

て、本発明の特定のジ-アセタールまたはモノアセタールを供給することは望ましい。このような応用例において、一般的に、少なくとも10%、好ましくは約25%または約50%またはそれ以上の透明向上成分が本発明のジアセタールであり、残余が他の既知の透明剤、可塑剤などである。

【００２３】

本発明の組成物は、本発明の対称ベンジリデンソルビトールアセタールを、ポリマーまたはコポリマーに添加し、得られた組成物を適当な方法で単に混合することによって得られる。その後、その組成物は、これらに限定するわけではないが、射出成形、射出吹込成形、射出延伸吹込成形、射出回転成形、押出成形、押出吹込成形、シート押出成形、フィルム押出成形、キャストフィルム押出成形、発泡押出成形、熱成形（例えばフィルム、吹込フィルム、二軸配向フィルム）、薄肉射出成形などを含む多くの異なった技術によって加工製品に製造され、加工される。

【００２４】

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

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

本発明の好ましい態様

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

【００２８】

DBS 調製

（実施例１）

ビス(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールの調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、40.55 g（0.2226 mol）のソルビトール、600 mL のシクロヘキサン、61.50 g（0.4452 mol）の 4-クロロ-3-メチルベンズアルデヒド、2.90 g の p-トルエンスルホン酸、2.4 mL の水及び210 mL のメタノールを入れた。反応物を、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、

水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、74.20 g のビス(4-クロロ-3-メチルベンジリデン)ソルビトールを得た（赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下、「標準分析」と総称）によって決定）。ガスクロマトグラフィー（GC）によって決定したその純度は、約95%であった。融点は、約254.2℃であると決定された（20℃/min での示差走査熱量測定（DSC）による）。

【００２９】

（実施例２）

ビス(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトールの調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42.00 g（0.2306 mol）のソルビトール、600 mL のシクロヘキサン、63.70 g（0.4611 mol）の 3-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド、3.00 g の p-トルエンスルホン酸、2.5 mL の水及び210 mL のメタノールを入れた。反応物を、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。反応物が非常に濃くなると、必要に応じて更なる溶媒を添加した。約6時間後、反応物を冷却し、水酸化カリウムで中和し、ろ過した。湿潤ケーキを水及びシクロヘキサンで十分に洗浄し、110℃の真空オーブンで乾燥し、85.18 g のビス(3-クロロ-4-メチルベンジリデン)ソルビトールを得た（標準分析によって決定）。GC によって決定したその純度は、約95%であった。溶融転移ピークは、約239.8℃であると決定された（20℃/min での DSC による）。

【００３０】

（実施例３）

ビス(3-ブロモ-4-エチルベンジリデン)ソルビトールの調製

ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42 g（0.23 mol）の D-ソルビトール、500 mL のシクロヘキサン、98 g（0.46 mol）の 3-ブロモ-4-エチルベンズアルデヒド、80 mL のメタノール及び2.5 g の水を入れた。その系をアルゴンでフラッシュし、撹拌しながら油浴で加熱した。混合物を蒸気温度が40℃になるまで加熱し、その時点で、3.0 g の p-トルエンスルホン酸の40 mL メタノール溶液をゆっくり添加した。シクロヘキサンは反応系に戻しながら、反応物を、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した。蒸気温度が70℃になるまで再び加熱し、その時点で、40 mL のメタノールをゆっくり添加した。反応混合物を同じ蒸気温度まで加熱し、再びメタノールをゆっくり添加し、これを更に4回繰り返した。その後、反応生成物を冷却し、水酸化カリウム（4 g の40 mL メタノール溶液）で中和し、得られたシクロヘキサン層を除去した（水との共沸により）。残った固体をろ過し、沸騰メタノール中で洗浄し、白色固体として 3-ブロモ-4-エチルベンズアルデヒドを得た（標準分析によって決定）。これは、246.6～246.9℃の溶融転移を示した。

【００３１】

（実施例４）

ビス(3-ブロモ-4-メチルベンジリデン)ソルビトールの調製

機械的撹拌器を備えた開放反応器に、D-ソルビトール（20.1 g、0.110 mol）、濃塩酸（24.34 g）、0.27 g のドデシルベンゼンスルホネートを入れ、撹拌した。5分間撹拌後、43.8 g（0.220 mol）の 3-ブロモ-4-メチルベンズアルデヒド及び10.72 g の水を混合物として添加した。更に48時間撹拌後、冷水（1 L、氷冷）及び KOH（32.3 g）を添加した。その後、得られた固体をろ過し、熱水、続いて熱メタノール、続いて冷トルエン、最後に再び沸騰メタノールで洗浄した。得られたろ液に脱イオン水（400 mL）を添加すると白い沈殿物が形成し、その後、それをろ過し、メタノール中で洗浄し、白色固体として 3-ブロモ-4-メチルベンジリデンソルビトールを得た（標準分析によって決定）。20℃/min での固体の DSC 分析では、277.4～279.3℃の溶融転移を示した。

【００３２】

（実施例５）
ビス(3-ブロモ-4-イソプロピルベンジリデン)ソルビトールの調製
ディーン-スタークトラップ、冷却器、温度計、窒素注入口及び機械的撹拌器を備えた1リットル四ツ口円筒形反応フラスコに、42 g（0.23 mol）の D-ソルビトール、700 mL のシクロヘキサン、105 g（0.46 mol）の 3-ブロモ-4-エチルベンズアルデヒド、80 mL のメタノール及び2.5 g の水を入れた。その系をアルゴンでフラッシュし、撹拌しながら油浴で加熱した。混合物を蒸気温度が41.8℃になるまで加熱し、その時点で、3.0 g の p-トルエンスルホン酸の40 mL メタノール溶液をゆっくり添加した。反応物に、1.0 g の 3,4-ジメチルベンジリデンソルビトールの 20 mL メタノール溶液を種晶として入れた。シクロヘキサンは反応系に戻しながら、反応物を、ディーン-スタークトラップで水を除去しながら、還流下、撹拌、加熱した（約120℃まで）。蒸気温度が70℃になるまで再び加熱し、その時点で、40 mL のメタノールをゆっくり添加した。反応混合物を同じ蒸気温度まで加熱し、再びメタノールをゆっくり添加し、これを更に5回繰り返した。その後、反応生成物（白色ゲル）を冷却し、水酸化カリウム（40 mL メタノール中7 g）で中和し、得られたシクロヘキサン層を除去した（水との共沸により）。残ったゲルをろ過し、沸騰水及び沸騰メタノール中で洗浄し、白色固体として 3-ブロモ-4-イソプロピルベンズアルデヒドを得た（108.5 g、収率78%）（標準分析によって決定）。これは、20℃/min での DSC 分析で、216.3℃の溶融転移ピークを示した。

【００３３】
（実施例６）
ビス(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトールの調製
D-ソルビトール（27 g、0.15 mol）、シクロヘキサン（500 mL）、4-t-ブチルベンズアルデヒド（73 g、0.45 mol）、メタノール（80 mL）、水（2.5 g）及び p-トルエンスルホン酸（3.0 g、16 mmol）を、機械的撹拌器、ディーン-スタークトラップ、冷却器及び温度計を備えた2リットル反応釜に添加した。この系をアルゴンでフラッシュし、5時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。混合物をロータリーエバポレーターで濃縮し、暗色粘性油状物を得た。これは、GC によって数種のジアセタール（50%）及び2種の主なトリアセタール（50%）の混合物であることが示された。この粗混合物を、更なる精製なしに使用した。
この油状物を NMP に溶解した。濃塩酸を添加し、溶液を撹拌した。反応混合物を KOH の水溶液に注ぎ、暗橙色沈殿物を真空ろ過によって集めた。固体を水及びシクロヘキサンで洗浄し、白色固体としてビス(4-t-ブチルベンジリデン)ソルビトールを得た（23 g、収率33%）。赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー/質量分析、^{1}H NMR 及び C^{13} NMR（以下、「標準分析」と総称）によって決定された純度は93%であり、示差走査熱量測定によって決定された溶融転移は217.9～225.6℃であった。

【００３４】
（実施例７）
ビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールの調製
D-ソルビトール（27 g、0.15 mol）、シクロヘキサン（500 mL）、ピペロナール（45 g、0.30 mol）、メタノール（80 mL）、水（2.5 g）及び p-トルエンスルホン酸（3.0 g、16 mmol）を、機械的撹拌器、ディーン-スタークトラップ、冷却器及び温度計を備えた2リットル反応釜に添加した。この系をアルゴンでフラッシュし、5時間還流しながら油浴で加熱した。反応系からメタノール／水相を連続的に除去した。メタノールは必要に応じて添加した。反応混合物を室温まで冷却し、KOH で中和した。白色固体を真空ろ過によって集め、真空オーブンで乾燥し、白色固体としてビス(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)ソルビトールを得た（60 g、収率90%）。標準分析によって決定された純度は95%であり、222.0～227.8℃の溶融転移を示した。

【００３５】
ポリオレフィン配合及び試験

1 kg バッチの対象ポリプロピレンを、以下の表に従って製造した。

【表１】

ポリプロピレン組成物の表

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

【００３６】

ベース樹脂（ランダムコポリマー、以下「RCP」）及び全添加剤を秤量し、ウェレックス（Welex）ミキサーで1分間、約1600 rpm で混合した。次いで、4つの加熱部において約204～232℃の傾斜温度である Killion 一軸押出機で、全試料を溶融配合した。押出しダイの出口における溶融物温度は、約246℃であった。軸の直径は2.54 cm であり、長さ／直径の比は24：1であった。溶融させて、溶融ポリマーを60メッシュ（250ミクロン）篩でろ過した。その後、対象ポリプロピレンのプラックを、25トンアーバーグ（Arburg）射出成形機を用いて作製した。成形機バレルを190～260℃、好ましくは約190～240℃、最も好ましくは約200～230℃の温度範囲に設定した。プラックを約51 mm×76 mm×1.27 mm の寸法に、鏡面仕上した型で作製した。型冷却循環水は、約25℃の温度に調節した。

【００３７】

ヘイズ値を、BYK Gardner XL-211 ヘイズメーターを用いて、ASTM 標準試験方法 D1003-61「透明プラスチックのヘイズ及び光透過率のための標準試験方法」によって測定した。対象プラックを溶融し、約20℃/分の速度で冷却し、ポリマー再形成が生じる温度を記録することによって、核形成能を、ポリマー再結晶温度（核形成添加剤の存在によって与えられるポリマー形成の速度を示す）として測定した。アルジトール添加剤を加えない対照プラックを、比較目的のため、幾つかのまたは全ての上記測定のために製造した。アスタリスク（*）は、未測定を意味する。

【表２】

実験表１

試験プラック番号	添加剤（上記の実施例番号）	濃度（ppm）	ヘイズ（％）	樹脂等級	樹脂再結晶温度（℃）
1	対照品	--	60.4	RCP	98.2
2	1	1500	29.7	RCP	109.2
3	1	2500	11.8	RCP	114.4
4	1	3500	7.1	RCP	115.3
5	1	4500	6.1	RCP	115.4
6	2	1500	13.3	RCP	111.6
7	2	2500	7.32	RCP	112.0
8	2	3500	6.84	RCP	112.7
9	2	5000	6.81	RCP	113.3
10	1	1500	56.3	HP	112.1
11	1	2500	23.5	HP	123.0
12	1	3500	12.8	HP	124.1
13	3	3500	9.0	RCP	*
14	4	3500	9.3	RCP	*
15	5	3500	8.5	RCP	109.5
16	6	1500	58.3	RCP	*
17	6	2500	47.9	RCP	*
18	6	3500	44.7	RCP	*
19	7	500	27.6	RCP	*
20	7	1000	22.2	RCP	*
21	7	1500	23.8	RCP	*
22	7	2500	30.5	RCP	*
23	7	3500	36.8	RCP	*

従って、本発明の対称ベンズアルデヒドアルジトール誘導体は、対象熱可塑性プラスチックにおいて、対照品と比較して、非常に改良されたヘイズ及び時々再結晶温度特性を与えた。

【００３８】

ゲル形成及び試験

認められている単純な方法で、本発明のアルジトール誘導体を含む固体ゲルも作製した。特に、ある有機溶媒をある濃度で添加剤と組み合わせ、十分に混合した。続いて、反応混合物を、以下に示したように、5～120分間の撹拌下、約77℃（170°F）～149℃（300°F）の温度に加熱した。その後、得られた溶液を、ゲルスティック作製のため、型に注いた。以下に示した溶媒は、本発明のアルジトール誘導体を用いたゲル形成に使用し得る可能なタイプを網羅しているわけではなく、従って、このような目的のための好ましい溶媒として単に記したにすぎない。ゲルが実際に形成するか、そして他の形成したゲルと同様の硬さ特性かを決定するために、以下の例について、触感によって経験的に分析した。

【００３９】

【表３】

実験表２

例番号	溶媒	添加剤（上記の実施例番号）	DBS 濃度（重量％）	ゲル生成（Y/N）	ゲル特性（硬／軟）
24	1,2-プロパンジオール	1	1	Y	軟
25	1,2-プロパンジオール	1	3	Y	硬
26	1,3-プロパンジオール	1	1	Y	軟
27	1,3-プロパンジオール	1	3	Y	硬
28	2-クロロトルエン	1	1	Y	軟
29	2-クロロトルエン	1	3	Y	硬
30	ベンゾニトリル	1	1	Y	軟
31	ベンゾニトリル	1	3	Y	硬
32	1,2-プロパンジオール	2	1	Y	軟
33	1,2-プロパンジオール	2	3	Y	硬
34	1,3-プロパンジオール	2	1	Y	軟
35	1,3-プロパンジオール	2	3	Y	硬
36	2-クロロトルエン	2	1	Y	軟
37	ベンゾニトリル	2	1	Y	軟
38	ベンゾニトリル	2	3	Y	硬
39	1,2-プロパンジオール	5	1	Y	硬
40	1,2-プロパンジオール	5	3	Y	硬
41	1,3-プロパンジオール	5	1	Y	軟
42	1,3-プロパンジオール	5	3	Y	硬
43	2-クロロトルエン	5	1	Y	軟
44	2-クロロトルエン	5	3	Y	軟
45	ベンゾニトリル	5	3	Y	軟

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

【００４０】

他の透明剤を伴う組成物

続いて、上記したある本発明の化合物の組成物を、様々な割合で、DMDBS と混合して製造した。DMDBS と実施例２の化合物の混合物を用いる以外は上記の通り、RCP ポリプロピレンを配合し、50 mil プラックを製造した。なお、ヘイズ測定は上記のように行った。結果を以下の表に示す：

【表４】

実験表３

DMDBS と本発明の DBS 化合物との物理的混合物

試験プラック番号	DMDBS と混合した添加剤（上記の実施例番号）及び添加剤の DMDBS に対する割合	濃度（％）	ヘイズ（％）	樹脂等級	部分厚（mil）	樹脂再結晶温度（℃）
46	4［50/50］	0.3	7.7	RCP	50	＊
47	4［50/50］	0.4	7.7	RCP	50	112.7
48	3［50/50］	0.3	8.1	RCP	50	＊
49	3［50/50］	0.4	6.9	RCP	50	112.2
50	5［50/50］	0.35	7.7	RCP	50	110.9
51	5［30/70］	0.35	6.8	RCP	50	111.3

従って、このような本発明の化合物は、他の透明剤の存在下でも、ポリプロピレンにおいて優れたヘイズ値を示した。

【００４１】

続いて、本発明の実施例７の化合物の組成物を、様々な割合で、DMDBS と混合して製造した。DMDBS と実施例７の化合物の混合物を用いる以外は上記の通り、RCP ポリプロピレンを配合し、50 mil プラックを製造した。なお、ヘイズ測定は上記のように行った。結果を以下の表に示す：

【表５】

実験表４

DMDBS と 3,4-メチレンジオキシ DBS との物理的混合物

DMDBS 添加量（ppm）	実施例２の化合物の添加量（ppm）	ヘイズ（％）
なし	なし	54.8
400	400	19.6
600	200	24.1
500	500	15.8
750	250	16.6
1500	1000	9.6
1750	750	8.5
2000	500	7.8

従って、本発明の化合物は、他の透明剤の存在下でも、ポリプロピレンにおいて優れたヘイズ値を示した。

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

【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

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

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/077086 A2

(51) International Patent Classification[7]: C08K

(21) International Application Number: PCT/US02/06369

(22) International Filing Date: 1 March 2002 (01.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/815,476 23 March 2001 (23.03.2001) US
09/815,630 23 March 2001 (23.03.2001) US

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

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

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

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

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

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

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

WO 02/077086 A2

(54) Title: NOVEL SYMMETRICAL SUBSTITUTED BENZALDEHYDE ALDITOL DERIVATIVES AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted halobenzylidene sorbitol acetals, as well as symmetric DBS compounds comprising specific pendant groups, such as C3-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, nitro, as well as phenyl and methylenedioxy(as the combination of two available sites on the pertinent ring system), and furthermore the benzylidene rings may be indan or tetralin, and polymer compositions thereof any such compounds and mixtures thereof. Such compounds may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. The inventive halogenated (that is, chlorinated, brominated, or iodinated) and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

NOVEL SYMMETRICAL SUBSTITUTED BENZALDEHYDE ALDITOL DERIVATIVES AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

Field of the Invention

This invention relates to plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted halo-benzylidene sorbitol acetals, as well as symmetric DBS compounds comprising specific pendant groups, such as C_3-C_6 alkyl, C_1-C_6 alkoxy, nitro, as well as phenyl and methylenedioxy(as the combination of two available sites on the pertinent ring system), and furthermore the benzylidene rings may be indan or tetralin, and polymer compositions thereof any such compounds and mixtures thereof. Such compounds may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. The inventive halogenated (that is, chlorinated, brominated, or iodinated) and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

Background of the Prior Art

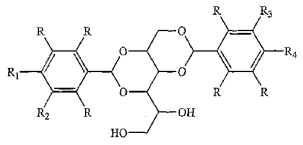
All U.S. Patents cited below are herein entirely incorporated by reference.

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

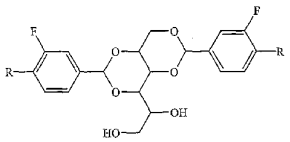
U.S. Pat. No 4,016,118 to Hamada, et al. teaches that a polyolefin plastic composition containing 0.1% to 0.7% dibenzylidene sorbitol (DBS) as an additive will show improved transparency and reduced molding shrinkage over compositions containing a substituted

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

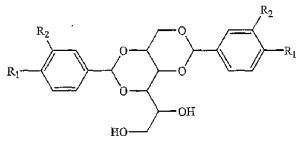
Mahaffey, in U.S. Pat. No. 4,371,645 discloses a series of dibenzylidene sorbitols having the general formula:



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



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



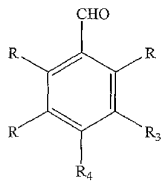
in which R_1 and R_2 are independently selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbons or which together form a carbocyclic ring containing up to 5 carbon atoms. Also disclosed are polyolefin plastics containing the above group of dibenzylidene sorbitols. Videau, in U.S. Patent No. 5,696,186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

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

Detailed Description of the Invention

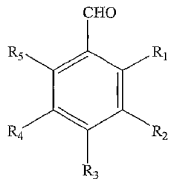
According to the present invention, a polyolefin plastic composition having improved transparency is provided which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated comonomers and at least one one mono-, di-, or tri-acetal which is the reaction product of at least one mole of alditol (such as sorbitol, xylitol, ribitol, and the like) and at least one mole of a benzaldehyde selected from the compounds conforming with either of Formula (I) or Formula (II)

(I)



wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogen; R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, bromine, iodine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_3 and R_4 is selected from the group consisting of chlorine, bromine and iodine;

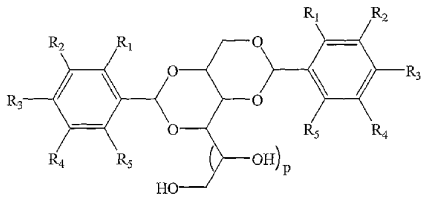
(II)



wherein R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, and phenyl, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group, wherein said cyclic group is selected from the group consisting of methylenedioxy, cyclopentyl, and cyclohexyl; with the proviso that at least one group of R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 is a group other than hydrogen.

Preferably, such a reaction product is a di-acetal (and thus the result of a 1:2 molar ratio reaction between the alditol and benzaldehyde), and particularly where the alditol is sorbitol, said di-acetal of the alditol having the structure of either Formula (III)[in correlation with the benzaldehyde of Formula (I)]:

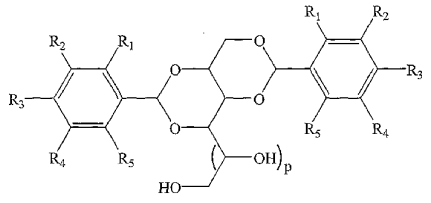
(III)



wherein p is 0,1, or 2, R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogen; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, bromine, iodine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is selected from chlorine, bromine, and iodine, and one and only one of R_3 and R_4 is the same chlorine, bromine or iodine as the R_1 or R_2 group, such that the entire compound is symmetrical; or

Formula (IV)[correlating with the benzaldehyde of Formula (II)]

(IV)



wherein p is 0, 1, or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, or any two adjacent groups may be combined to form methylenedioxy; with the proviso that at least one group of R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 is a group other than hydrogen.

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

Throughout this specification, the term "symmetrical" as it pertains to di- or tri-acetals of alditols is intended to mean wherein such alditol acetals that possess all acetal linkages (such as 1,3- and 2,4- for di-acetals) derived from the same benzaldehyde.

The diacetals, triacetals, and monoacetals of the present invention are condensation products of alditol, such as sorbitol or xylitol, and a chloro-, bromo-, or iodo-alkyl substituted

benzaldehyde. Examples of suitable substituted benzaldehydes include 4-chloro-3-methylbenzaldehyde, 3-chloro-4-methylbenzaldehyde, 4-chloro-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-chloro-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-dichloro-3-methylbenzaldehyde, 4-chloro-3,5-dimethylbenzaldehyde, 3-chloro-4-methoxybenzaldehyde, 4-chloro-3-isopropylbenzaldehyde, 3-chloro-4-isopropylbenzaldehyde, 3-chloro-4-*t*-butylbenzaldehyde, 3-chloro-4-ethylbenzaldehyde, 4-bromo-3-methylbenzaldehyde, 3-bromo-4-methylbenzaldehyde, 4-bromo-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-bromo-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-bromo-3-methylbenzaldehyde, 4-bromo-3,5-dimethylbenzaldehyde, 3-bromo-4-methoxybenzaldehyde, 4-bromo-3-isopropylbenzaldehyde, 3-bromo-4-isopropylbenzaldehyde, 3-bromo-4-t-butylbenzaldehyde, 3-bromo-4-ethylbenzaldehyde, 4-iodo-3-methylbenzaldehyde, 3-iodo-4-methylbenzaldehyde, 4-iodo-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-iodo-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-iodo-3-methylbenzaldehyde, 4-iodo-3,5-dimethylbenzaldehyde, 3-iodo-4-methoxybenzaldehyde, 4-iodo-3-isopropylbenzaldehyde, 3-iodo-4-isopropylbenzaldehyde, and 3-iodo-4-ethylbenzaldehyde. Preferred di-acetals of the present invention include 1,3:2,4-bis(4-chloro-3-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3-chloro-4-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3-bromo-4-methylbenzylidene) sorbitol, and 1,3:2,4-bis(3-bromo-4-ethylbenzylidene) sorbitol. Further specific examples of suitable substituted benzaldehydes include 4-*t*-butylbenzaldehyde, 4-isopropylbenzaldehyde, 3,4-methylene-dioxybenzaldehyde, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 3,4-diethoxybenzaldehyde, and the like, to provide the required symmetrical compounds in reaction with an alditol (such as sorbitol, xylitol, ribitol, and the like). Other suitable substituted benzaldehydes for this inventive compounds include, without limitation, 2,4-diisopropylbenzaldehyde, 2,4-di-*t*-butylbenzaldehyde, 2,4-dimethoxybenzaldehyde, 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde, 2,4-diethoxybenzaldehyde, 4-*n*-pentylbenzaldehyde, 3-methyl-4-methoxybenzaldehyde, 4-methoxy-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-methoxy-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-dimethoxy-3-methylbenzaldehyde, 4-ethoxy-3,5-dimethylbenzaldehyde, and 3-isopropyl-4-methoxybenzaldehyde, and the like. Preferred di-acetals of the present invention include 1,3:2,4-bis(4-*t*-butylbenzylidene) sorbitol and 1,3:2,4-bis(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol.

The compositions of the present invention also include solvent gels containing 0.2% to 10% of the above di-acetals as a gelling agent. Solvents useful herein include, as merely examples, lower monohydric alcohols, polyhydric alcohols, and mixtures thereof. Water may

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

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

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

The di-acetals and monoacetals of the present invention may be prepared by a variety of techniques, some of which are known in the art. Generally, such procedures employ the reaction of one mole of D-sorbitol with about 2 moles of aldehyde (for diacetals), with 1 mole of aldehyde for monoacetals, in the presence of an acid catalyst (of course, to produce triacetals a 1:3 molar ratio should be followed; for monoacetals, 1:1 ratios are necessary). The temperature employed in the reaction will vary widely depending upon the

characteristics, such as melting point, of the aldehyde or aldehydes employed as a starting material in the reaction. The reaction medium may be an aqueous medium or a non-aqueous medium. One very advantageous method that can be employed to prepare di-acetals of the invention is described in U.S. Pat. No. 3,721,682, to Murai et al. (New Japan Chemical Company Limited), the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference. While the disclosure of the patent is limited to benzylidene sorbitols, it has been found that the di-acetals of the present invention may also be conveniently prepared by the method described therein. Additional methods for preparing DBS systems can be found in U.S. Pat. No. 5,731,474 to Scrivens et al., U.S. Pat. No. 4,902,807 to Kobayashi et al. which discloses DBS having an alkyl group or halogen for use as clarifying agents, and U.S. Pat. No. 5,106,999 to Gardlik et al. which discloses the preparation of di(meta-fluorobenzylidene) sorbitol, di(meta-chlorobenzylidene) sorbitol, and di(meta-bromobenzylidene) sorbitol.

The inventive sorbitol di-acetals, triacetals, and monoacetals prepared by the above techniques may contain mixtures of any correlated types of acetals (such as the related di-, tri-, and/or mono-acetals of the target acetal). Although it may not always be necessary to remove these impurities (particularly if they are present in very low proportions) prior to incorporation of the di-acetal, triacetal, or monoacetal into the target polyolefin, it may be desirable to do so and such purification may serve to enhance the transparency of the resin produced thereby. Purification of the di-acetal may be accomplished, for instance, by removal of any tri-acetals by the extraction thereof with a relatively non-polar solvent. As one non-limiting example, by removal of the impurities, the product may be purified so that the amount of di-acetal in the additive composition contains at least about 90 percent and even up to 95 percent di-acetal or more.

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

The polyolefin polymers of the present invention may include aliphatic polyolefins and copolymers made from at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated

comonomers. Generally, the comonomers, if present, constitute a minor amount, e.g., about 10 percent or less or even about 5 percent or less, of the entire polyolefin, based upon the total weight of the polyolefin. Such comonomers may serve to assist in clarity improvement of the polyolefin, or they may function to improve other properties of the polymer. Examples include acrylic acid and vinyl acetate, etc. Examples of olefin polymers whose transparency can be improved conveniently according to the present invention are polymers and copolymers of aliphatic monoolefins containing 2 to about 6 carbon atoms which have an average molecular weight of from about 10,000 to about 2,000,000, preferably from about 30,000 to about 300,000, such as polyethylene, linear low density polyethylene, polypropylene, crystalline ethylenepropylene copolymer, poly(1-butene), 1-hexene, 1-octene, vinyl cyclohexane, and polymethylpentene. The polyolefins of the present invention may be described as basically linear, regular polymers that may optionally contain side chains such as are found, for instance, in conventional, low density polyethylene.

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

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

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

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

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

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

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

In particular, it is contemplated that certain organoleptic improvement additives be added for the purpose of reducing the migration of degraded benzaldehydes from reaching the surface of the desired article. The term "organoleptic improvement additive" is intended to encompass such compounds and formulations as antioxidants (to prevent degradation of both the polyolefin and possibly the target alditol derivatives present within such polyolefin), acid neutralizers (to prevent the ability of appreciable amounts of residual acids from attacking the alditol derivatives), and benzaldehyde scavengers (such as hydrazides, hydrazines, and the like, to prevent the migration of foul tasting and smelling benzaldehydes to the target polyolefin surface). Such compounds and formulations can be added in any amounts in order to provide such organoleptic improvements as needed. However, the amounts should not appreciably affect the haze results for the target polyolefin itself. Thus, lower amounts on the order of from about 20 ppm to about 2,000 ppm of the total polyolefin component are desired.

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

Preferred Embodiments of the Invention

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

DBS Formation

EXAMPLE 1

Preparation of Bis(4-chloro-3-methylbenzylidene)sorbitol

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 40.55g of sorbitol (0.2226 mole), 600 mL of cyclohexane, 61.50g of 4-chloro-3-methylbenzaldehyde (0.4452 moles), 2.90g of p-toluenesulfonic acid, 2.4 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added

as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 74.20g of bis(4-chloro-3-methylbenzylidene)sorbitol (as determined through through Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all collectively hereinafter referred to as "standard analyses"). The purity was about 95% as determined by gas chromatography (GC). The melting point was determined to be [by Differential Scanning Calorimetry (DSC) @ 20°C/min] about 254.2°C.

EXAMPLE 2

Preparation of Bis(3-chloro-4-methylbenzylidene)sorbitol

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 600 mL of cyclohexane, 63.70g of 3-chloro-4-methylbenzaldehyde (0.4611 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, 2.5 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 85.18g of bis(3-chloro-4-methylbenzylidene)sorbitol (as determined by standard analyses). The purity was about 95% as determined by GC. The peak melting transition was determined to be (DSC @ 20°C/min) about 239.8°C.

EXAMPLE 3

Preparation of Bis(3-bromo-4-ethylbenzylidene)sorbitol

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42g of D-sorbitol (0.23 mole), 500 mL of cyclohexane, 98g of 3-bromo-4-ethylbenzaldehyde (0.46 moles), 80 mL of methanol, and 2.5 g of water. The system was then flushed with argon and heated in an oil bath with stirring. The mixture was then heated to a vapor temperature of 40°C, at which time 3.0 g of p-toluenesulfonic acid in 40 mL of methanol was slowly added. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap as cyclohexane was returned to the system. Heating was then

recommenced until the vapor temperature reached 70°C, at which time 40 mL of methanol were added slowly. The reaction mixture was allowed to heat up to the same vapor temperature and methanol was added slowly again, and repeated another 4 times. The reaction product was then cooled, neutralized with potassium hydroxide (4 g in 40 mL of methanol), and stripped of the resultant cyclohexane layer (by azeotrope with water). The solids remaining were then filtered and purified in boiling methanol, giving 3-bromo-4-ethylbenzaldehyde as a white solid (as determined through standard analyses) exhibiting a melting transition of 246.6-246.9°C.

EXAMPLE 4

Preparation of bis(3-bromo-4-methylbenzylidene)sorbitol

To an open reaction vessel equipped with a mechanical stirrer was charged with D-sorbitol (20.1 g, 0.1110 g), concentrated HCl (24.34 g) and 0.27 g of, dodecylbenzene sulfonate. After five minutes of stirring, 43.8 g (0.220 m) of 3-bromo-4-methylbenzaldehyde and 10.72 g of water were added as a mixture. A solution of cold water (1 L, cooled in ice) and KOH (32.3 g) was then added after 48 hours of further stirring. The resultant solids were then filtered, washed in hot water, then hot methanol, then cold toluene, and finally boiling methanol again. Deionized water (400 mL) was then added to the resultant filtrate, precipitating a white solid, which was then filtered and washed in methanol to give 3-bromo-4-methyldibenzylidene sorbitol as a white solid (as determined through standard analyses). DSC analysis of the solid @ 20°C/min showed a melting transition of 277.4-279.3°C.

EXAMPLE 5

Preparation of bis(3-bromo-4-isopropylbenzylidene)sorbitol

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42g of D-sorbitol (0.23 mole), 700 mL of cyclohexane, 105g of 3-bromo-4-ethylbenzaldehyde (0.46 moles), 80 mL of methanol, and 2.5 g of water. The system was then flushed with argon and heated in an oil bath with stirring. The mixture was then heated to a vapor temperature of 41.8°C, at which time 3.0 g of p-toluenesulfonic acid in 40 mL of methanol was slowly added. The reaction was seeded with 1.0 g of 3,4-dimethylbenzylidene sorbitol in 20 mL of methanol. The reaction was then stirred and heated (to about 120°C) under reflux with removal of water through the Dean Stark trap as cyclohexane was returned to the

system. Heating was then recommenced until the vapor temperature reached 70°C, at which time 40 mL of methanol were added slowly. The reaction mixture was allowed to heat up to the same vapor temperature and methanol was added slowly again, and repeated another 5 times. The reaction product (a white gel) was then cooled, neutralized with potassium hydroxide (7 g in 40 mL of methanol), and stripped of the resultant cyclohexane layer (by azeotrope with water). The gel remaining was then filtered and purified in boiling water and boiling methanol, giving 3-bromo-4-isopropylbenzaldehyde as a white solid (108.5 g, 78% yield)(as determined through standard analyses) exhibiting a peak melting transition of 216.3°C by DSC at 20°C/min.

EXAMPLE 8

Preparation of bis(4-t-butylbenzylidene) sorbitol

D-Sorbitol (27 g, 0.15 mol), cyclohexane (500 mL), 4-*t*-butylbenzaldehyde (73 g, 0.45 mol), methanol (80 mL), water (2.5 g) *p*-toluenesulfonic acid (3.0 g, 16 mmol) were added to a 2 L reaction kettle fitted with a mechanical stirrer, Dean-Stark trap with condenser and a thermometer. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 5 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room temperature and neutralized with KOH. The mixture was concentrated on a rotary evaporator to afford a dark viscous oil that was shown by GC to be a mixture of several diacetals (50%) and two main triacetals (50%). The crude mixture was used without further purification.

The oil was dissolved in NMP. Concentrated HCl was added and the solution was stirred. The reaction mixture was poured into a solution of KOH and water and the dark orange precipitate was collected by vacuum filtration. The solid was purified with water and cyclohexane to give bis(4-*t*-butylbenzylidene) sorbitol as a white solid (23 g, 33%) at a purity of 93% as determined by Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all collectively hereinafter referred to as "standard analyses", and melting transition of from 217.9 to 225.6 °C, as determined by differential scanning calorimetry.

EXAMPLE 7

Preparation of bis(3,4-methylenedioxybenzylidene) sorbitol

D-Sorbitol (27 g, 0.15 mol), cyclohexane (500 mL), piperonal (45 g, 0.30 mol), methanol (80 mL), water (2.5 g) and p-toluenesulfonic acid (3.0 g, 16 mmol) were added to a 2 L reaction kettle fitted with a mechanical stirrer, Dean-Stark trap with condenser and a thermometer. The system was flushed with argon and heated in an oil bath to reflux for 5 h. The methanol/water layer was continuously drained from the reaction. Methanol was added as needed. The reaction mixture was cooled to room temperature and neutralized with KOH. The white solid was collected by vacuum filtration and dried in a vacuum oven to give bis(3,4-methylene-dioxybenzylidene) sorbitol as a white solid (60 g, 90%) having a purity of 95% as determined by standard analyses, and exhibiting a melting transition of from 222.0 to 227.8°C.

Polyolefin Formation and Testing

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

POLYPROPYLENE COMPOSITION TABLE

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

The base resin (random copolymer, hereinafter "RCP") and all additives were weighed and then blended in a Welex mixer for 1 minute at about 1600 rpm. All samples were then melt compounded on a Killion single screw extruder at a ramped temperature from about 204° to 232°C through four heating zones. The melt temperature upon exit of the extruder die was about 246°C. The screw had a diameter of 2.54 cm and a length/diameter ratio of 24:1. Upon melting the molten polymer was filtered through a 60 mesh (250 micron) screen.

Plaques of the target polypropylene were then made through extrusion into an Arburg 25 ton injection molder. The molder barrel was set at a temperature anywhere between 190 and 260°C, with a range of from about 190 to 240°C preferred, and most preferably from about 200 to 230°C. The plaques had dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and were made in a mold having a mirror finish. The mold cooling circulating water was controlled at a temperature of about 25°C.

The haze values were measured by ASTM Standard Test Method D1003-61 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" using a BYK Gardner XL-211 Hazemeter. Nucleation capabilities were measured as polymer recrystallization temperatures (which indicate the rate of polymer formation provided by the presence of the nucleating additive) by melting the target plaques, cooling at a rate of about 20°C/minute, and recording the temperature at which polymer re-formation occurs. Control plaques without alditol additives were produced for comparative purposes for some or all of the above-noted measurements. An asterisk (*) denotes no measurements were taken.

EXPERIMENTAL TABLE 1

Test Plaque No.	Additive – from Example # above	Conc. (ppm)	Haze (%)	Resin Grade	Polym. Recryst. Temp. (°C)
1	Control	---	60.4	RCP	98.2
2	1	1500	29.7	RCP	109.2
3	1	2500	11.8	RCP	114.4
4	1	3500	7.1	RCP	115.3
5	1	4500	6.1	RCP	115.4
6	2	1500	13.3	RCP	111.6
7	2	2500	7.32	RCP	112.0
8	2	3500	6.84	RCP	112.7
9	2	5000	6.81	RCP	113.3
10	1	1500	56.3	HP	112.1
11	1	2500	23.5	HP	123.0
12	1	3500	12.8	HP	124.1
13	3	3500	9.0	RCP	*
14	4	3500	9.3	RCP	*
15	5	3500	8.5	RCP	109.5
16	6	1500	58.3	RCP	*
17	6	2500	47.9	RCP	*
18	6	3500	44.7	RCP	*
19	7	500	27.6	RCP	*
20	7	1000	22.2	RCP	*
21	7	1500	23.8	RCP	*
22	7	2500	30.5	RCP	*
23	7	3500	36.8	RCP	*

Thus, the inventive symmetrical benzaldehyde alditol derivatives provided much better haze and, at times, recrystallization temperature characteristics within the target thermoplastics as compared with the control.

Gel Formation and Testing

Solid gels were also produced comprising the inventive alditol derivatives through recognized, simple methods. In particular, specific organic solvents were combined with the additives in certain concentrations and mixed thoroughly. The resultant mixture was then heated to a temperature between about 170°F (77°C) and 300°F (149°C), as indicated below, under agitation for between 5 and 120 minutes. The resultant solution was then poured into a mold to produce a gel stick. The solvents listed below are not intended to be exhaustive as to the potential types which may be utilized to form gels with the inventive alditol derivatives, and thus are merely listed as preferred solvents for such purposes. The examples below were analyzed empirically and by touch to determine if a gel actually formed and the hardness properties as well as any formed gels.

EXPERIMENTAL TABLE 2

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
24	1,2-Propanediol	1	1	Y	S
25	1,2-Propanediol	1	3	Y	H
26	1,3-Propanediol	1	1	Y	S
27	1,3-Propanediol	1	3	Y	H
28	2-Chlorotoluene	1	1	Y	S
29	2-Chlorotoluene	1	3	Y	H
30	Benzonitrile	1	1	Y	S
31	Benzonitrile	1	3	Y	H
32	1,2-Propanediol	2	1	Y	S
33	1,2-Propanediol	2	3	Y	H
34	1,3-Propandiol	2	1	Y	S
35	1,3-Propanediol	2	3	Y	H
36	2-Chlorotoluene	2	1	Y	S
37	Benzonitrile	2	1	Y	S
38	Benzonitrile	2	3	Y	H
39	1,2-Propanediol	5	1	Y	H
40	1,2-Propanediol	5	3	Y	H
41	1,3-Propanediol	5	1	Y	S
42	1,3-Propanediol	5	3	Y	H
43	2-Chlorotoluene	5	1	Y	S
44	2-Chlorotoluene	5	3	Y	S
45	Benzonitrile	5	3	Y	S

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

Compositions with Other Clarifiers

Formulations of certain inventive compounds from above were then produced incorporating DMDBS in various proportions. RCP polypropylene was compounded as noted above but with mixtures of DMDBS and the Example 2 compound into 50 mil plaques. Haze measurements were taken as noted above as well. The results are tabulated as follows:

EXPERIMENTAL TABLE 3

Physical Mixtures DMDBS and Inventive DBS Compounds

Test Plaque No.	Additive (Example # from above) mixed with DMDBS (plus ratio of Additive to DMDBS)	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick (mil)	Polym. Recryst. Temp. (°C)
46	4 [50/50]	.3	7.7	RCP	50	*
47	4 [50/50]	.4	7.7	RCP	50	112.7
48	3 [50/50]	.3	8.1	RCP	50	*
49	3 [50/50]	.4	6.9	RCP	50	112.2
50	5 [50/50]	.35	7.7	RCP	50	110.9
51	5 [30/70]	.35	6.8	RCP	50	111.3

Thus, such inventive compounds also exhibited excellent haze measurements in polypropylene in the presence of another clarifying agent.

Formulations of the inventive compound of Example 7 were then produced incorporating DMDBS in various proportions. RCP polypropylene was compounded as noted above but with mixtures of DMDBS and the Example 7 compound into 50 mil plaques. Haze measurements were taken as noted above as well. The results are tabulated as follows:

EXPERIMENTAL TABLE 4

Physical Mixtures DMDBS and 3,4-Methylenedioxy DBS

DMDBS (amount added in ppm)	Example 2 DBS (amount added in ppm)	% Haze
None	None	54.8
400	400	19.6
600	200	24.1
500	500	15.8
750	250	16.6
1500	1000	9.6
1750	750	8.5
2000	500	7.8

Thus, the inventive compound also exhibited excellent haze measurements in polypropylene in the presence of another clarifying agent.

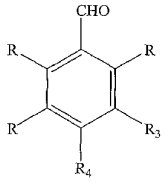
There are, of course, many alternative embodiments and modifications of the present invention which are to be included within the spirit and scope of the following claims.

CLAIMS

What is claimed is:

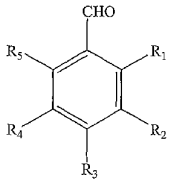
1. A compound which is the reaction product of at least one mole of an alditol and at least one mole of an arylaldehyde selected from the compounds conforming with either of Formula (I) and Formula (II)

(I)



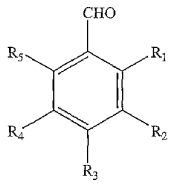
wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogen; R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, bromine, iodine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_3 and R_4 is selected from the group consisting of chlorine, bromine and iodine;

(II)



wherein R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, and phenyl, or any two adjacent groups may be combined to form a cyclic group, wherein said cyclic group is selected from

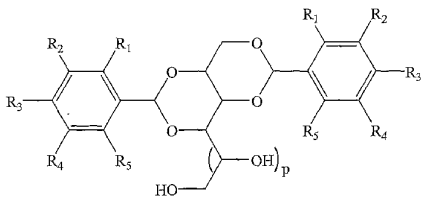
the group consisting of methylenedioxy, cyclopentyl, and cyclohexyl; with the proviso that at least one group of R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 is a group other than hydrogen.



2. The compound of Claim 1 wherein said reaction product is a diacetal and said alditol is sorbitol.

3. A compound conforming to the structure of Formula (III)

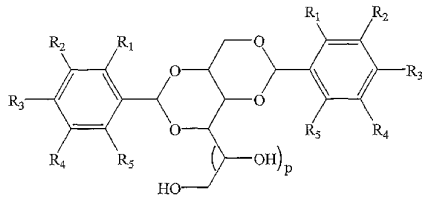
(III)



wherein p is 0,1, or 2, R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and halogen; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, bromine, iodine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is selected from chlorine, bromine, and iodine, and one and only one of R_3 and R_4 is the same chlorine, bromine or iodine as the R_1 or R_2 group, such that the entire compound is symmetrical.

4. A compound conforming to the structure of Formula (IV)

(IV)



wherein p is 0, 1, or 2, R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing 3-6 carbon atoms, alkoxy groups containing 1-6 carbon atoms, or any two adjacent groups may be combined to form methylenedioxy; with the proviso that at least one group of R_1, R_2, R_3, R_4, and R_5 is a group other than hydrogen.

5. The compound of Claim 3 wherein said di-acetal is selected from the group consisting of bis(4-chloro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-chloro-4-methylbenzylidene)-sorbitol; bis(4-chloro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-chloro-2,4-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-chloro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-dichloro-3-methylbenzylidene)sorbitol, bis(3-bromo-4-methylbenzylidene) sorbitol; bis(3-bromo-4ethylbenzylidene) sorbitol; bis(3-bromo-4-isopropylbenzylidene) sorbitol; bis(4-bromo-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-iodo-4-methylbenzylidene) sorbitol; and bis(4-iodo-3-methylbenzylidene) sorbitol, bis(4-*t*-butylbenzylidene) sorbitol, and bis(3,4-methylene-dioxybenzylidene) sorbitol.

6. A polyolefin composition comprising any of the compounds as defined in Claim 3.

7. A polyolefin composition comprising any of the compounds as defined in Claim 4.

8. A polyolefin composition comprising any of the compounds as defined in Claim 5.

9. A polyolefin plastic composition having improved transparency, which comprises at least one homopolymer of an aliphatic monoolefin or a copolymer containing an aliphatic monoolefin, said monoolefin containing from 2 to about 6 carbon atoms having an average molecular weight of from about 10,000 to about 500,000 and one or more ethylenically unsaturated aliphatic comonomers, said copolymer having been made by polymerizing said monoolefin with said comonomer; and at least one di-acetal of the compounds defined in Claim 3.

10. The composition of Claim 9 wherein said di-acetal is present within said polyolefin composition in an amount from about 0.01 to about 2 percent by weight based upon the total weight of the composition.

11. The composition of claim 9, wherein the aliphatic monoolefin is selected from the group consisting of ethylene, propylene, 1-butene, vinyl cyclohexane, and methylpentene

12. A physical mixture of at least one compound as defined by Claim 1 and a clarifying agent other than the compound as defined by Claim 1.

13. The physical mixture of Claim 12 wherein said other clarifying agent is a dibenzylidene sorbitol derivative.

14. The physical mixture of Claim 13 wherein said dibenzylidene sorbitol is bis(3,4-benzylidene) sorbitol.

15. A physical mixture of at least one compound as defined by Claim 3 and a clarifying agent other than the compound as defined by Claim 3.

16. The physical mixture of Claim 15 wherein said other clarifying agent is a dibenzylidene sorbitol derivative.

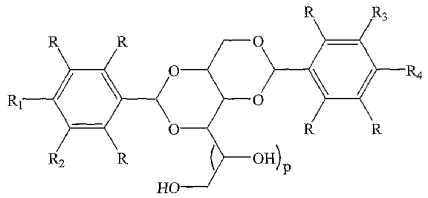
17. The physical mixture of Claim 16 wherein said dibenzylidene sorbitol is bis(3,4-benzylidene) sorbitol.

18. A benzylidene alditol acetal comprising at least one substituted benzylidene component wherein said at least one substituted benzylidene component at least possesses one halogen pendant group in the 3- or 4- position and one other pendant group selected from the group consisting of lower alkyl and lower alkoxy in the 3- or 4- position.

19. A solid gelled composition comprising:

(a) about 0.25% to about 10% of a gelling agent selected from at least one di-acetal of an alditol (such as sorbitol, xylitol, and ribitol) and mixtures thereof; said di-acetal of the alditol having the structure (III)

(III)



wherein p is 0, 1, or 2, R is independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, bromine, iodine, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and chlorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is selected from chlorine, bromine, and iodine, and one and only one of R_3 and R_4 is the same chlorine, bromine or iodine as the R_1 or R_2 group, such that the entire compound is symmetrical; and

(b) from about 10% to about 98% of a solvent for said gelling agent.

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

21. A solid gel according to claim 19 wherein the solvent is selected from the group consisting of propylene carbonate, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,2-butylene glycol, diethylene glycol, isopropanol, isobutanol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, 1,3-butylene glycol, 2,3-butylene glycol, dipropylene glycol, 2,4-dihydroxy-2-methylpentane, and mixtures thereof.

22. A solid gel according to claim 20 wherein the solvent is selected from aromatics, halogenated aromatics, nitrated aromatics, ketones, amines, nitriles, esters, aldehydes, and mixtures thereof.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2002/077086 A3

(51) International Patent Classification⁷: C08K 5/15, C09K 15/06, C07D 323/04

(21) International Application Number: PCT/US2002/006369

(22) International Filing Date: 1 March 2002 (01.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/815,476 23 March 2001 (23.03.2001) US
09/815,630 23 March 2001 (23.03.2001) US

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

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

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

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

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

Published:
— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
26 February 2004

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

WO 2002/077086 A3

(54) Title: NOVEL SYMMETRICAL SUBSTITUTED BENZALDEHYDE ALDITOL DERIVATIVES AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted halobenzylidene sorbitol acetals, as well as symmetric DBS compounds comprising specific pendant groups, such as C3-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, nitro, as well as phenyl and methylenedioxy(as the combination of two available sites on the pertinent ring system), and furthermore the benzylidene rings may be indan or tetralin, and polymer compositions thereof any such compounds and mixtures thereof. Such compounds may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. The inventive halogenated (that is, chlorinated, brominated, or iodinated) and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US02/06369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : C08K 5/15, C09K 15/06, C07D 323/04
US CL : 524/108, 252/407, 549/384
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 524/108, 252/407, 549/384

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	US 5,049,605 A (REKERS) 17 September 1991, col 3, line 12 through col. 6, line 36.	1-19
X/Y	US 4,371,645 A (MAHAFFEY, JR.) 1 February 1983, col. 1, line 1 through col. 4, line 11.	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 06 NOVEMBER 2002	Date of mailing of the international search report 23 DEC 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer KRIELLION A. SANDERS Jean Proctor Paralegal Specialist Telephone No. 703-308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)*

フロントページの続き

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

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

Ｆターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC12 DD22 EE06 FF16 GG03 JJ01 LL01 LL03
4C083 AC841 CC17 DD11 DD41 EE18
4J002 BB001 BB111 EC016 EL106 FD206