(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4939402号
(P4939402)
(45)発行日　平成24年5月23日(2012.5.23)　(24)登録日　平成24年3月2日(2012.3.2)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 493/04 (2006.01)　C07D 493/04 106A
C08L 23/02 (2006.01)　C07D 493/04 CSP
C08K 5/1575 (2006.01)　C08L 23/02
C08L 23/10 (2006.01)　C08K 5/1575
C08L 23/10

請求項の数 19　(全 31 頁)

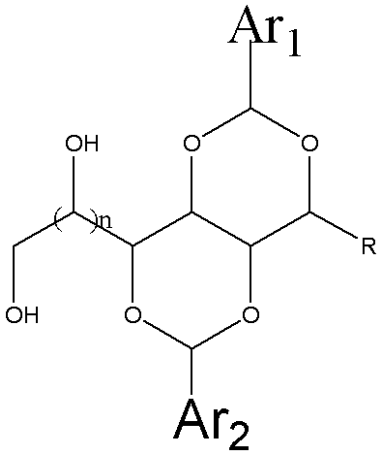
(21)出願番号　特願2007-510753 (P2007-510753)
(86)(22)出願日　平成17年4月5日(2005.4.5)
(65)公表番号　特表2007-534827 (P2007-534827A)
(43)公表日　平成19年11月29日(2007.11.29)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/011686
(87)国際公開番号　WO2005/111134
(87)国際公開日　平成17年11月24日(2005.11.24)
審査請求日　平成20年4月1日(2008.4.1)
(31)優先権主張番号　10/831,920
(32)優先日　平成16年4月26日(2004.4.26)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　10/893,633
(32)優先日　平成16年7月16日(2004.7.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　599060788
ミリケン・アンド・カンパニー
Ｍｉｌｌｉｋｅｎ　＆　Ｃｏｍｐａｎｙ
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、エム－４９５
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄
(74)代理人　100101454
弁理士　山田　卓二
(74)代理人　100083356
弁理士　柴田　康夫
(74)代理人　100104592
弁理士　森住　憲一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アセタール系化合物を用いるポリオレフィン組成物の造核方法

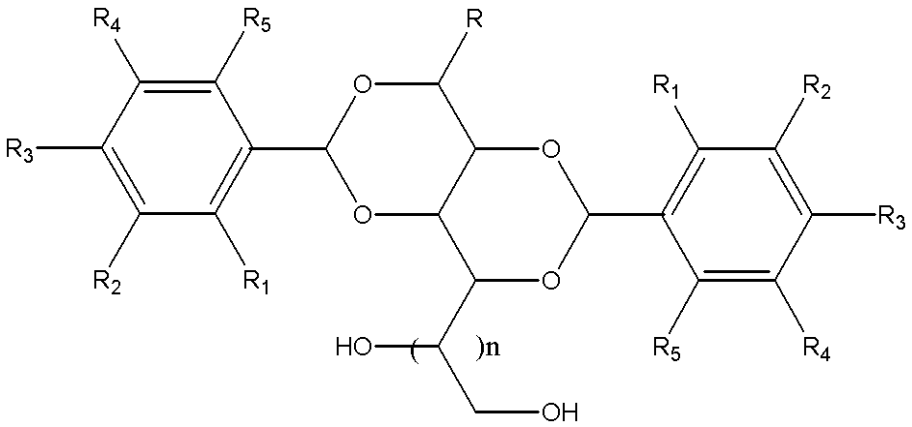
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の構造：
【化１】



［式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、置換または非置換アリール基から独立して選択され、および
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルキル、-ＣＨ$_2$ＣＨ-Ｘ'''-Ｃ

H_2OH〔式中X'''はハロゲン基である〕および-CH(OH)CH(OH)CH_2OHからなる群から選択される〕
で示される化合物。
【請求項２】
ｎは０である、請求項１に記載の化合物。
【請求項３】
ｎは１である、請求項１に記載の化合物。
【請求項４】
ｎは２である、請求項１に記載の化合物。
【請求項５】
Ｒは、$-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH=CH_2$、$-CH(CH_3)CH=CH_2$、$-CH_2CH$-X-CH_2-X'、$-CH_2CH_2$-X''-CH_2-CH_3、$-CH_2CH$-X'''-CH_2OH、および-CH(OH)CH(OH)CH_2OH〔式中Ｘ、Ｘ'、Ｘ''、およびＸ'''はハロゲン基である〕からなる群から選択される、請求項１に記載の化合物。
【請求項６】
Ｒは$-CH_2CH=CH_2$である、請求項１に記載の化合物。
【請求項７】
Ｒは$-CH_2CH_2CH_3$である、請求項１に記載の化合物。
【請求項８】
請求項１に記載の化合物を含有するポリオレフィン含有組成物。
【請求項９】
Ar_1およびAr_2は、ベンズアルデヒド、４-エチルベンズアルデヒド、４-イソブチルベンズアルデヒド、４-フルオロ-３-メチルベンズアルデヒド、５,６,７,８-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒド、３-メチルベンズアルデヒド、４-プロピルベンズアルデヒド、４-ブチルベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３-クロロベンズアルデヒド、３,４-ジメチルベンズアルデヒド、３,５-ジフルオロベンズアルデヒド、３-フルオロベンズアルデヒド、４-フルオロベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-フルオロベンズアルデヒド、３-メチル-４-メトキシベンズアルデヒド、２,４,５-トリメチルベンズアルデヒド、４-クロロ-３-フルオロベンズアルデヒド、４-メチルベンズアルデヒド、３-ブロモベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３,４-ジクロロベンズアルデヒド、４-フルオロ-３,５-ジメチルベンズアルデヒド、２,４-ジメチルベンズアルデヒド、４-ブロモベンズアルデヒド、３-エトキシベンズアルデヒド、４-アリルオキシベンズアルデヒド、３,５-ジメチルベンズアルデヒド、４-クロロベンズアルデヒド、３-メトキシベンズアルデヒド、４-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、２-ナフトアルデヒド、４-イソプロピルベンズアルデヒド、３,４-ジエトキシベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-エトキシベンズアルデヒド、ピペロナール、３,４-ジメトキシベンズアルデヒド、４-カルボキシベンズアルデヒド、３-ヘキシ-１-イニルベンズアルデヒド、および２-クロロベンズアルデヒドからなる群から独立して選択される、請求項８に記載の化合物。
【請求項１０】
Ar_1およびAr_2は、両方とも４-プロピルベンズアルデヒドである、請求項９に記載の化合物。
【請求項１１】
請求項１に記載の化合物を含んでなる、ポリオレフィン成形または成型品。
【請求項１２】
以下の構造：

【化２】



〔式中、
ｎは１であり、
Ｒはアルケニルまたはアルキル基であり、
Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、およびＲ５は、互いに独立して、水素、アルキル、アルキニル、アルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、およびフェニルからなる群から選択される〕
で示される請求項１に記載の化合物。

【請求項１３】

Ｒは、-ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ＝ＣＨ２、および-ＣＨ(ＣＨ３)ＣＨ＝ＣＨ２から選択される、請求項１２に記載の化合物。

【請求項１４】

Ｒは-ＣＨ２ＣＨ＝ＣＨ２である、請求項１３に記載の化合物。

【請求項１５】

Ｒは-ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ３である、請求項１３に記載の化合物。

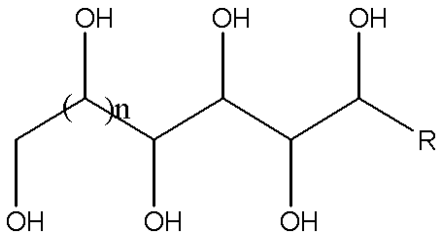
【請求項１６】

上記Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、およびＲ５の一つはアルキル基である、請求項１３に記載の化合物。

【請求項１７】

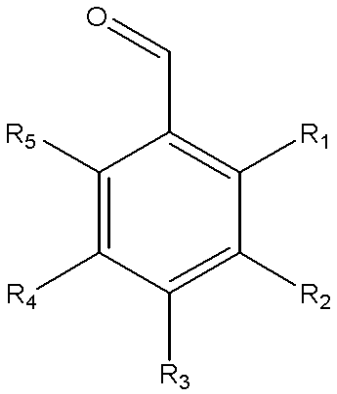
(ａ)構造式：

【化３】



〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、およびハロゲン化アルキルからなる群から選択される〕
で示される置換アルジトール化合物と、
(ｂ)１モルの置換アルジトール化合物当たり少なくとも１モルの、

【化４】

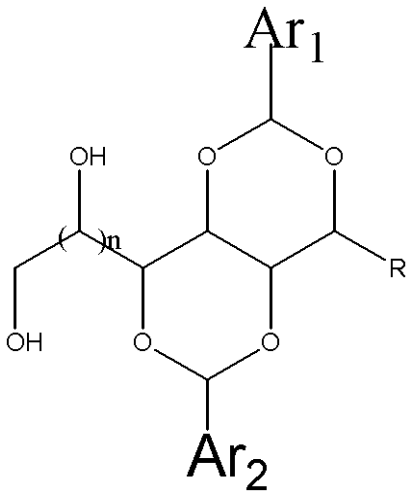


〔式中、
Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、およびＲ５は、互いに独立して、水素、アルキル、フルオロ炭素、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、環式基、およびフェニルからなる群から選択される〕
で示される置換または非置換ベンズアルデヒドとを反応させることにより製造される置換アルジトールのアセタール。

【請求項１８】

造核化または清澄化ポリオレフィン組成物の製造方法であって、ポリオレフィン組成物と、構造：

【化５】



〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ａｒ１およびＡｒ２は、置換または非置換アリール基から独立して選択され、および
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、およびハロゲン化アルキルからなる群から選択される〕
で示される化合物とを部分的に組み合わせることを含む、方法。

【請求項１９】

Ｒは、-ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ３、-ＣＨ２ＣＨ＝ＣＨ２、および-ＣＨ(ＣＨ３)ＣＨ＝ＣＨ２の一つから選択される、請求項１８に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アセタール系化合物を用いるポリオレフィン組成物の造核方法に関する。

【背景技術】

【０００２】
多価アルコールのアセタール誘導体は、例えば、ポリマー樹脂用の造核剤、および有機液体用のゲル化剤および増粘剤を含む幾つかの用途に有用である。ジベンジリデンソルビトール型(ＤＢＳ)化合物は、このような用途における使用に関して既知である。
【０００３】
結晶性ポリオレフィン樹脂から製造された物品中のヘーズを低減するために造核剤を使用することは、当該分野において既知である。代表的なソルビトールおよびキシリトールのアセタール(これらは清澄剤として用いられている)は、例えば、Hamadaら、米国特許第4,016,118号、ジベンジリデンソルビトール；Kawaiら、米国特許第4,314,039号、ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトール；Mahaffey, Jr.、米国特許第4,371,645号、少なくとも１つの塩素または臭素置換基を有するソルビトールのジ-アセタール；Kobayashiら、米国特許第4,954,291号、ジメチルまたはトリメチル置換ベンズアルデヒドおよび非置換ベンズアルデヒドの混合物から製造されたソルビトールおよびキシリトールのジアセタールの分布を含む幾つかの特許に記載されている。別の文献、Rekersらの米国特許第5,049,605号は、カルボ環式環を形成する置換基を含むビス(３,４-ジアルキルベンジリデン)ソルビトールを開示する。
【０００４】
ＤＢＳ系化合物のベンジル環部分上の種々の基の置換は、造核剤または清澄剤としてのこのような化合物の適合性にかなりの衝撃を与え得る。過去のかなりの量の仕事がベンジリデン環置換基の置換を改変することに向けられていた。しかしながら、ポリマー組成物中のプラスチック添加剤として使用される場合、ヘーズの低減(および対応するより大きい透明度)を与える可能性がある他の化合物を開発する取り組みは、未だ進行している。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
化学分野は、しばしば予期することができない。これらの特定のタイプの化合物において任意の部分または置換基を変化させることは、化合物の性能および有用性にかなりの衝撃を有し得る。本発明は、以前は知られておらず、および、プラスチック添加剤として、またはゲル化剤、増粘剤として、あるいは他の目的に非常に有用であり得る重要な新規組成物を認める。
【０００６】
本発明の実施態様に対して参照がなされる。その１以上の実施例を以下に記載する。各実施例は、本発明を限定するものではなく、本発明を説明するものとして与えられる。本発明の範囲または精神から逸脱することなく、本発明において種々の修飾および変形がなされ得ることは当業者には明らかであろう。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
ポリオレフィン添加剤組成物が本明細書中に開示される。幾つかの用途において、ポリオレフィン添加剤組成物は、このような組成物に添加された場合、プラスチックポリマー組成物に対して改善された透明度を与える。他のポリマーに関連した種々の用途も本発明の範囲内であるが、幾つかの用途においてポリプロピレンに関連して使用される場合、添加剤組成物は有利であり得る。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００８】
このような組成物によって造核され得る(および本発明の実施によってその透明度が改善され得る)オレフィンポリマーとしては、約１０,０００～約２,０００,０００、好適には約３０,０００～約３００,０００の平均分子量を有する、２個～約６個の炭素原子を含有する脂肪族モノオレフィンのポリマーおよびコポリマーが挙げられる。例えば、ポリエチレン(直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンを含む)、ポリプロピレン、結晶性エチレン／プロピレンコポリマー(ランダムまたはブロック

)、ポリ(１-ブテン)およびポリメチルペンテンが挙げられる。

開示されたアセタール化合物によって造核され得る他の熱可塑性ポリマー樹脂の例としては、ポリエステル、ポリ(エチレンテレフタレート)(ＰＥＴ)およびポリ(ブチレンテレフタレート)およびポリアミド(ナイロン６およびナイロン６,６を含む)、ポリ(フェニレンスルフィド)、それらの骨格中にカルボニル基を有するシンジオタクチックポリスチレンおよびポリケトンが挙げられる。

当該組成物は、少なくとも１つの脂肪族オレフィンおよび１以上のエチレン性不飽和コモノマーを含有する脂肪族ポリオレフィンおよびコポリマーおよび少なくとも１つの置換アルジトール(例えば、アリル-ソルビトール、プロピル-ソルビトール、アリル-キシリトール、プロピル-キシリトールなど)のモノ、ジ-、またはトリ-アセタールから選択されるポリマーを含んでなり得る。

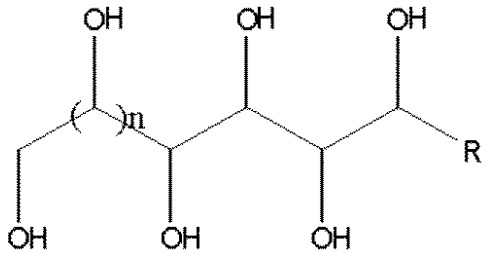
【０００９】

当該置換アルジトールのモノ、ジ-、またはトリ-アセタールは、以下のような組成物を含み得る。例えば、および、限定されないが、以下に示される式(II)を有する化合物から選択される少なくとも１モルのベンズアルデヒドと組み合わされる、式(Ｉ)で示される置換アルジトールが挙げられる。

【００１０】

【化１】

(Ｉ)



【００１１】

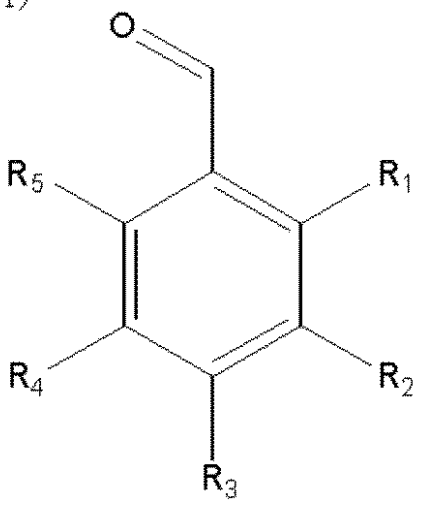
式(Ｉ)に関して、ｎは、０、１または２であり、および

Ｒは、アルケニル基(例えばアリル)、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシルアルキル基、ハロゲン化アルキル基を含む非水素基から独立して選択される。

【００１２】

【化２】

(II)



【００１３】

式(II)に関して、R_1、R_2、R_3、R_4、およびR_5は、独立して、水素、フルオロ炭素、アルケニル、アルキル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハライド、およびフェニルからなる群から選択され、または、本発明の幾つかの実施態様において

、任意の二つの隣接基は、組み合わさって環式基を形成し得る。ここで上記環式基は、メチレンジオキシ、シクロペンチル、シクロヘキシル、または他の類似環式基を含んでなり得る。

【００１４】

アセタール化合物は、(ａ)多価アルコールとアルケニル基を反応させて第一化合物を形成する工程と、(ｂ)上記第一化合物と芳香族アルデヒドを縮合反応で反応させてアセタール化合物を形成する工程を含む方法によって、本発明の特定の一実施態様において形成され得る。しかしながら、本発明は、同様に、他の方法においても実施できる。かくして形成されるアセタール化合物は、モノ、ジ-、またはトリ-アセタールであり得るが、多くの場合、ジ-アセタールが特に有用であることがわかった。アセタール化合物は、本明細書中にさらに記載するように、本発明の特定の一実施態様においてアリルを含み得る。

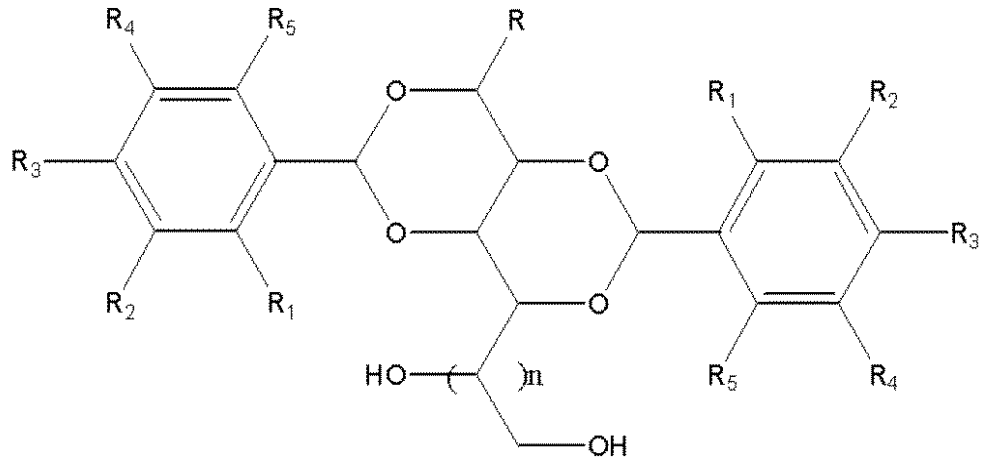
【００１５】

幾つかの用途において、このような反応生成物または得られる組成物は、ジ-アセタール(したがって、アルジトールとベンズアルデヒドの間のモル比１：２の反応の結果物)である。組成物は、以下の式(III)で示される構造を有するように与えられ得る。また、単一のアセタール、またはトリアセタールは、本発明の実施において与えられ得るが、一つの特定のジ-アセタール組成物を以下に示す。

【００１６】

【化３】

(III)



【００１７】

当該組成物において、ｎは、０、１、または２であり得る。Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択される。さらに、Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、およびハロゲン化アルキルからなる群から選択することができる。Ｒは、アルケニルを含んでなり得、および本発明の幾つかの特定の実施態様において、アリルは、Ｒ基に非常に適当であることがわかった。

【００１８】

当然のことながら、本明細書中に与えられた全ての化学構造は、Ｒが結合した炭素原子の立体異性体に依存して生じる任意の異性体を包含すべきであるように、Ｒ基の立体化学は規定されず、および本発明は、任意の特定のＲ基の立体化学に限定されない。

【００１９】

当然のことながら、上記組成物に関して、１,３;２:４異性体のみが表されているが(すなわち、２つのアセタールを形成するソルビトール鎖上の番号が付された炭素)、この構造は、便宜および例示のみの目的で与えられており、および本発明は、１,３：２,４タイプの異性体のみに限定されず、同様に、例えば、１：３；４：６および２,４：３,５タイプの異性体も含む、任意のおよび全ての他の異性体を含み得る。

本発明のジアセタール、トリアセタール、およびモノアセタールは、置換アルジトールの縮合生成物であり得、例えば(限定されないが)、アリル-ソルビトール、プロピル-ソル

ビトール、１-メチル-２-プロペニルソルビトール、アリル-キシリトール、プロピル-キシリトール、および(置換)ベンズアルデヒドが挙げられる。適当な(置換)ベンズアルデヒドの例としては、ベンズアルデヒド、４-エチルベンズアルデヒド、４-イソブチルベンズアルデヒド、４-フルオロ-３-メチルベンズアルデヒド、５,６,７,８-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドベンジリデン、３-メチルベンズアルデヒド、４-プロピルベンズアルデヒド、４-ブチルベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３-クロロベンズアルデヒド、３,４-ジメチルベンズアルデヒド、３,５-ジフルオロベンズアルデヒド、３-フルオロベンズアルデヒド、４-フルオロベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-フルオロベンズアルデヒド、３-メチル-４-メトキシベンズアルデヒド、２,４,５-トリメチルベンズアルデヒド、４-クロロ-３-フルオロベンズアルデヒド、４-メチルベンズアルデヒド、３-ブロモベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３,４-ジクロロベンズアルデヒド、４-フルオロ-３,５-ジメチルベンズアルデヒド、２,４-ジメチルベンズアルデヒド、４-ブロモベンズアルデヒド、３-エトキシベンズアルデヒド、４-アリルオキシベンズアルデヒド、３,５-ジメチルベンズアルデヒド、４-クロロベンズアルデヒド、３-メトキシベンズアルデヒド、４-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、２-ナフトアルデヒド、４-イソプロピルベンズアルデヒド、３,４-ジエトキシベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-エトキシベンズアルデヒド、ピペロナール、３,４-ジメトキシベンズアルデヒド、４-カルボキシベンズアルデヒド、３-ヘキシ-１-イニルベンズアルデヒド、および２-クロロベンズアルデヒドが挙げられる。

好適な本発明のジ-アセタールとしては、１,３：２,４-ビス(４-エチルベンジリデン)-１-アリル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(３'-メチル-４'-フルオロ-ベンジリデン)-１-プロピル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(５',６',７',８'-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドベンジリデン)-１-アリル-キシリトール、ビス-１,３,２-４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１''-メチル-２''-プロピル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１-プロピル-キシリトールが挙げられる。

【００２０】

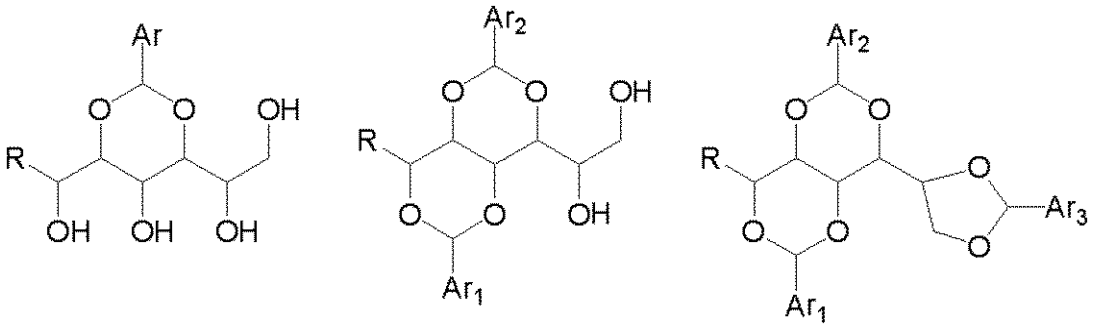
本発明のジ-アセタールおよびモノアセタールは、種々の技術(その幾つかは当該分野で既知)によって製造することができる。一般に、このような手順は、酸触媒(無機酸、例えば塩酸、または有機酸、例えばｐ-トルエンスルホン酸(ｐＴＳＡ))の存在下での、１モルの置換アルジトール(例えばアリル-ソルビトール、プロピル-ソルビトール、アリル-キシリトール、プロピル-キシリトールなど)と、２モルのアルデヒドとの反応(ジアセタール目的)、１モルのアルデヒドとの反応(モノアセタール目的)、または３モルのアルデヒドとの反応(トリアセタール目的)を用いる。さらに、室温で水と混和性である有機溶媒(例えば、低アルキルアルコール、Ｎ-Ｎ-ジメチルホルムアミド、または酢酸)が用いられる。

【００２１】

本発明の実施において、当該構造上に任意の数のＤＢＳ部分を有することができる。炭化水素骨格上に１個、２個、または３個のＤＢＳ(すなわちアリール含有)部分を有することが一般的である。以下のものは、ポリオレフィン組成物の造核方法に用いられ得る幾つかの例である。すなわち、一つの例は、以下の

【００２２】

【化４】



【００２３】
〔式中、
Ａｒ、Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択され、および
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、ハロゲン化アルキルおよびそれらの誘導体からなる群から選択される〕
で示されるものを１以上用い得る。
【００２４】
また、共添加剤は、上記ポリオレフィン組成物と組み合わせることができる。使用され得る共添加剤の例は、以下の(１)～(３)に記載される。以下の実施例２１は、用いられ得る共添加剤のさらに別の例、ラウリル硫酸Ｎａを示す。多くの他の例が用いられ得、および以下の共添加剤は、本明細書中に開示される任意の造核剤構造または組成物と本質的に使用され得る。また、以下に記載される１より多くの共添加剤が用いられ得、および使用量または濃度は、所定の用途に関して変化するであろう。
【００２５】
(１)臭気および風味の移動阻害用共添加剤
アミノ酸(以下から選択される少なくとも１つのアミノ酸：グリシン、Ｌ-アラニン、Ｌ-フェニル-アラニン、Ｌ-イソロイシン、Ｌ-バリン、Ｌ-ロイシン、Ｌ-プロリン、Ｌ-アルギニン、Ｌ-アスパラギン酸、Ｌ-シスチン、Ｌ-グルタミン酸、Ｌ-セリン、Ｌ-ヒスチジン、Ｌ-トリプトファン、Ｌ-リシン、Ｌ-トレオニン、Ｌ-メチオニン、ＤＬ-エチオニン、Ｌ-システイン、Ｌ-チロシン、Ｌ-アスパラギン、Ｌ-グルタミン、Ｌ-ノルバリン、およびＬ-ａ-アミノ酪酸)のアルカリ金属塩および０.１～１００重量部の８～３２個の炭素原子を有する少なくとも１つの脂肪酸(オクタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、１２-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、エレオ-ステアリン酸、リシノール酸、およびエルカ酸)。
(２)臭気および風味の移動阻害用およびＤＢＳの融点低下用共添加剤
Ａ：少なくとも、６～３２個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪族アルコール(例えば：ラウリンアルコール)、Ｂ：少なくとも、分子内に少なくとも１つのヒドロキシ基を有する８～３２個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪族カルボン酸(例えば：１２-ヒドロキシステアリン酸)、Ｃ：以下の群から選択される少なくとも１つのタイプ：分子内に少なくとも１つのヒドロキシル基を有し得る８～３２個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、またはカリウム塩、またはＤ：以下の群から選択される少なくとも１つのタイプの硫酸エステル塩：ラウリル硫酸塩、ステアリル硫酸塩、オレイル硫酸塩、およびポリオキシエチレンステアリルエーテル硫酸塩。
(３)粒状または粉末状ジアセタール組成物を有する共添加剤
ここで結合剤は、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の部分塩、リン酸とＣ１～Ｃ３０一価脂肪族アルコールおよびＣ２～Ｃ３０多価脂肪族アルコールからなる群から選択される少なくとも１つのアルコールとのエステル、亜リン酸とＣ１～Ｃ３０一価脂肪族アルコールおよびＣ２～Ｃ３０多価脂肪族アルコールからなる群から選択される

少なくとも１つのアルコールとのエステル、リン酸とＣ６～Ｃ３０一価芳香族アルコールおよびＣ６～Ｃ３０多価芳香族アルコールからなる群から選択される少なくとも１つのアルコールとのエステル、亜リン酸とＣ６～Ｃ３０一価芳香族アルコールおよびＣ６～Ｃ３０多価芳香族アルコールからなる群から選択される少なくとも１つのアルコールとのエステル、タウリン、硫酸エステルの塩、スルホン酸塩、リン酸エステルの塩およびモノ、ジ-およびトリ(Ｃ６～Ｃ３０脂肪酸)アルミニウム塩からなる群から選択される。これらの各々は、分子中、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、ヘテロ環式基およびカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１つの結合基または官能性基を有し得る。

【００２６】

〔ジ-アセタールの合成方法〕

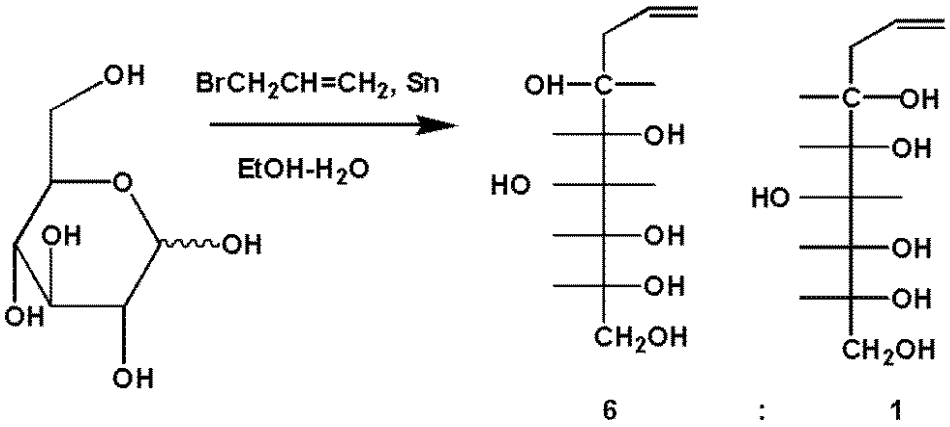
本発明のジ-アセタールを製造するために用いられ得る一つの方法は、Gardlikらの米国特許第5,106,999号(これは参照により本明細書中に組み込まれる)中に記載されている。

変動する鎖長の炭水化物を製造および合成するための方法は、Kim、Gordon、Schmid、およびWhitesidesの、Tin and Indium Mediated Allylation in Aqueous Media: Application to Unprotected Carbohydrates、J. Org. Chem、5500-5507、58(1993)およびWhitesideの、Journal of the American Chemical Society、113、6674-6675(1991)に開示されている。Whitesideは、グルコースと臭化アリル／スズとの反応を提案している。

本発明の実施に必要な組成物の合成のための出発材料を製造するのに用いられ得る一つの反応方法を以下に示す。ここでアリル基は、炭水化物に添加され得る。図示される反応スキームは単なる一例であり、および、鎖中により多くまたはより少ない炭素基を有する炭水化物に関して、同様の反応を行うことができる。

【００２７】

【化５】

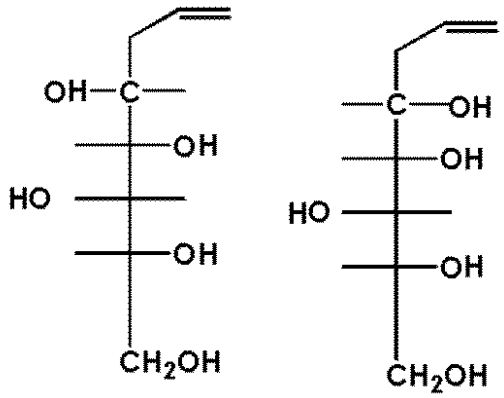


1,2,3-トリデオキシ-D-グリセロ-D-イド-ノネニトール

1,2,3-トリデオキシ-D-グリセロ-D-グロ-ノネニトール

【００２８】

【化６】



1,2,3-トリデオキシ-D-イド-オクテニトール

1,2,3-トリデオキシ-D-グロ-オクテニトール

【００２９】

本発明の実施において、アセタール化合物は、(ａ)炭水化物をアルケニル基と反応させて第一化合物を形成する工程と、(ｂ)上記第一化合物と芳香族アルデヒドを縮合反応で反応させてアセタール化合物を形成する工程を含む方法によって形成される。幾つかの用途において、アルケニル基はアリルを含んでなる。

【００３０】

ここで、本発明の一実施態様を導く仕事の過程において、上記に図示した臭化アリル／スズ化学は、一連の反応における一工程として使用されて予想外にかなり有利なおよび価値ある組成物を与え得る、炭水化物炭化水素鎖の一合成方法であることを発見した。この一般反応経路は、本発明の組成物の製造において、種々の形態で使用されて炭水化物を合成し得る。本発明の一実施態様は、本発明の組成物を製造するための他のアセタール形成反応と組み合わせての炭水化物合成反応の使用に関する。

【００３１】

置換ソルビトールジアセタール、トリアセタール、およびモノアセタールを製造することができる。これらの構造は、任意の相関タイプのアセタールの混合物(例えば、標的アセタールの関連ジ-、トリ-、および／またはモノアセタール)を含有する。通常、標的ポリオレフィン中にジ-アセタール、トリアセタールまたはモノアセタールを組み込む前に、これらの不純物を除去する必要はないけれども(特にそれらが非常に低い割合で存在する場合)、そうすることが所望され得る。そして、このような精製は、それにより製造される樹脂の透明度を高めるために役立ち得る。

【００３２】

ジ-アセタールの精製は、本発明の一実施態様において、比較的非極性の溶媒を用いる抽出による任意に存在するトリ-アセタールの除去によって達成され得る。限定されない一例として、不純物の除去によって生成物は精製され得る。その結果、添加剤組成物中のジ-アセタール量は、用途に応じて、少なくとも約９５％、および９８％までさえのジ-アセタール、またはそれ以上のジ-アセタールを含有し得る。

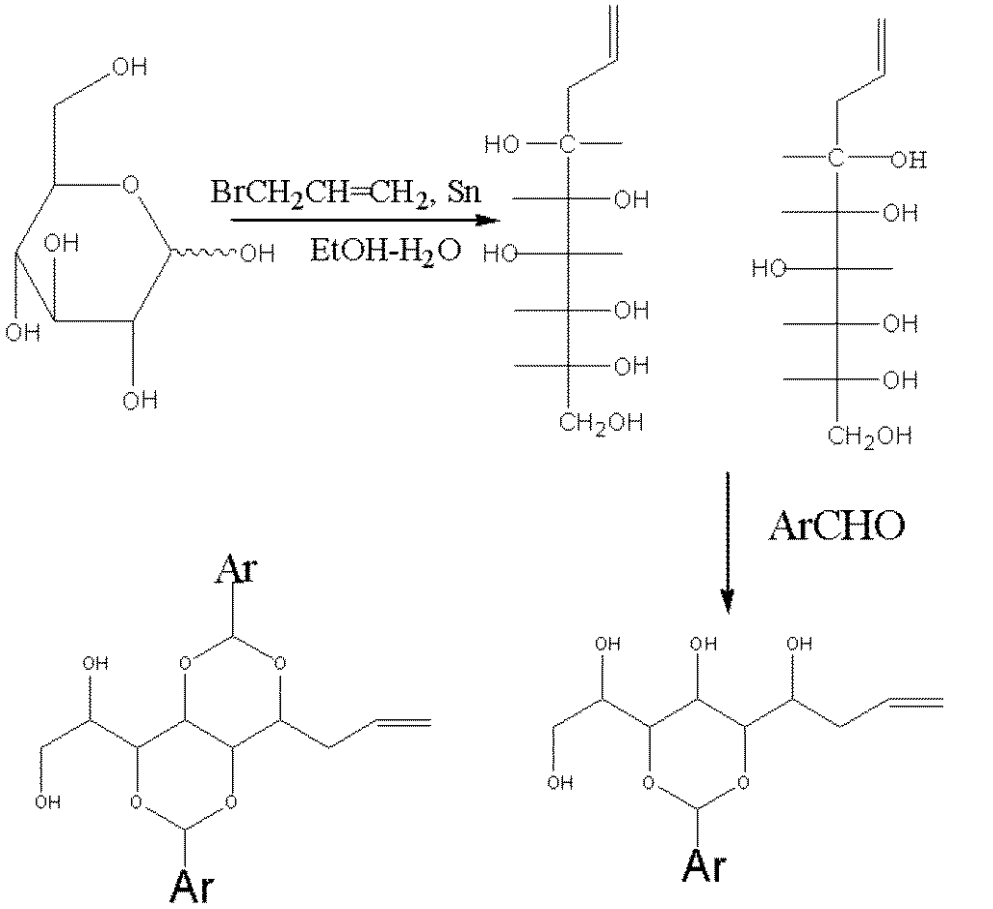
【００３３】

より完全な合成経路を以下に示す。これは単なる例示であり、示される種または反応のみに限定されない。

〔合成経路〕

【００３４】

【化７】

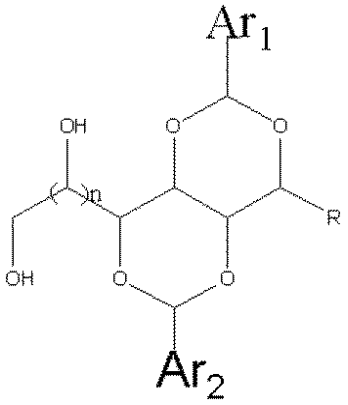


【００３５】

〔合成されたアセタール系組成物の一般構造〕

【００３６】

【化８】



【００３７】

本発明の実施において、表１中の幾つかの代表例により示されるように、多くの異なる置換ベンジル基がAr_1およびAr_2に用いられ得る。これらは、本明細書中に挙げた実施例中に示されるように合成され、試験された。Ar_1および／またはAr_2についての置換基は、表１中に見られるもののみに限定されない。例えば、表１は、ｎ＝０およびｎ＝１である場合の種々の置換Ar_1およびAr_2基についての種々の組成物を示す。ｎ＝０である場合、キシリトール部分が用いられる。ｎ＝１である場合、ソルビトール部分が用いられる。ｎ＝２の化合物は表１中に示されていないが、このような化合物は本発明の範囲内であり、および本明細書中に与えた教示の範囲内である。このような組成物において、それらが化学的に可能である限り、置換され得るものに対する実際的な限界はない。

しかしながら、この化合物上の特定の置換基が高められた特性を与えることがわかった。

【００３８】

本発明の実施において、Ｒは、広範囲の化合物から選択され得る。その例としては、限定されないが、-ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$、-ＣＨ(ＣＨ$_3$)ＣＨ＝ＣＨ$_2$、-ＣＨ$_2$ＣＨ-Ｘ-ＣＨ$_2$-Ｘ'、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$-Ｘ''-ＣＨ$_2$-ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ-Ｘ'''-ＣＨ$_2$ＯＨ、-ＣＨ-ＯＨ-ＣＨ-ＯＨ-ＣＨ$_2$-ＯＨが挙げられる。

【００３９】

上記化合物に関して、Ｘ、Ｘ'、Ｘ''、およびＸ'''は、それらが用いられる場合、それらの選択された化合物における独立して選択されたハライド基を含んでなる。

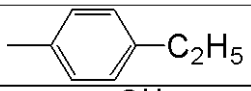
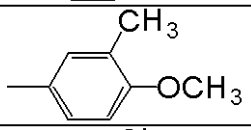
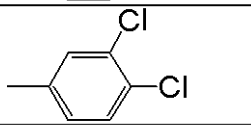
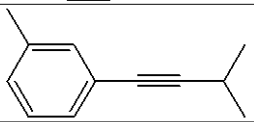
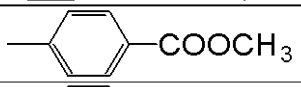
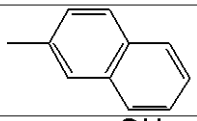
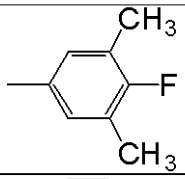
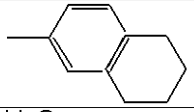
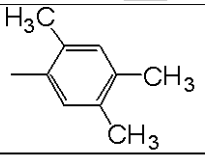
【００４０】

アリル種(-ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$)は、時々特に有利である。幾つかのこのような種を合成し、他のものと一緒に表１中に示した。

【００４１】

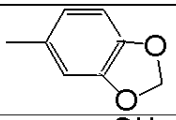
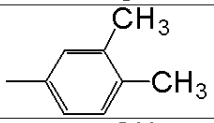
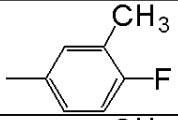
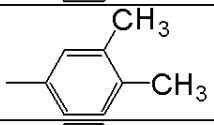
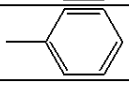
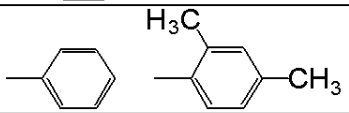
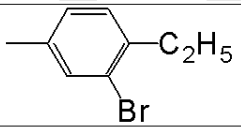
【表１】

表１：対応する融点を有する基の置換

本明細書中に示した実施例	n	R	Ar_1、Ar_2	融点(℃)
2	1	-$CH_2CH=CH_2$		244-246
3	1	-$CH_2CH=CH_2$		237-239
4	1	-$CH_2CH=CH_2$		275-280
5	1	-$CH_2CH=CH_2$		190-192
6	1	-$CH_2CH=CH_2$		295-300
7	1	-$CH_2CH=CH_2$		247-249
8	1	-$CH_2CH=CH_2$		286-288
10	0	-$CH_2CH=CH_2$		210-212
11	0	-$CH_2CH=CH_2$		274-276

【００４２】

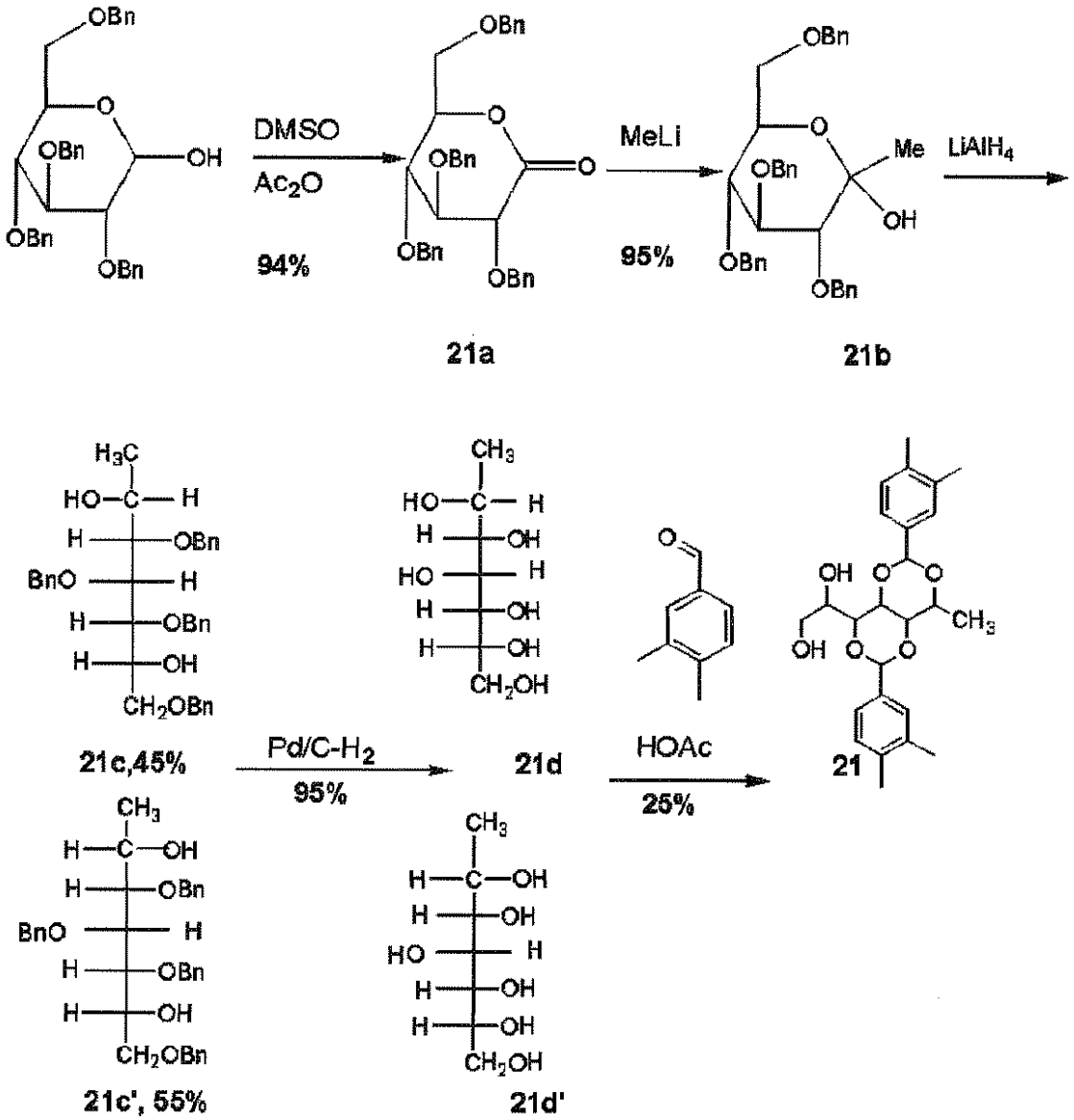
【表２】
表１続き

本明細書中に示した実施例	n	R	Ar_1、Ar_2	融点(℃)
12	0	$-CH_2CH=CH_2$		217-219
13	0	$-CH_2CH_2CH_3$		255-257
14	1	$-CH_2CH_2CH_3$		252-254
15	1	$-CH(CH_3)CH=CH_2$		233-235
16	1	$-CH_2CHBrCH_2Br$(90%) $-CH_2CHBrCH_2OH$(10%)		188-190
17	1	$-CH_2CH=CH_2$		234-236
19a	1	$-CH_2CH=CH_2$		268-269

【００４３】

【化９】

実施例２１の合成



【実施例】

【００４４】

〔実施例１〕

１-アリルソルビトール

加熱マントル、攪拌機、窒素入口、および凝縮器を備えた３Ｌの三首丸底フラスコ中に、９００ｍＬのエタノール、１５０ｍＬの水、１８０ｇ(１.００モル)のD-グルコース、１１９ｇ(１.００モル)のスズ粉末(-１００メッシュ)、および１２１ｇ(１.００モル)の臭化アリルを充填した。該混合物を攪拌し、ゆっくりと還流まで加熱した。６０℃にてかなりの発熱およびガス発生が観察された。該灰色懸濁物を還流下２日間攪拌した。この間に該反応混合物は、オレンジ／茶色に変化した。熱を除去し、該混合物を室温に冷却した。該反応物を、５ＭのＮａＯＨ水溶液(約２００ｍｌ)を添加することによりｐＨ＝７に中和した。該懸濁物をろ過して固体を除き、そして該黄色溶液を活性炭による複数回処理によって脱色した。該活性炭をろ過により除去し、そして該溶媒をロータリーエバポレーションにより除去して白色シロップを単離した。典型的な収率は、２００ｇであり、ＧＣ-ＭＳに基づくトレオ-エリトロ比は１：６であった。該シロップをさらなる精製を行わずに使用した。

【００４５】
純エリトロ異性体は、実施例２～８のいずれかの加水分解によって得ることができた。
^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, ppm): 2.34-2.37 (m, 2H), 3.63-3.95 (m, 7H), 5.13-5.20 (m, 2H), 5.88-5.89 (m, 1H).
^{13}C NMR (125 MHz, D_2O, ppm): 38.32, 63.69, 70.74, 71.14, 71.80, 71.92, 74.58, 118.60, 135.72.
【００４６】
〔実施例２〕
ビス-１,３：２,４-(４'-エチルベンジリデン)１-アリルソルビトール
撹拌機および窒素入口を備えた２Ｌの反応ケトルに、６ＮのＨＣｌ溶液(１００ｍＬ)中の１１１ｇ(０.５０モル)の１-アリルソルビトールシロップ(実施例１の生成物)を充填した。メタノール(８００ｍＬ)中の１３４ｇ(１.０モル)の４-エチルベンズアルデヒドを該反応容器に添加した。該透明溶液を４８時間撹拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして１ＭのＮａＯＨ水溶液(２５０ｍｌ)で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝７に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を５００ｍＬのシクロヘキサン中で撹拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、および２×２５０ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該単離した白色粉末を真空オーブン中で乾燥して１０７ｇの生成物(融点２４４～２４６℃)を得た。ＧＣ－ＭＳに基づく純度は、９９％超であった。
1H NMR(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 1.14-1.19 (t, 6H), 2.39-2.44 (t, 2H), 2.56-2.63 (q, 4H), 3.41-4.10 (m, 7H), 4.38-4.42 (t, 1H), 4.81-4.83 (d, 1H), 5.07-5.19 (q, 2H), 5.60-5.64 (d, 2H), 5.84-5.89 (m, 1H), 7.19-7.23 (t, 4H), 7.34-7.38 (t, 4H).
【００４７】
〔実施例３～８〕
種々のアリル-置換ジベンジリデン系(ＤＢＳ)分子を、上記実施例２に記載されたものと同様の手順を使用して合成した。該構造を融点の測定値と共に表１に示す。全ての誘導体は、示した構造と一致するＮＭＲを有した。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は少なくとも９５％であった。
【００４８】
〔実施例９〕
１-アリルキシリトール
加熱マントル、撹拌機、窒素入口、および凝縮器を備えた５Ｌの三首丸底フラスコに、１.８Ｌのエタノール、０.３Ｌの水、３００ｇ(２.００モル)のＤ-キシロース、２４２ｇ(２.０４モル)のスズ粉末(-３２５メッシュ)、および２４２ｇ(２.００モル)の臭化アリルを充填した。該混合物を撹拌し、ゆっくりと還流まで加熱した。６０℃にてかなりの発熱およびガス発生が観察された。該灰色懸濁物を還流下３日間撹拌した。この間に該反応混合物は、オレンジ／茶色に変化した。熱を除去し、該混合物を室温に冷却した。該反応物を、５ＭのＮａＯＨ水溶液(約４００ｍｌ)を添加することによりｐＨ＝７に中和した。該懸濁物をろ過して固体を除き、そして該黄色溶液を活性炭による複数回処理によって脱色した。該活性炭をろ過により除去し、そして該溶媒をロータリーエバポレーションにより除去して白色シロップを単離した。典型的な収率は、３２０ｇであった。
1H NMR(300 MHz, D_2O, ppm): 2.33-2.39 (m, 2H), 3.55-3.89 (m, 6H), 5.14-5.23 (m, 2H), 5.89 (m, 1H).
該シロップをさらなる精製を行わずに使用した。
【００４９】
〔実施例１０〕
ビス-１,３：２,４-(５',６',７',８'-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドベンジリデン)１-アリルキシリトール
撹拌機および窒素入口を備えた２Ｌの反応ケトルに、１４４ｇ(０.７５モル)の１-アリ

ルキシリトールシロップ(実施例９の生成物)、３００ｍＬの水、および１００ｍＬの濃(１２Ｎ)ＨＣｌを充填した。該混合物を１-アリルキシリトールが完全に溶解するまで攪拌した。メタノール(４００ｍＬ)中の２４０ｇ(１.５０モル)の５',６',７',８'-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドを該反応容器に添加した。該溶液を２日間攪拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして１ＭのＮａＯＨ水溶液(２５０ｍｌ)で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝８に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を０.５Ｌのシクロヘキサン中で攪拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、そして２×２５０ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該単離した白色粉末を真空オーブン中で乾燥し、４７.８ｇの生成物を得た。融点２１０～２１２℃。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は９９％であった。

1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 1.72 (m, 8H), 2.36-2.51 (t, 2H), 2.71 (m, 8H), 3.54-4.03 (m, 6H), 4.76-4.80 (t, 1H), 5.07-5.17 (q, 2H), 5.56-5.77 (d, 2H), 5.80-5.90 (m, 1H), 7.02-7.06 (m, 2H), 7.11-7.17 (m, 4H).

【００５０】

〔実施例１１および１２〕

種々のアリルＤＢＸを、上記実施例２に記載されたものと同様の手順を使用して合成した。実施例１０および１１の構造を表１に示す。全ての誘導体は、示した構造と一致するＮＭＲを有した。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は少なくとも９５％であった。

【００５１】

〔実施例１３〕

ビス-１,３：２,４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)１-プロピルキシリトール

５８ｇ(０.３モル)の１-アリルキシリトールシロップ(実施例８)を６０ｍｌの水中に溶解した。約０.６ｇの白金(活性炭上５重量％)を添加し、そして該混合物を、室温で６０ｐｓｉの水素圧によって水素化した。該反応を水素圧低下が観察されなくなるのをまって停止した。該固体をろ過した。該溶液の該アリル基は、完全にプロピル基に変化した(ＮＭＲに基づく)。１００ｇ(０.６モル)の３,４-ジメチルベンズアルデヒド、５００ｍｌのエタノール、および５０ｍＬの濃ＨＣｌ(１２Ｎ)を該糖溶液中に添加した。該透明溶液を室温で終夜攪拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして１ＭのＮａＯＨ水溶液(１００ｍｌ)で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝７に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を５００ｍＬのシクロヘキサン中で攪拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、および２×２５０ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該単離した白色粉末をメタノールで洗浄し、真空オーブン中で乾燥して２１ｇの生成物を得た。融点２５５～２５７℃。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は９８％超であった。

1H NMR(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 0.89-0.93 (t, 3H), 1.30-1.50 (m, 2H), 1.50-1.70 (m, 2H), 2.22 (12H), 3.50-4.05 (m, 6H), 4.78 (1H), 5.56-5.59 (d, 2H), 7.14-7.21 (m, 6H).

【００５２】

〔実施例１４〕

ビス-１,３：２,４-(３'-メチル-４'-フルオロ-ベンジリデン)１-プロピルソルビトール

約８５ｇ(０.３８モル)の１-アリルソルビトールシロップ(実施例１の生成物)を８５ｍｌの水中に溶解した。０.８ｇの白金(活性炭上５重量％)を添加し、そして該混合物を、室温で６０ｐｓｉの水素圧によって水素化した。該反応を水素圧低下が観察されなくなるのをまって停止した。該固体をろ過した。該溶液の該アリル基は、完全にプロピル基に変化した(ＮＭＲに基づく)。

７５ｇ(０.５４モル)の３-メチル-４-フルオロベンズアルデヒド、５００ｍｌのエタノール、および５６ｍＬの濃ＨＣｌ(１２Ｎ)を、該糖溶液中に添加した。該透明溶液を室温

で終夜攪拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして１MのＮａＯＨ水溶液(１００ｍｌ)で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝７に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を５００ｍＬのシクロヘキサン中で攪拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、および２×２５０ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該単離した白色粉末をメタノールで洗浄し、真空オーブン中で乾燥して２１ｇの生成物を得た。融点２５３℃。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は９８％超であった。

1H NMR(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 0.91-0.95 (t, 3H), 1.40-1.48 (m, 2H), 1.54-1.67 (m, 2H), 2.13-2.25 (6H), 3.42-4.05 (m, 7H), 4.40 (t,1H), 4.82-4.84 (d, 1H), 5.60-5.62 (d, 2H), 7.11-7.16 (m, 2H), 7.30-7.37 (m, 4H).

【００５３】

〔実施例１５〕

ビス-１,３：２,４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)１'-メチル-２'-プロペニルソルビトール

加熱マントル、攪拌機、窒素入口、および凝縮器を備えた２Ｌの三首丸底フラスコに、６００ｍＬのエタノール、１００ｍＬの水、１２６ｇ(０.７０モル)のＤ-グルコース、８４ｇ(０.７モル)のスズ粉末(-１００メッシュ)、および１３１ｇ(０.９７モル)の臭化クロチルを充填した。該混合物を攪拌し、ゆっくりと還流まで加熱した。６０℃にてかなりの発熱およびガス発生が観察された。該灰色懸濁物を還流下終夜攪拌した。この間に該反応混合物は、淡黄色に変化した。熱を除去し、該混合物を室温に冷却した。該反応物をろ過し、そして該溶液を１８８ｇ(１.４モル)の３,４-ジメチルベンズアルデヒドと共に終夜攪拌した。この間にかなりの量の沈澱が形成された。黄色固体をろ過により単離し、メタノールで洗浄して白色粉末を得た。融点２３３～２３５℃。ＧＣ-ＭＳおよびＮＭＲは、１-メチル-２-プロペニルの２つのジアステレオマー(２：１)の混合物として、所望の化合物を示した。

【００５４】

〔実施例１６〕

ビス-１,３,２,４-ジベンジリデン２',３'-ジブロモプロピルソルビトール／
ビス-１,３,２,４-ジベンジリデン２'-ブロモ-３'-ヒドロキシプロピルソルビトール

メタノール(１１０ｇ)中の９０ｇのアリルソルビトールシロップ(実施例１)の水性溶液を、淡黄色溶液になるまで臭素によって滴定した。少量の$NaHSO_3$を添加して無色溶液を得た。１.９ｇのｐ-トルエンスルホン酸一水和物を添加した。該透明溶液を終夜攪拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして１MのＮａＯＨ水溶液で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝７に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を５０ｍＬのシクロヘキサン中で攪拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、および２×２５ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該生成物を真空オーブン中で乾燥して７.３ｇの白色粉末を得た。融点１８８～１９０℃。ＧＣ-ＭＳおよびＮＭＲは、ビス-１,３：２,４-ジベンジリデン２',３'-ジブロモプロピルソルビトール(９０％)とビス-１,３：２,４-ジベンジリデン２'-ブロモ-３'-ヒドロキシプロピルソルビトール(１０％)の混合物を示した。

【００５５】

〔実施例１７〕

非対称ベンジリデン／２,４-ジメチルベンジリデン１-アリルソルビトール

攪拌機および窒素入口を備えた２Ｌの反応ケトルに、メタノール溶液(２８０ｍｌ)中の１１１ｇ(０.５０モル)の１-アリルソルビトールシロップ(実施例１の生成物)を充填した。９.５ｇのｐＴＳＡ、５３ｇ(０.５モル)のベンズアルデヒドおよび６７ｇ(０.５０モル)の２,４-ジメチルベンズアルデヒドを反応容器に添加した。該透明溶液を４８時間攪拌した。この間にかなりの量の白色沈澱が形成された。該粉末をろ過により単離し、そして

１MのＮａＯＨ水溶液(２５０ｍｌ)で洗浄した。該粉末を水中に懸濁させ、さらに少量のＮａＯＨでｐＨ＝７に中和した。該懸濁物を沸騰するまで加熱し、次いでろ過した。該白色粉末を７×５００ｍｌの沸騰水で洗浄した。該洗浄した粉末を終夜乾燥した。次いで、該粉末を５００ｍＬのシクロヘキサン中で攪拌し、沸騰するまで加熱し、ろ過し、および２×２５０ｍｌの沸騰シクロヘキサンで洗浄した。該単離した白色粉末を真空オーブン中で乾燥して３８.４ｇの生成物を得た。融点２３４～２３６℃。材料の標準分析は、それが１,３-Ｏ-(ベンジリデン)：２,４-Ｏ-(２,４-ジメチルベンジリデン)１-アリルソルビトールおよび１,３-Ｏ-(２,４-ジメチルベンジリデン)：２,４-Ｏ-ベンジリデン１-アリルソルビトール(８５%)、１,３：２,４-ビス(ベンジリデン)１-アリルソルビトール(５%)および１,３：２,４-ビス(２,４-ジメチルベンジリデン)１-アリルソルビトール(１０%)の混合物からなっていたことを示した。

【００５６】

〔実施例１８〕

トリ-１,３：２,４：５,６-ベンジリデン-１-アリルソルビトール

１１１ｇ(０.５０モル)の１-アリルソルビトールシロップ(実施例１の生成物)を１１１ｇの水中に溶解した。該溶液を５０ｇの氷と混合した。氷冷却槽を用いて、９０ｍＬの９３%硫酸をゆっくりと、該温度が２０℃未満になるように添加した。１０６ｇ(１.０モル)のベンズアルデヒドを添加した。暗桃色懸濁物が形成された。該反応物を室温にて終夜放置した。得られた黄色固体をろ過により収集し、１０%のＮａＯＨ溶液で中和した。該固体を沸騰水で洗浄し、次いで、冷メタノールで洗浄して白色固体を得た。融点２１６～２１８℃。２４：７６の比を有する２つのジアステレオマー(アリルソルビトール部分の炭素５および６上の酸素原子に結合したメタン炭素においてのみ異なる。該メタン炭素はＲまたはＳ構造のいずれかであり得る)をＧＣ-ＭＳによって検出した。

^{1}H NMR(500 MHz, DMSO-d_6, ppm): 2.43-2.45 (t, 2H), 3.95-4.52 (m, 7H), 5.10-5.20 (dd, 2H), 5.72 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.86-5.92 (m, 1H), 7.36-7.50 (m, 15H).

^{13}C NMR(125 MHz, DMSO-d_6, ppm): 34.2, 67.0, 69.6, 70.3, 73.3, 76.9, 77.6, 99.0, 99.1, 102.8, 109.3, 117.6, 126.0, 126.6, 128.0, 128.1, 128.2, 128.6, 128.7, 129.2, 134.0, 137.8, 138.2, 138.4.

【００５７】

〔実施例１９〕

ビス-１,３：２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトール／モノ２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトール

機械式攪拌モーター、ガラス栓、およびガス入口を備えた１Ｌの三首フラスコを、アルゴンを用いて１０分間パージした。この容器に対して、１-アリルソルビトール(３０.０７ｇ、１３４.１ｍｍｏｌ)(実施例１の生成物)の０.４Ｍのメタノール性溶液(３３５.２ｍＬ)および６０.００ｇ(２８１.６ｍｍｏｌ)の３-ブロモ-４-エチルベンズアルデヒドを添加した。反応体を１０分間攪拌後、４２ｍＬのＨＣｌ(１２Ｍ)を添加し、該反応を触媒した。ＨＣｌ添加後２分以内に沈澱の形成が起こり、そして該溶液はピンクがかった色になり始めた。反応３時間後、該ピンクがかった色は、大きく消散し、そしてピンクがかった白色固体の量は増加した。内容物を迅速に攪拌し、そして反応の進行を８～１２時間毎にＧＣ／ＭＳによって追跡した。４８時間後、その間にかなりの量の灰色がかった白色沈澱が形成された。該反応を５４.００ｇ(９６２.５ｍｍｏｌ)の水酸化カリウム[脱イオン水中に予め溶解]によって停止させ、これにより、該混合物に最終ｐＨ１２～１３を与えた。粗固体をブフナー漏斗真空ろ過によって単離し、そして８００ｍｌの沸騰脱イオン水で洗浄した。未反応糖を除去するため、該材料を終夜乾燥させ、微粉に挽き、および１０００ｍＬの脱イオン水中に懸濁させた。該スラリー状混合物を沸騰させ、そして３０分間攪拌した。該固体をブフナー漏斗ろ過を介して捕捉し、さらに沸騰脱イオン水(３×１０００ｍＬ)で洗浄した。残留アルデヒドを除去するために、沸騰メタノールを洗浄溶媒として利用して上記手順を繰り返した。終夜乾燥後、固体材料のＧＣ／ＭＳは、モノ：ジベン

ジリデンソルビトールの混合物[３６．８５g、４４．５％粗収率]を示した。この混合物を単離するために、粗白色固体を微粉に挽き、沸騰した５０：５０溶媒混合物(CH_3OH：脱イオン水)中で１時間攪拌し、ブフナー漏斗ろ過を介して熱ろ過し、および真空乾燥して２７．９９ｇの軟質白色粉末[ＤＢＳの単離した収率３３．８％]を得た。解析的試験は、この材料が(１９a)ビス-１,３,２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトール[以下参照]であることを示した。終夜放置した際、ゲル化した白色沈澱がＤＢＳの最終精製の間に利用した洗浄溶媒[５０：５０、CH_3OH：脱イオン水]中に観察された。この沈澱をブフナー漏斗真空ろ過を介して単離し、真空乾燥して７．４８ｇの白色固体[ＭＢＳ]を得た。解析的分析は、この材料が(１９ｂ)モノ２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトールであると明らかにした[以下参照]。

【００５８】

(１９ａ)分析結果は、ビス-１,３,２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトール[$C_{27}H_{32}O_6Br_2$]であると見出した：該単離した白色粉末を真空オーブン(＜10^{-1}ｍｍＨｇ)中、９０℃で１８時間乾燥して２７．９９ｇの軟質白色粉末(融点２６８．２～２６８．６℃)を得た[アルゴン下]。ＧＣ－ＭＳに基づく純度は＞９８．３％であった。

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 1.15 (dt, 6H, -CH_2CH_3); 2.42 (tdd, 2H, -アリル性メチレン); 2.70 (dq, 4H, -CH_2CH_3); 3.44 (b, m, 1H); 3.61 (b, dq, 1H); 3.74 (b, m, 1H); 3.84 (b, d, 2H); 4.10 (b, m, 2H); 4.43 (t, 1H, 2° -OH); 4.90 (d, 1H, 1° -OH); 5.14 (b, qm, 2H, -CH=CH_2); 5.63 (s, 1H, アセタール); 5.67 (s, 1H, アセタール) 5.88 (m, 1H, -CH=CH_2); 7.38 (b, m, 4H, 芳香族); 7.58 (b, s, 1H, 芳香族) 7.62 (b, d, 1H, 芳香族).

^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 14.25 (-CH_2CH_3); 28.50 (-CH_2CH_3); 34.29 (-アリル性); 62.60; 67.73; 68.86; 70.84; 77.03; 77.53; 97.83 (アセタール); 97.94 (アセタール); 117.49 (-CH=CH_2); 122.81; 122.88; 125.64; 125.78; 129.49; 129.62; 129.72; 129.89; 134.13 (-CH=CH_2); 138.33; 138.45; 142.91; 142.97.

【００５９】

(１９ｂ)分析結果は、モノ２,４-(３'-ブロモ-４'-エチルベンジリデン)-１-アリルソルビトール[$C_{18}H_{25}O_6Br$]であると見出した：該単離した白色粉末を、真空オーブン(＜10^{-1}ｍｍＨｇ)中７０℃にて１８時間乾燥させ、７．５８ｇの軟質白色粉末(融点１９９．８～２００．５℃)を得た[アルゴン下]。ＧＣ-ＭＳに基づく純度は＞９６％であった[＜４％のＤＢＳ含有]。

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 1.16 (t, 3H, -CH_2CH_3); 2.10 (m, 1H, -アリル性メチレン); 2.40 (b, m, 1H, -アリル性メチレン); 2.70 (q, 2H, -CH_2CH_3); 3.41 (m, 1H); 3.47 (b, d, 1H); 3.57 (b, m, 1H); 3.62 (b, d, 1H); 3.74 (b, dm, 2H); 3.88 (b, d, 1H); 4.34 (d, 1H, 1° -OH); 4.40 (t, 1H, 2° -OH); 4.70 (d, 1H, 1° -OH); 4.78 (d, 1H, 1° -OH); 5.03 (b, m, 2H, -CH=CH_2); 5.50 (s, 1H, アセタール); 5.91 (b, m, 1H, -CH=CH_2); 7.36 (b, m, 2H, 芳香族); 7.67 (b, d, 1H, 芳香族).

^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 14.26 (-CH_2CH_3); 28.49 (-CH_2CH_3); 37.89 (-アリル性); 60.51; 62.70; 67.15; 69.15; 79.54; 82.33; 98.84 (アセタール); 116.33 (-CH=CH_2); 122.88; 125.99; 129.42; 130.10; 135.92 (-CH=CH_2); 138.56; 142.87.

【００６０】

〔実施例２０〕

ビス-１,３：２,４-(４'-エチルベンジリデン)１-アリルソルビトール、１２-ヒドロキシステアリン酸、およびラウリル硫酸Ｎａの混合物

攪拌棒を有するきれいな２５０ｍｌの一首フラスコ中に、９．５０ｇのビス-１,３；２,４-(４'-エチルベンジリデン)１-アリルソルビトール(実施例２)、０．２５０ｇの１２-ヒドロキシステアリン酸、０．２５０ｇのラウリル硫酸Ｎａ、および６０ｇのメタノールを充填した。該混合物を攪拌しながら還流するまで１時間加熱した。該反応物を室温まで冷却させた。メタノールをロータリーエバポレーションさせ、次いで、真空オーブン中８０

℃で２時間乾燥し、白色固体として９．６２ｇの生成物を得た。融点２０３～２０４℃。

【００６１】

〔実施例２１〕

ビス-１，３：２，４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)１-メチルソルビトール

２，３，４，６-テトラ-Ｏ-ベンジル-Ｄ-グルコノ-１，５-ラクトン(２１ａ)

２７ｇの２，３，４，６-テトラ-Ｏ-ベンジル-Ｄ-グルコピラノース(５０ｍｍｏｌ)を１５３ｍＬのＤＭＳＯ中に溶解して透明溶液を形成した。１０２ｍＬの無水酢酸を滴下した。得られた透明溶液を室温にて終夜攪拌した。１７時間後、ＧＣ-ＭＳは、ラクトンが消失し、新規化合物が観察されたことを示した。黄色溶液を６００ｍＬの水中に注ぎ、および分液漏斗中に終夜置いた。沈澱した油を、シリカゲルカラムを通過させ、最初にシクロヘキサンで溶出し、次いで、アセトンを添加することによって、最終溶出液がシクロヘキサン：アセトン＝２：１になるまで極性を徐々に高めた。適切な部分を収集し、そしてエバポレーションして青白色シロップを得た(２５．２ｇ、収率：９４％)。

IR（ν cm^{-1}）2867，1752.

【００６２】

３，４，５，７-テトラ-Ｏ-ベンジル-１-デオキシ-Ｄ-グルコ-ヘプツロピラノース(２１ｂ)

１８ｇ(３３ｍｍｏｌ)の２１ａを、窒素下、２００ｍＬの無水ＴＨＦ中に溶解した。－７８℃に冷却した。４５ｍＬのＭｅＬｉ(１．６Ｍ、７２ｍｍｏｌ)をシリンジによって添加した。１時間後、－７８℃にて、該反応を、H_2O(２００ｍＬ)中の７ｇのNH_4Clの溶液によって停止させた。ＴＬＣは、出発材料は残らず、その一方、該生成物に対応する新規スポットが現れたことを示した。該混合物を３×１５０ｍＬの酢酸エチルで抽出し、食塩水によって洗浄し、Na_2SO_4で乾燥した。エバポレーション後、濃厚な淡黄色油を得た。これは９２～９３℃の融点を有する白色固体に変化した(１７．６ｇ、９５％収率)。

300 MHz ^1H NMR($CDCl_3$) δ：1.41 (s, 3H, CH_3); 2.58 (s, 1H, OH); 3.35-3.38 (d, 1H); 3.65-3.72 (m, 3H); 3.93-3.99 (m, 2H); 4.50-4.95 (m, 8H, 4-CH_2), 7.14-7.36 (m, 20H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ：26.59, 68.81, 71.55, 73.42, 74.85, 75.58, 75.68, 78.42, 83.18, 83.63, 97.36, 127.58, 127.65, 127.74, 127.82, 127.84, 127.91, 128.28, 128.32, 128.36, 128.41, 137.87, 138.21, 138.25, 138.64.

【００６３】

１，３，４，５-テトラキス-ベンジルオキシ-ヘプタン-２，６-ジオール(２１ｃ＋２１ｃ')

ＴＨＦ(６０ｍＬ)中の５．５４ｇ(１０ｍｍｏｌ)の２１ｂの透明溶液に、０．５ｇ(１２．５ｍｍｏｌ)の９５％$LiAlH_4$を添加した。該混合物を冷浴下４時間攪拌させた。ＴＬＣは、２つの非常に接近した新規スポットが現れると共に、全ての出発材料が消失したことを示した。該反応を２ＮのＨＣｌで注意深く停止させ、次いで、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機相を、水性$NaHCO_3$、次いで食塩水で洗浄し、そして硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒をエバポレーションした後、無色シロップ(５．５ｇ、９９％収率)を得た。1.048-1.069 ppm(ダブレット、２１ｃ)：1.170-1.191 ppm(ダブレット、２１ｃ')の比は、ＮＭＲに基づいて４５％：５５％であった。

【００６４】

ヘプタン-１，２，３，４，５，６-ヘキサノール(２１ｄ＋２１ｄ')

エタノール(１００ｍＬ)中の２．４ｇ(４．３ｍｍｏｌ)の２１ｃの溶液に、０．６ｇの５％Ｐｄ-Ｃを添加した。該混合物を初期水素圧６３ｐｓｉにて水素化した。６時間後、触媒をろ去し、そしてメタノール-水で洗浄した。組み合わせた溶液をエバポレーションして白色固体を得た(０．８０ｇ、収率：９５％)。

300 MHz ^1H NMR(D_2O) δ：1.186-1.237（２つのダブレット，3H), 3.537-3.988 (m, 7H).

【００６５】

ビス-１，３：２，４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)１-メチルソルビトール(２１)

酢酸(１００ｍＬ)中の４．６５ｇ(２４ｍｍｏｌ)の２１ｄ＋２１ｄ'の溶液に、４．７７ｇ(３６ｍｍｏｌ)の３,４-ジメチルベンズアルデヒドを添加した。該混合物を室温にて終夜攪拌させた。得られたゲルを$KOH-H_2O$によって中和した。該白色固体(４．２ｇ)をろ過によって収集し、そして沸騰水中に懸濁させた。該懸濁物を熱ろ過し、そして該固体を７×１００ｍｌの沸騰水で洗浄した。次いで、該固体を５０ｍＬの沸騰メタノール中に懸濁させ、そして再度ろ過した。２．３０ｇの乾燥白色固体を収率２５％で得た。
ＧＣ-ＭＳは、純度が９８．３％であったことを示した。
融点：２５９～２６１℃。
300 MHz ^1H NMR(DMSO-d_6) δ: 1.23-1.25 (ダブレット, 3H), 2.21-2.23 (m, 12 H), 3.40-4.80 (m, 9H), 5.55-5.59 (ダブレット, 2H), 7.10-7.22 (m, 6H).

【００６６】
〔実施例２２〕
種々のレベルの実施例２～２１のアセタール、共添加剤(０．０５重量％のIrganox 1010、０．１重量％のIrgafos 168、および０．０８重量％のステアリン酸カルシウム)およびバランスポリプロピレンホモポリマーまたはポリプロペンランダムコポリマー(エチレン含量３％)を含有する組成物を、機械式混合機中で乾燥混合し、単軸スクリュー押出機を通じて２４０℃で押し出し、そしてペレット化した。該ペレットを２２０℃にて射出成形することによって、プラークを製造した(１．２７ｍｍ厚)。

【００６７】
Ｔｃおよびヘーズを測定し、その結果を表２に示す。Millad 3988(登録商標)は、サウスカロライナ州スパータンバーグのミリケン・アンド・カンパニーの登録商標である。Millad 3988(登録商標)は、米国特許第5,049,605号に示され、記載されているように、ビス(３,４-ジメチルベンジリデンソルビトール)(「ＤＭＤＢＳ」)を用いる市販の清澄剤製品である。

【００６８】

【表３】

表２：種々の化合物についての％ヘーズ測定

ポリマー	実施例	濃度(ppm)	Tc(℃)	ヘーズ(%)
RCP PP	(コントロール)	___	101.2	44.3
RCP PP	Millad 3988®	2500	113.6	7.2
RCP PP	2	6000	115.1	4.9
RCP PP	3	3500	109.4	8.8
RCP PP	4	5000	113.1	10.5
RCP PP	5	5000	107.8	17.2
RCP PP	6	2000	105.2	23.3
RCP PP	8	5000	109.0	8.9
RCP PP	10	5000	109.6	11.3
RCP PP	11	5000	111.9	21.8
RCP PP	12	5000	110.8	19.9
RCP PP	13	5000	109.5	8.4
RCP PP	14	5000	111.5	5.6
RCP PP	15	5000	105.8	8.8
RCP PP	16	3000	107.0	18.9
RCP PP	19a	5000	113.1	6.5
RCP PP	19b	5000	110.6	17.3
RCP PP	20	5000	114.6	5.7
RCP PP	21	2500	109.2	23.6
PP	(コントロール)	____	116.6	58.1
PP	Millad 3988®	2500	124.0	11.7
PP	2	5000	125.2	7.5

【００６９】

本発明の幾つかの用途において、該造核剤組成物は、約０．００５～約３重量％の濃度にてポリマー樹脂に添加することができる。他の用途において、約０．０１重量％と約１重量％の間の濃度が用いられ得る。他の用途において、約０．０２５重量％と約０．５重量％の間の濃度の組成物が有用である。

樹脂中５０重量％までの造核剤の濃縮物も、成形前にさらなる樹脂と混合するために製造することができる。典型的に、樹脂中３３重量％以下の造核剤を含有する濃縮物が商業的に使用される。

該樹脂は、例えば、射出成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、延伸ブロー成形、圧縮成形、回転成形、異形押出成形、シート押出成形、熱成形、フィルム押出成形およびフィルム配向押出成形によって、完成品に加工される直前に二度押し出すことができる。

【００７０】

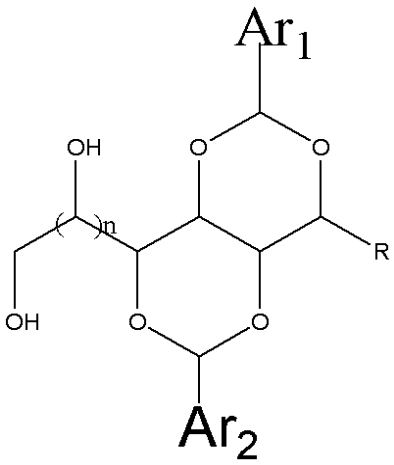
〔ゲル形成および試験〕

また、本発明の置換アルジトール誘導体を含んでなる固体ゲルを、認識された簡単な方法を通じて製造した。より詳細には、特定の有機溶媒を特定の濃度で添加剤と組合せ、そして徹底的に混合した。次いで、得られた混合物を、以下に示されるように、撹拌下、５分と１２０分の間の時間、約１７０°Ｆ(７７℃)と３００°Ｆ(１４９℃)の間の温度に加熱した。次いで、得られた溶液を型に注ぎ、ゲル棒を製造した。列挙した溶媒は、本発明の置換アルジトール誘導体とゲルを形成するのに利用し得る可能性のある種類を網羅することを意図せず、単にこのような目的に好適な溶媒として列挙している。以下の実施例では、実験的におよび手によって分析して、ゲルが実際に形成されたかどうか、および硬度特性並びに任意に形成されたゲルを決定した。結果を表３に示す。

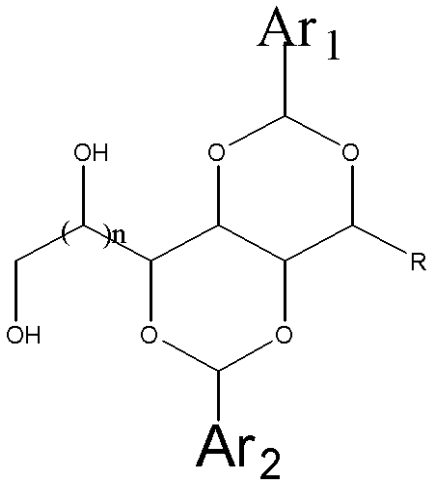
【００７１】
【表４】
表３：ゲル試料データ

試料番号	溶媒	添加剤（上記実施例番号）	濃ＤＢＳ（重量%）	ゲル形成（Ｙ/Ｎ）	ゲル特性（硬質/軟質）
１	１，２-プロパンジオール	２	１	Ｙ	硬質
２	１，３-プロパンジオール	２	１	Ｙ	硬質
３	２-クロロトルエン	２	１	Ｙ	軟質
４	トルエン	２	１	Ｙ	軟質
５	ベンゾニトリル	２	１	Ｙ	軟質
６	１，２-プロパンジオール	１３	１	Ｙ	硬質
７	２-クロロトルエン	１３	１	Ｙ	硬質
８	ベンゾニトリル	２	３	Ｙ	硬質
９	１，２-プロパンジオール	２	３	Ｙ	硬質
１０	１，３-プロパンジオール	２	３	Ｙ	硬質
１１	２-クロロトルエン	２	３	Ｙ	軟質
１２	１，２-プロパンジオール	１３	３	Ｙ	硬質
１３	２-クロロトルエン	１３	３	Ｙ	硬質
１４	１，２-プロパンジオール	１８	１	Ｙ	硬質
１５	１，３-プロパンジオール	１８	１	Ｙ	硬質

【００７２】
したがって、本発明の置換アルジトール誘導体は、標的溶媒ではなくそれらの濃度に応じて、溶媒に対する優れたゲル化能力を与える。
当業者は、本議論が例となる実施態様のみの説明であり、本発明の広範な局面を制限することを意図せず、該広範な局面は例示的な構成中に体現されることを理解する。本発明は、添付の請求の範囲中に例示される。
本発明の好適な実施態様には、以下のものが含まれる。
〔１〕　ポリオレフィン組成物と、構造：
〔化１〕



〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択され、およびＲは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、ハロゲン化アルキルおよびそれらの誘導体からなる群から選択される〕
を有する化合物を組み合わせることを部分的に含む、ポリオレフィン組成物の造核方法。
〔２〕　ｎは０である、上記〔１〕に記載の方法。
〔３〕　ｎは１である、上記〔１〕に記載の方法。
〔４〕　ｎは２である、上記〔１〕に記載の方法。
〔５〕　Ｒはアリルを含んでなる、上記〔２〕に記載の方法。
〔６〕　上記〔１〕に記載の化合物を含有するポリマー。
〔７〕　上記〔６〕に記載のポリマーから製造された物品。
〔８〕　上記ポリオレフィン組成物と、構造：
〔化２〕



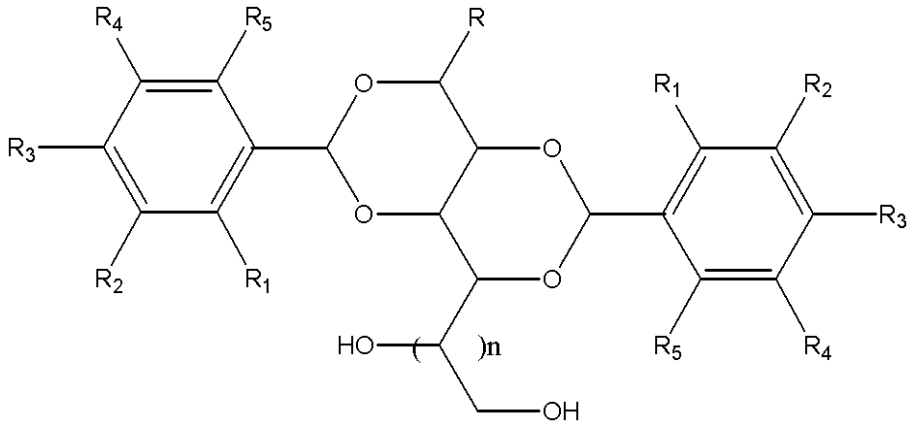
〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択され、およびＲは、-ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、-ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$、-ＣＨ(ＣＨ$_3$)ＣＨ＝ＣＨ$_2$、-ＣＨ$_2$ＣＨ-Ｘ-ＣＨ$_2$-Ｘ'、ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$-Ｘ''-ＣＨ$_2$-ＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$ＣＨ-Ｘ'''-ＣＨ$_2$ＯＨ、-ＣＨ-ＯＨ-ＣＨ-ＯＨ-ＣＨ$_2$-ＯＨからなる群から選択され、
ここでＸ、Ｘ'、Ｘ''、およびＸ'''は、独立して選択されたハライド基を含んでなる〕
を有する化合物を組み合わせることを部分的に含む、ポリオレフィン組成物の造核方法。
〔９〕　Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、ベンズアルデヒド、４-エチルベンズアルデヒド、４-イソブチルベンズアルデヒド、４-フルオロ-３-メチルベンズアルデヒド、５，６，７，８-テ

トラヒドロ-２-ナフトアルデヒド、３-メチルベンズアルデヒド、４-プロピルベンズアルデヒド、４-ブチルベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３-クロロベンズアルデヒド、３,４-ジメチルベンズアルデヒド、３,５-ジフルオロベンズアルデヒド、３-フルオロベンズアルデヒド、４-フルオロベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-フルオロベンズアルデヒド、３-メチル-４-メトキシベンズアルデヒド、２,４,５-トリメチルベンズアルデヒド、４-クロロ-３-フルオロベンズアルデヒド、４-メチルベンズアルデヒド、３-ブロモベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３,４-ジクロロベンズアルデヒド、４-フルオロ-３,５-ジメチルベンズアルデヒド、２,４-ジメチルベンズアルデヒド、４-ブロモベンズアルデヒド、３-エトキシベンズアルデヒド、４-アリルオキシベンズアルデヒド、３,５-ジメチルベンズアルデヒド、４-クロロベンズアルデヒド、３-メトキシベンズアルデヒド、４-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、２-ナフトアルデヒド、４-イソプロピルベンズアルデヒド、３,４-ジエトキシベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-エトキシベンズアルデヒド、ピペロナール、３,４-ジメトキシベンズアルデヒド、４-カルボキシベンズアルデヒド、３-ヘキシ-１-イニルベンズアルデヒド、および２-クロロベンズアルデヒドを含む置換ベンズアルデヒドの群から独立して選択され、

好適な本発明のジ-アセタールは、１,３：２,４-ビス(４-エチルベンジリデン)-１-アリル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(３'-メチル-４'-フルオロ-ベンジリデン)-１-プロピル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(５',６',７',８'-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドベンジリデン)-１-アリル-キシリトール、ビス-１,３,２-４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１''-メチル-２''-プロピル-ソルビトール、および１,３,２,４-ビス(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１-プロピル-キシリトールを含む、上記〔８〕に記載の方法。

〔１０〕　ポリオレフィンと、構造：

〔化３〕



〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ｒは非水素基であり、
R_1、R_2、R_3、R_4、およびR_5は、互いに独立して、水素、アルキル、アルキニル、アルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、およびフェニルからなる群から選択される〕
を有する化合物を組み合わせることを部分的に含む、ポリオレフィン組成物の造核方法。

〔１１〕　非水素基Ｒは、$-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH=CH_2$、$-CH(CH_3)CH=CH_2$、$-CH_2CH-X-CH_2-X'$、$CH_2CH-X''-CH_2-CH_3$、$-CH_2CH-X'''-CH_2OH$、および$-CH-OH-CH-OH-CH_2-OH$から選択され、
ここでX、X'、X''、およびX'''は、独立して選択されたハロゲン基を含んでなる、
上記〔１０〕に記載の方法。

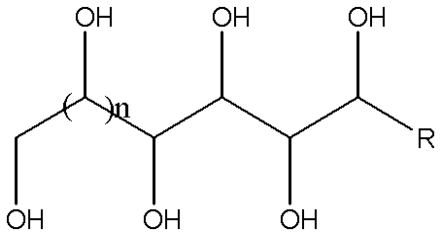
〔１２〕　Ｒは$-CH_2CH=CH_2$を含んでなる、上記〔１１〕に記載の方法。

〔１３〕　ｎは０である、上記〔１１〕に記載の方法。

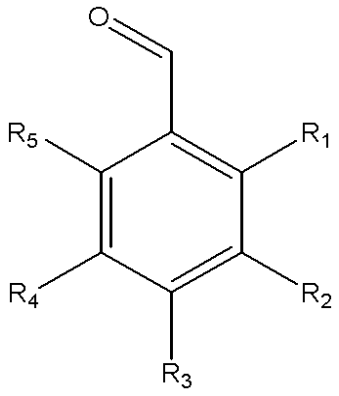
〔１４〕　ｎは１である、上記〔１１〕に記載の方法。

〔１５〕　上記ポリオレフィン組成物はポリプロピレンを含んでなる、上記〔１１〕に記

載の方法。
〔１６〕　Ｒは-ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$を含んでなる、上記〔１１〕に記載の方法。
〔１７〕　ｎは０である、上記〔１６〕に記載の方法。
〔１８〕　ｎは１である、上記〔１６〕に記載の方法。
〔１９〕　Ｒは-ＣＨ(ＣＨ$_3$)ＣＨ＝ＣＨ$_2$を含んでなる、上記〔１１〕に記載の方法。
〔２０〕　ｎは１である、上記〔１９〕に記載の方法。
〔２１〕　Ｒは-ＣＨ$_2$ＣＨＢｒＣＨ$_2$Ｂｒを含んでなる、上記〔１１〕に記載の方法。
〔２２〕　ｎは１である、上記〔２１〕に記載の方法。
〔２３〕　Ｒは-ＣＨ$_2$ＣＨＢｒＣＨ$_2$ＯＨを含んでなる、上記〔１１〕に記載の方法。
〔２４〕　ｎは１である、上記〔２３〕に記載の方法。
〔２５〕　Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_4$、およびＲ$_5$は水素を含んでなり、および
Ｒ$_3$はアルキルを含んでなる、
上記〔１６〕に記載の方法。
〔２６〕　上記アルキルは-Ｃ$_2$Ｈ$_5$を含んでなる、上記〔２５〕に記載の方法。
〔２７〕　式中、
Ｒ$_1$は水素を含んでなり、
Ｒ$_2$は-ＣＨ$_3$を含んでなり、
Ｒ$_3$は-Ｆを含んでなり、
Ｒ$_4$およびＲ$_5$は、各々水素を含んでなる、
上記〔１６〕に記載の方法。
〔２８〕　脂肪族ポリオレフィンおよび少なくとも１つの脂肪族オレフィンと１以上のエチレン性不飽和コモノマーから製造されたコポリマーから選択される少なくとも１つのポリマーを含んでなる、ポリオレフィンプラスチック組成物の造核方法であって、
上記ポリオレフィンプラスチック組成物に対して、
(ａ)少なくとも１つの、
〔化４〕

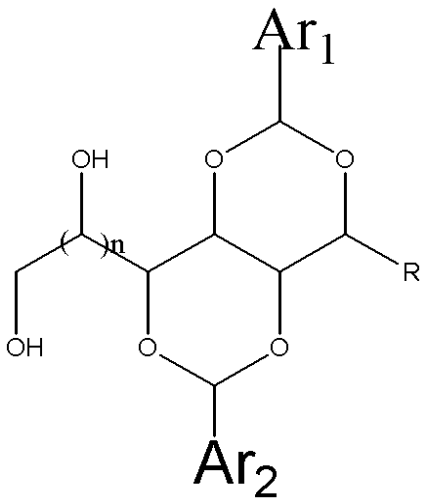


〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、およびハロゲン化アルキルから独立して選択される〕
で示される置換アルジトール化合物のモノ、ジ-、またはトリ-アセタールと、
(ｂ)上記置換アルジトールと組み合わせて、１モルの置換アルジトール当たり少なくとも１モルの、
〔化５〕

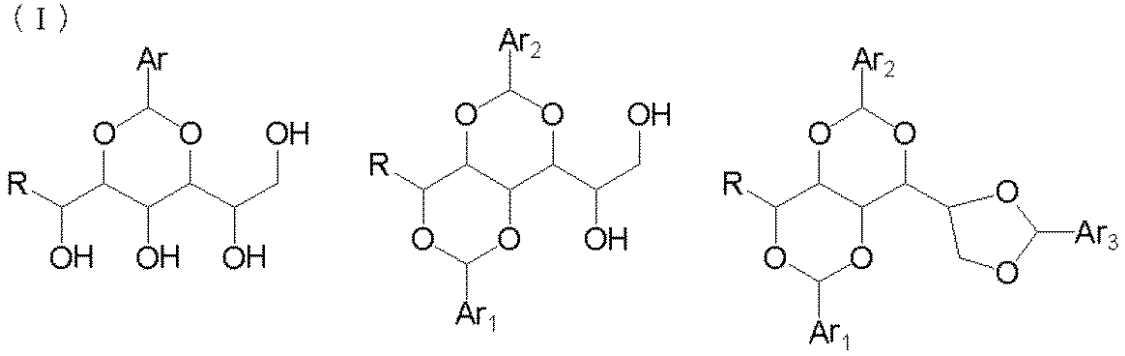


〔式中、
R_1、R_2、R_3、R_4、およびR_5は、互いに独立して、水素、アルキル、フルオロ炭素、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、環式基、およびフェニルからなる群から選択される〕
で示される置換または非置換ベンズアルデヒドを提供することにより形成される化合物を付与することをさらに含む、方法。
〔２９〕　上記ベンズアルデヒドは、ベンズアルデヒド、４-エチルベンズアルデヒド、４-イソブチルベンズアルデヒド、４-フルオロ-３-メチルベンズアルデヒド、５,６,７,８-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒド、３-メチルベンズアルデヒド、４-プロピルベンズアルデヒド、４-ブチルベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３-クロロベンズアルデヒド、３,４-ジメチルベンズアルデヒド、３,５-ジフルオロベンズアルデヒド、３-フルオロベンズアルデヒド、４-フルオロベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-フルオロベンズアルデヒド、３-メチル-４-メトキシベンズアルデヒド、２,４,５-トリメチルベンズアルデヒド、４-クロロ-３-フルオロベンズアルデヒド、４-メチルベンズアルデヒド、３-ブロモベンズアルデヒド、４-メトキシベンズアルデヒド、３,４-ジクロロベンズアルデヒド、４-フルオロ-３,５-ジメチルベンズアルデヒド、２,４-ジメチルベンズアルデヒド、４-ブロモベンズアルデヒド、３-エトキシベンズアルデヒド、４-アリルオキシベンズアルデヒド、３,５-ジメチルベンズアルデヒド、４-クロロベンズアルデヒド、３-メトキシベンズアルデヒド、４-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、２-ナフトアルデヒド、４-イソプロピルベンズアルデヒド、３,４-ジエトキシベンズアルデヒド、３-ブロモ-４-エトキシベンズアルデヒド、ピペロナール、３,４-ジメトキシベンズアルデヒド、４-カルボキシベンズアルデヒド、３-ヘキシ-１-イニルベンズアルデヒド、および２-クロロベンズアルデヒドを含むベンズアルデヒドの群から独立して選択され、
好適な本発明のジ-アセタールは、１,３：２,４-ビス(４-エチルベンジリデン)-１-アリル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(３'-メチル-４'-フルオロ-ベンジリデン)-１-プロピル-ソルビトール、１,３,２,４-ビス(５',６',７',８'-テトラヒドロ-２-ナフトアルデヒドベンジリデン)-１-アリル-キシリトール、ビス-１,３,２-４-(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１''-メチル-２''-プロピル-ソルビトール、および１,３,２,４-ビス(３',４'-ジメチルベンジリデン)-１-プロピル-キシリトールを含む、上記〔２８〕に記載の方法。
〔３０〕　Ｒはアルケニルである、上記〔２８〕に記載の方法。
〔３１〕　上記アルケニルはアリル基である、上記〔３０〕に記載の方法。
〔３２〕　(ａ)多価アルコールとアルケニル基を反応させて第一化合物を形成する工程と、
(ｂ)上記第一化合物と芳香族アルデヒドを縮合反応で反応させてアセタール系造核剤を形成する工程
を含む、アセタール系造核剤の製造方法。
〔３３〕　(ｃ)上記アセタール系造核剤と共添加剤を組み合わせる工程をさらに含む、上記〔３２〕に記載の方法。

〔３４〕　上記アルケニル基はアリルを含んでなる、上記〔３２〕に記載の方法。
〔３５〕　ポリオレフィンを部分的に含んでなり、
(ａ)多価アルコールとアルケニル基を反応させて第一化合物を形成する工程と、
(ｂ)上記第一化合物と芳香族アルデヒドを縮合反応で反応させてアセタール化合物を形成する工程
を含む方法により形成されたアセタール化合物をさらに含んでなる成形品の製造方法。
〔３６〕　造核化合物を含んでなるポリオレフィン成形品の製造方法であって、該物品を、ポリオレフィン樹脂と、
〔化６〕



〔式中、
ｎは、０、１または２であり、
Ar_1およびAr_2は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択され、およびＲは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、およびハロゲン化アルキルからなる群から選択される〕
を含んでなる造核化合物を組み合わせてまたは混合して、混合ポリオレフィン材料を形成することによって製造する、方法。
〔３７〕　上記〔３６〕に記載の造核化合物を含有するポリオレフィン物品。
〔３８〕　ポリプロピレンを含んでなる、上記〔３７〕に記載のポリオレフィン物品。
〔３９〕　ポリオレフィンと、以下の(Ｉ)：
〔化７〕
(Ｉ)



〔式中、
Ａｒ、Ar_1およびAr_2は、置換または非置換アリール含有基から独立して選択され、および
Ｒは、アルケニル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、ハロゲン化アルキルおよびそれらの誘導体からなる群から選択される〕
で示される構造の群から選択される構造を有する化合物を組み合わせることにより製造される造核剤を含有するポリオレフィン組成物。

〔４０〕　上記方法は、上記ポリオレフィン組成物と共添加剤を組み合わせることをさらに含む、上記〔３９〕に記載の組成物。
〔４１〕　上記共添加剤はラウリル硫酸Ｎａを含んでなる、上記〔４０〕に記載の組成物。
〔４２〕　上記共添加剤はアミノ酸のアルカリ塩を含んでなる、上記〔４０〕に記載の組成物。
〔４３〕　上記共添加剤は脂肪族アルコールを含んでなる、上記〔４０〕に記載の組成物。
〔４４〕　上記共添加剤は酸含有化合物を含んでなる、上記〔４０〕に記載の組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 シェ・チュンピン
アメリカ合衆国２９３１６サウス・カロライナ州ボイリング・スプリングズ、チッペンデイル・レイン４９４番
(72)発明者 リ・ジャン
アメリカ合衆国２９３０３サウス・カロライナ州スパータンバーグ、ハンターズ・ポイント・ドライブ２２１番
(72)発明者 リー・アール・リース
アメリカ合衆国２９３０２サウス・カロライナ州スパータンバーグ、オールド・アイアン・ワークス・ロード４２５番
(72)発明者 ジェイソン・エイ・スミス
アメリカ合衆国２９６８０サウス・カロライナ州シンプソンビル、リッジ・グレン１２４番
(72)発明者 ジョン・ディ・オー・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 シェーン・エム・ウェイブライト
アメリカ合衆国２９３１６サウス・カロライナ州ボイリング・スプリングズ、シルバーベル・ドライブ２２４番
(72)発明者 ブライアン・エム・バークハート
アメリカ合衆国２９６１５サウス・カロライナ州グリーンビル、ブレイロック・コート４番
(72)発明者 ウォルター・エイ・スクリベンズ
アメリカ合衆国２９３６９サウス・カロライナ州ムーア、モーニングレイク・ドライブ１４７番

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特開平１１－２３６３８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１１７４３５（ＪＰ，Ａ）
Carbohydrate Research, １９６８年, Vol.6, pp.138-142
Carbohydrate Research, １９６８年, Vol.2, pp.421-425
Organic Magnetic Resonance, １９８１年, Vol.15, pp.139-142
Journal of the American Chemical Society, １９４２年, Vol.64, pp.1493-1497
Journal of Biological Chemistry, １９１７年, Vol.30, pp.61-72

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07D493/00-497/22
C08K 3/00- 13/08
C08L 1/00-101/14
CAplus/REGISTRY(STN)