РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 348 637** (13) **C2**

(51) МПК
C07D 493/04 (2006.01)
C08K 5/1575 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006141650/04, 05.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
26.04.2004 US 10/831,920
16.07.2004 US 10/893,633

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2008**

(45) Опубликовано: **10.03.2009 Бюл. № 7**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 597043 A, 26.10.1999. US 5049605 A, 17.09.1991. US 4314039 A, 02.02.1982. RU 2203898 C2, 20.10.2000.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу:
27.11.2006

(86) Заявка PCT:
US 2005/011686 (05.04.2005)

(87) Публикация PCT:
WO 2005/111134 (24.11.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
СЕ Чуньпин (US),
ЛИ Цзянь (US),
РАЙТ Ли Р. (US),
СМИТ Джейсон А. (US),
АНДЕРСОН Джон Д.О. (US),
УЭЙБРАЙТ Шон М. (US),
БЕРКХАРТ Брайан М. (US),
СКРАЙВЕНС Уолтер А. (US)

(73) Патентообладатель(и):
МИЛЛИКЕН ЭНД КОМПАНИ (US)

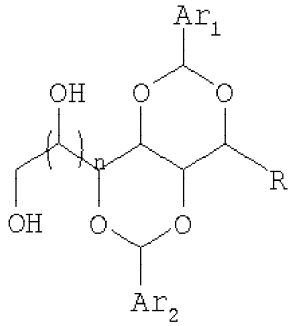
RU 2348637 C2

RU 2348637 C2

(54) СПОСОБ НУКЛЕАЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ АЦЕТАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к способу нуклеации полиолефиновой композиции путем смешения этой композиции с соединением, имеющим структуру формулы:



где: n равно 0, 1 или 2; Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из группы, состоящей из незамещенных арильных групп и арильных групп, замещенных заместителями, выбранными из группы, состоящей из алкильных групп, алкенильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп и галогенов; и R выбран из группы, состоящей из алкенильных групп, алкильных групп, алкоксигрупп, гидроксиалкильных групп и алкилгалогенидных групп. Изобретение также включает само это соединение, его способ получения и сформованное или литое полиолефиновое изделие, включающее это соединение. 7 н. и 13 з.п. ф-лы, 3 табл.

RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 348 637** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07D 493/04 (2006.01)
C08K 5/1575 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006141650/04, 05.04.2005**

(24) Effective date for property rights: **05.04.2005**

(30) Priority:
26.04.2004 US 10/831,920
16.07.2004 US 10/893,633

(43) Application published: **10.06.2008**

(45) Date of publication: **10.03.2009 Bull. 7**

(85) Commencement of national phase: **27.11.2006**

(86) PCT application:
US 2005/011686 (05.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/111134 (24.11.2005)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
SE Chun'pin (US),
LI Tszjan' (US),
RAJT Li R. (US),
SMIT Dzhejson A. (US),
ANDERSON Dzhon D.O. (US),
UEhJBRAJT Shon M. (US),
BERKKhART Brajan M. (US),
SKRAJVENS Uolter A. (US)

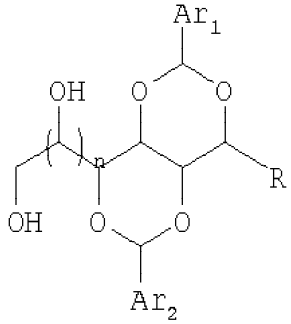
(73) Proprietor(s):
MILLIKEN EhND KOMPANI (US)

(54) METHOD OF POLYOLEFIN COMPOSITION NUCLEATION BY ACETAL COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns method of polyolefin composition nucleation by mixing the composition with compound of the structural formula:



, where: n is 0, 1 or 2; Ar_1 and Ar_2 are independently selected out of group including non-substituted aryl groups and aryl groups substituted by substitutes selected out of group including alkyl groups, alkenyl groups, alkinyl groups, alkoxy groups, carboxy groups and halogens; and R is selected out of group including alkenyl groups, alkyl groups, alkoxy groups, hydroxyalkyl groups and alkylhalide groups. Also invention claims the compound itself, method of its obtaining and moulded or cast polyolefin article including this compound.

EFFECT: efficient method of polyolefin composition nucleation.

19 cl, 3 tbl, 22 ex

RU 2348637 C2

RU 2348637 C2

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка является частичным продолжением заявки, озаглавленной "Ацетальные композиции", поданной 26 апреля 2004 под регистрационным номером 10/831920.

Предшествующий уровень техники

Производные ацеталей многоатомных спиртов могут быть использованы в различных целях, включая, например, применение в качестве агентов нуклеации для полимерных смол, а также в качестве гелеобразующих агентов и загустителей для органических жидкостей. Известно, что в этих целях могут быть использованы соединения типа дибензилиденсорбита (DBS).

Применение агентов нуклеации для снижения мутности изделий, изготовленных из кристаллических полиолефиновых смол, известно специалистам. Типичные ацетали сорбита и ксилита, которые были использованы в качестве осветляющих агентов, описаны в нескольких патентах, включая, например, патент США № 4016118, Hamada et al.(дибензилиденсорбиты); патент США № 4314039, Kawai et al. (ди(алкилбензилиден)сорбиты)); патент США № 4371645, Mahaffey, Jr. (диацетали сорбита, имеющие по меньшей мере один атом хлора или брома в качестве заместителя); патент США № 4954291, Kobayashi et al. (распределение диацеталей сорбита и ксилита, изготовленных из смеси диметил- или триметилзамещенного бензальдегида и незамещенного бензальдегида). В другой работе, а именно, в патенте США № 5049605, Reckers et al., описаны бис(3,4-диалкилбензилиден)сорбиты, содержащие заместители, образующие карбоциклическое кольцо.

Замещение различных групп в положении(ях) бензильного кольца DBS-соединений может существенно повлиять на пригодность таких соединений в качестве агентов нуклеации или осветляющих агентов. Значительное число предшествующих работ было направлено на модификацию замещения заместителя(ей) бензилиденового кольца. Однако в настоящее время предпринимаются попытки получить другие соединения, которые также снижали бы мутность (и соответственно повышали бы прозрачность) полимера при их использовании в качестве пластических добавок в полимерные композиции.

Результат химических преобразований часто является непредсказуемым. Изменения любой части или замещенной группы в соединениях конкретного типа могут значительно повлиять на технологические свойства и эффективность данного соединения. Настоящее изобретение относится к новым ценным композициям, которые не были известны до настоящего времени и которые могут быть с успехом использованы в качестве пластических добавок или в качестве гелеобразующих агентов, загустителей или агентов, применяемых для других целей.

Подробное описание изобретения

Ниже приводятся конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, описанные на одном или на нескольких примерах, представленных ниже. Каждый пример приводится в целях иллюстрации настоящего изобретения и не является его ограничением. Для каждого специалиста в данной области очевидно, что в настоящее изобретение могут быть внесены различные модификации и изменения, не выходящие за рамки существа или объема изобретения.

В настоящей заявке описана композиция из добавок для полиолефинов. В некоторых случаях, такая композиция из добавок для полиолефиновых полимеров способствует повышению прозрачности пластических полимерных композиций при ее добавлении к таким композициям. В некоторых случаях указанную композицию из добавок предпочтительно использовать в сочетании с полипропиленом, однако объем настоящего изобретения включает различные применения этой композиции в сочетании с другими полимерами.

Олефиновыми полимерами, которые могут быть подвергнуты нуклеации с использованием указанных композиций (и прозрачность которых может быть повышена способом согласно изобретению), являются полимеры и сополимеры алифатических

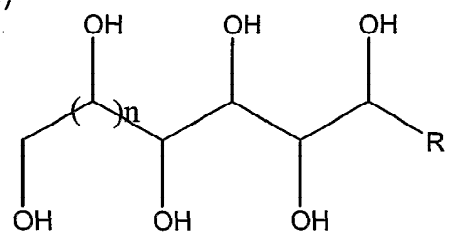
моноолефинов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода и имеющих молекулярную массу примерно от 10000 до 2000000, предпочтительно примерно от 30000 до 300000, таких как полиэтилен, включая линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен низкой плотности и полиэтилен высокой плотности, полипропилен, кристаллический сополимер этилена/пропилена (статистический или блоксополимер), поли(1-бутен) и полиметилпентен.

Примерами других термопластических полимерных смол, которые могут быть подвергнуты нуклеации с использованием рассматриваемых ацетальных соединений, являются полиэфиры, поли(этилентерефталат)(ПЭТ) и поли(бутилентерефталат) и полиамид, включая найлон 6 и найлон 6,6, поли(пропиленсульфид), синдиотактический полистирол и поликетоны, имеющие в своем остове карбонильные группы.

Указанная композиция может содержать полимер, выбранный из алифатических полиолефинов и сополимеров, содержащих по меньшей мере один алифатический олефин и один или несколько этиленненасыщенных сополимеров, и по меньшей мере один моно-, ди- или триацеталь замещенного альдита (такого как аллилсорбит, пропилсорбит, аллилксилит, пропилксилит и т.п.).

Моно-, ди- или триацеталь замещенного альдита может включать композицию, описанную ниже. Неограничивающим примером может служить замещенный альдит формулы (I), объединенный по меньшей мере с одним молем бензальдегида, выбранного из соединений формулы (II), указанной ниже:

(I)

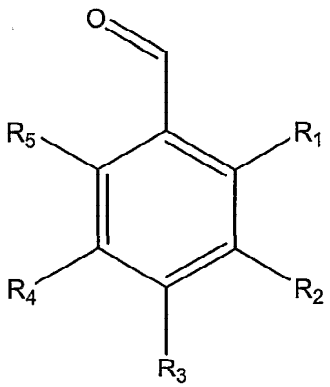


В формуле (I):

n равно 0, 1 или 2; и

R не является водородом и независимо выбран из группы, включающей алкенильные группы (такие как аллил), алкильные группы, алкоксигруппы, гидроксиалкильные группы, алкилгалогенидные группы.

(II)



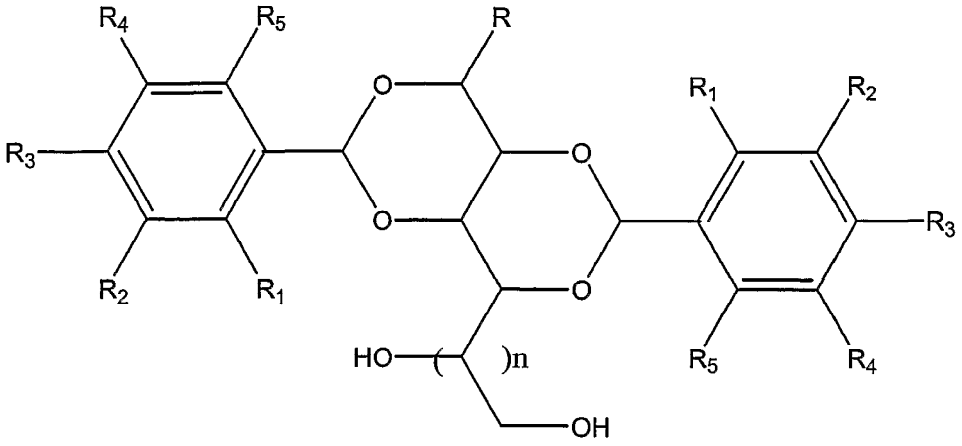
В формуле (II) R_1, R_2, R_3, R_4 и R_5 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, фторуглеродов, алкенила, алкильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп, галогенидов и фенила, либо, в некоторых вариантах осуществления изобретения, любые две смежные группы могут быть объединены с образованием циклической группы, где указанная циклическая группа может состоять из метилендиоксигруппы, циклопентильной группы, циклогексильной группы или других

аналогичных циклических групп.

В одном из конкретных вариантов осуществления изобретения ацетальное соединение может быть получено способом, включающим (a) реакцию многоатомного спирта с алкенильной молекулой с образованием первого соединения; и (b) реакцию конденсации указанного первого соединения с ароматическим альдегидом с образованием ацетального соединения. Однако настоящее изобретение может быть осуществлено и другими способами. Полученное таким образом ацетальное соединение может представлять собой моно-, ди- или триацеталь, но, как было обнаружено, во многих случаях особенно подходящим является диацеталь. В одном из конкретных вариантов осуществления изобретения, описанных ниже, ацетальное соединение может содержать аллил.

В некоторых случаях таким продуктом реакции или конечной композицией является диацеталь (и полученный таким образом продукт реакции альдита и бензальдегида имеет молярное отношение 1:2). Может быть получена композиция, имеющая структуру формулы (III), представленную ниже. Способом согласно изобретению могут быть также получены моноацеталь или триацеталь, однако ниже указана лишь одна конкретная диацетальная композиция:

(III)



В данной композиции n может быть равно 0, 1 или 2; и Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из замещенных или незамещенных арилсодержащих групп. Кроме того, R может быть выбран из группы, состоящей из алкенилов, алкилов, алкокси, гидроксиалкилов и алкилгалогенидов. R может содержать алкенил, однако было обнаружено, что в некоторых конкретных вариантах осуществления изобретения для группы R предпочтительным является аллил.

Следует отметить, что стереохимическая структура группы R не имеет определяющего значения и настоящее изобретение не ограничивается какой-либо конкретной стереохимической структурой группы R, так что все описанные здесь химические структуры включают любые изомеры, образование которых обусловлено стереохимией атома углерода, к которому присоединен R.

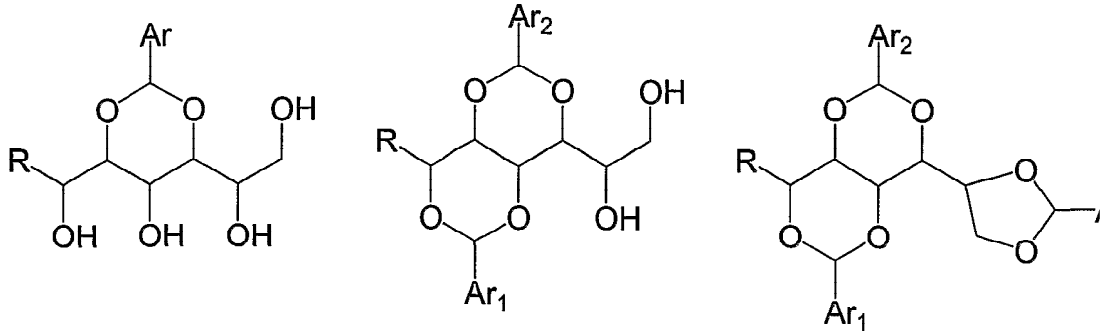
Что касается вышеописанной композиции, то в этой связи следует отметить, что хотя здесь представлен лишь 1,3:2,4-изомер (то есть изомер положения атомов углерода в цепи сорбита, которые образуют два ацеталя) и эта структура приводится лишь для удобства и в целях иллюстрации, однако настоящее изобретение не ограничивается только лишь изомерами типа 1,3:2,4 и может включать любые другие изомеры, например также изомеры типа 1,3:4,6 и 2,4:3,5.

Диацетали, триацетали и моноацетали согласно изобретению могут быть продуктами конденсации замещенных альдитов, таких как (но не ограничивающихся ими) аллилсорбит, пропилсорбит, 1-метил-2-пропенилсорбит, аллилксилит, пропилксилит и (замещенный) бензальдегид. Примерами подходящих (замещенных) бензальдегидов являются

бензальдегид, 4-этилбензальдегид,
4-изобутилбензальдегид, 4-фтор-3-метилбензальдегид,
5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтальдегидбензилиден,
3-метилбензальдегид, 4-пропилбензальдегид, 4-бутилбензальдегид,
4-метоксибензальдегид, 3-хлорбензальдегид,
3,4-диметилбензальдегид, 3,5-дифторбензальдегид,
3-фторбензальдегид, 4-фторбензальдегид,
3-бром-4-фторбензальдегид, 3-метил-4-метоксибензальдегид,
2,4,5-триметилбензальдегид, 4-хлор-3-фторбензальдегид,
4-метилбензальдегид, 3-бромбензальдегид, 4-метоксибензальдегид,
3,4-дихлорбензальдегид, 4-фтор-3,5-диметилбензальдегид,
2,4-диметилбензальдегид, 4-бромбензальдегид,
3-этоксибензальдегид, 4-аллилоксибензальдегид,
3,5-диметилбензальдегид, 4-хлорбензальдегид,
3-метоксибензальдегид, 4-(трифторметил)бензальдегид,
2-нафтальдегид, 4-изопропилбензальдегид,
3,4-диэтоксибензальдегид, 3-бром-4-этоксибензальдегид,
пиперонал, 3,4-диметоксибензальдегид, 4-карбоксибензальдегид,
3-гекс-1-инилбензальдегид и 2-хлорбензальдегид. Предпочтительными диацеталями согласно изобретению являются 1,3:2,4-бис(4-этилбензилиден)-1-аллилсорбит, 1,3,2,4-бис(3'-метил-4'-фторбензилиден)-1-пропилсорбит, 1,3,2,4-бис(5',6',7',8'-тетрагидро-2-нафтальдегидбензилиден)-1-аллилксилит, бис-1,3,2,4-(3',4'-диметилбензилиден)-1"-метил-2"-пропилсорбит, 1,3,2,4-бис(3',4'-диметилбензилиден)-1-пропилксилит.

Диацетали и моноацетали согласно изобретению могут быть получены по различным методикам, некоторые из которых известны специалистам. Обычно в таких методиках используется реакция одного моля замещенного альдита (такого как аллилсорбит, пропилсорбит, аллилксилит, пропилксилит и т.п.) с 2 молями альдегида (для диацеталей), с 1 молем альдегида (для моноацеталей) или с 3 молями альдегида (для триацеталей) в присутствии кислотного катализатора (неорганической кислоты, такой как хлористоводородная кислота, или органической кислоты, такой как п-толуолсульфоновая кислота (pTSA)). Кроме того, используется органический растворитель, смешиваемый с водой (такой как низший алкиловый спирт, N,N-диметилформамид или уксусная кислота) при комнатной температуре.

В соответствии с настоящим изобретением в данной структуре может присутствовать любое число групп DBS. Обычно на углеводородном остове присутствует одна, две или три DBS (то есть арилсодержащих) группы. Ниже приводится несколько примеров групп, которые могут быть использованы в способе нуклеации полиолефиновой композиции. То есть может быть использована одна или несколько групп:



где:

Ar, Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из замещенных или незамещенных арилсодержащих групп; и

R выбран из группы, состоящей из алкенилов, алкилов, алкокси, гидроксиалкилов, алкилгалогенидов и их производных.

Кроме того, указанная полиолефиновая композиция может быть объединена с со-добавками. Примеры со-добавок, которые могут быть использованы, представлены ниже в разделах (1)-(3). В приведенном ниже примере 21 представлен еще один пример со-добавок, которые могут быть использованы, а именно, лаурилсульфат натрия. Можно привести множество других примеров со-добавок, и со-добавки, указанные ниже, могут быть использованы по существу с любым агентом нуклеации структуры или с их композициями, описанными в настоящей заявке. Кроме того, из со-добавок, перечисленных ниже, могут быть использованы более чем одна со-добавка, и используемое количество или концентрация могут варьироваться в зависимости от целей применения.

(1) Со-добавки для ингибирования миграции запаха и привкуса: Соли щелочных металлов, образованные аминокислотами (по меньшей мере одной аминокислотой, выбранной из следующих аминокислот: глицина, L-аланина, L-фенилаланина, L-изолейцина, L-валина, L-лейцина, L-пролина, L-аргинина, L-аспарагиновой кислоты, L-цистина, L-глутаминовой кислоты, L-серина, L-гистидина, L-триптофана, L-лизина, L-треонина, L-метионина, DL-этионина, L-цистеина, L-тирозина, L-аспарагина, L-глутамина, L-норвалина и L-α-аминомасляной кислоты) и 0,1-100 частей по массе по меньшей мере одной жирной кислоты с 8-32 атомами углерода (октановой кислоты, каприновой кислоты, лауриловой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, 12-гидроксистеариновой кислоты, бегеновой кислоты, монтановой кислоты, олеиновой кислоты, линолевой кислоты, эреостеариновой кислоты, рицинолевой кислоты и эруковой кислоты).

(2) Со-добавки для ингибирования миграции запаха и привкуса и для понижения температуры плавления DBS: A: По меньшей мере насыщенный или ненасыщенный алифатический спирт с 6-32 атомами углерода (например, лауриловый спирт). B: по меньшей мере насыщенная или ненасыщенная алифатическая карбоновая кислота с 8-32 атомами углерода, имеющая в своей молекуле по меньшей мере одну гидроксигруппу (например, 12-гидроксистеариновая кислота), C: по меньшей мере группа одного типа, выбранная из следующих групп: литиевой соли, натриевой соли или калиевой соли насыщенной или ненасыщенной жирной кислоты с 8-32 атомами углерода, где указанные группы могут иметь в своей молекуле по меньшей мере одну гидроксильную группу, или D: соль сложного эфира серной кислоты по меньшей мере одного типа, выбранная из следующей группы: соли лаурилсерной кислоты, соли стеарилсерной кислоты, соли олеилсерной кислоты и соли полиоксиэтиленстеарилового эфира серной кислоты.

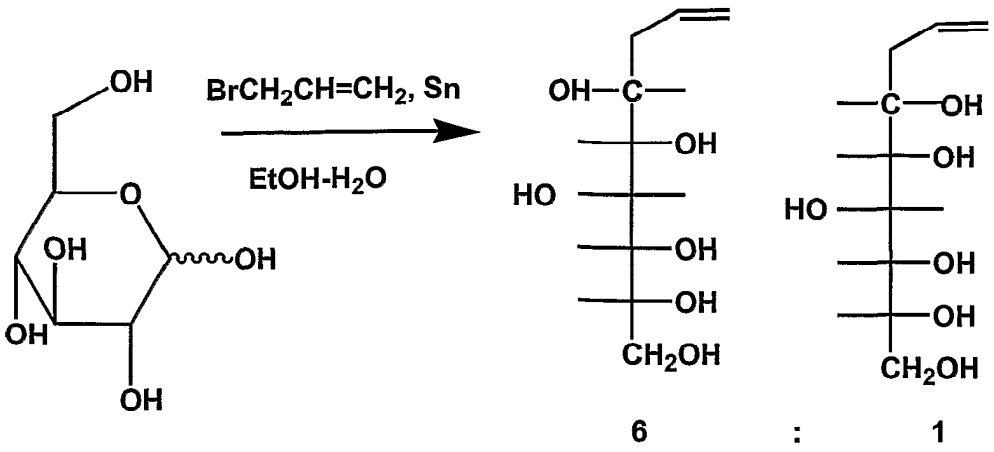
(3) Со-добавки, имеющие гранулированную или порошкообразную диацетальную композицию, где связывающий агент выбран из группы, состоящей из монокарбоновых кислот, поликарбоновых кислот, неполных солей поликарбоновых кислот, сложных эфиров фосфорной кислоты и по меньшей мере одного члена, выбранного из группы, состоящей из одноатомных алифатических C_1-C_{30} спиртов и многоатомных алифатических C_2-C_{30} спиртов; сложных эфиров фосфористой кислоты и по меньшей мере одного члена, выбранного из группы, состоящей из одноатомных алифатических C_1-C_{30} спиртов и многоатомных алифатических C_2-C_{30} спиртов; сложных эфиров фосфорной кислоты и по меньшей мере одного члена, выбранного из группы, состоящей из одноатомных ароматических C_6-C_{30} спиртов и многоатомных ароматических C_6-C_{30} спиртов; сложных эфиров фосфористой кислоты и по меньшей мере одного члена, выбранного из группы, состоящей из одноатомных ароматических C_6-C_{30} спиртов и многоатомных ароматических C_6-C_{30} спиртов; таурина, солей сложного эфира серной кислоты, солей сульфоновой кислоты, солей сложного эфира фосфорной кислоты и солей моно-, ди- и три(C_6-C_{30} жирная кислота)алюминия, где каждый из указанных компонентов в данной молекуле может содержать по меньшей мере одну связь или функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из эфирной связи, сложноэфирной связи, тиоэфирной связи, амидной связи, атома галогена, аминогруппы, гидроксильных групп, гетероциклической группы и карбонильной группы.

Методы синтеза диацеталей

Один из методов, который может быть использован для получения диацеталей согласно изобретению, описан в патенте США № 51106999, Gardlik et al., который включен в настоящее описание в виде ссылки.

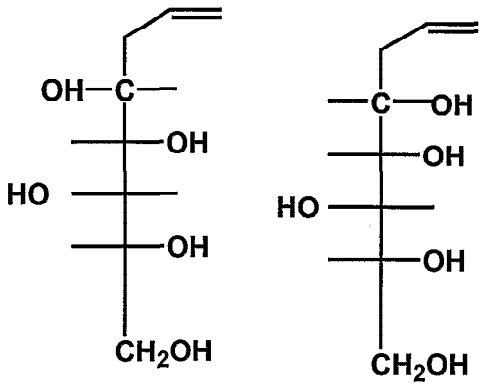
Методы получения и синтеза углеводов, имеющих цепи различной длины, описаны в работе Kim, Gordon, Schmid and Whitesides, *Tin and Indium Mediated Allylation in Aqueous Media: Application to Unprotected Carbohydrates,* J. Org. Chem., 5500-5507, 58(1993) и в работе Whiteside, *Journal of the American Chemical Society,* 113, 6674-6675 (1991). В работе Whiteside была предложена реакция глюкозы с аллилбромидом/оловом.

Одним из методов, который может быть использован при получении исходных соединений для синтеза композиций, необходимых для осуществления настоящего изобретения, описан ниже, в котором к углеводу может быть добавлена аллильная группа. Такая проиллюстрированная схема реакции приводится лишь в качестве примера, и подобные реакции могут быть проведены для углеводов, имеющих большее или меньшее число атомов углерода в своей цепи.



1,2,3-тридезокси-D-глицеро-D-идо-ноненит

1,2,3-тридезокси-D-глицеро-D-гуло-ноненит



1,2,3-тридезокси-D-идо-октенит

1,2,3-тридезокси-D-гуло-октенит

В соответствии с настоящим изобретением ацетальное соединение получают способом, включающим (a) реакцию углевода и алкенильной группы с получением первого соединения; и (b) реакцию конденсации указанного первого соединения с ароматическим альдегидом с образованием ацетального соединения. В некоторых случаях указанная алкенильная группа содержит аллил.

Во время исследований, которые привели к созданию одного из вариантов

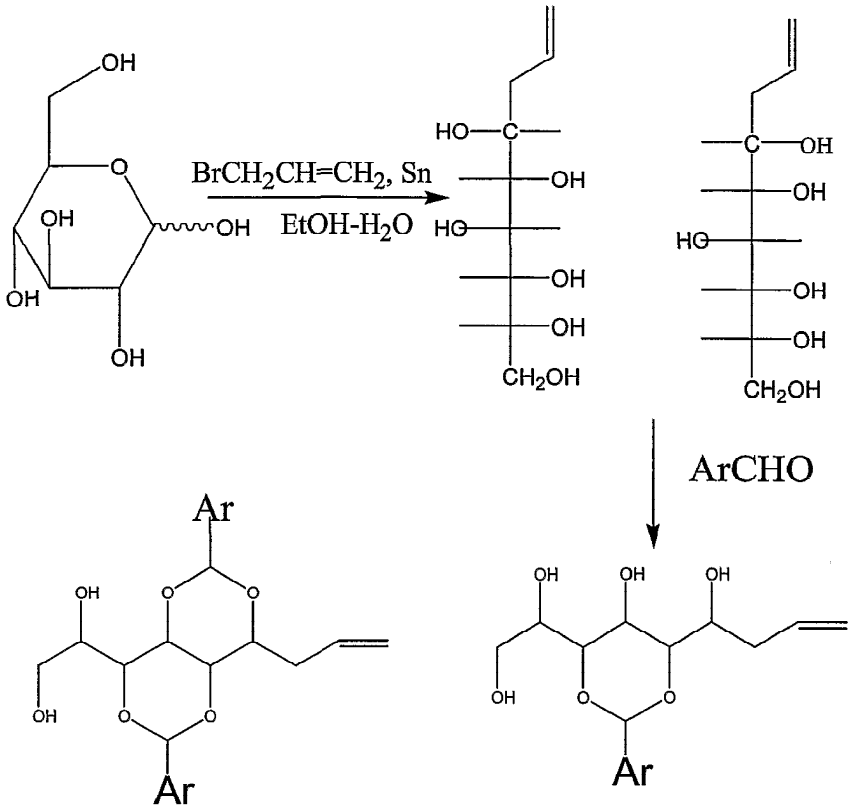
осуществления настоящего изобретения, было обнаружено, что описанная выше химическая реакция с аллилбромидом/оловом является одним из способов синтеза углеводородной цепи углевода, и эта реакция может быть проведена как одна из стадий в последовательности реакций, которые, как было неожиданно обнаружено, позволяют получить композиции, обладающие рядом преимуществ и ценных свойств. Указанный общий путь проведения реакции может быть использован в различных формах для синтеза углеводов при получении композиций согласно изобретению. В одном из вариантов осуществления настоящее изобретение относится к применению реакций синтеза углеводов в комбинации с другими реакциями образования ацеталей для получения композиций согласно изобретению.

Могут быть получены замещенные диацетали, триацетали и моноацетали сорбита. Эти структуры содержат смеси ацеталей любых коррелированных типов (таких как ди-, три- и/или моноацетали, родственные нужному ацеталю). Хотя удаление этих примесей не всегда должно быть осуществлено (особенно, если они присутствуют в очень низких соотношениях) перед введением указанного диацеталя, триацеталя или моноацеталя в целевой полиолефин, однако удаление указанных примесей может все же оказаться желательным, и такая очистка может способствовать увеличению прозрачности смолы, продуцируемой указанным способом.

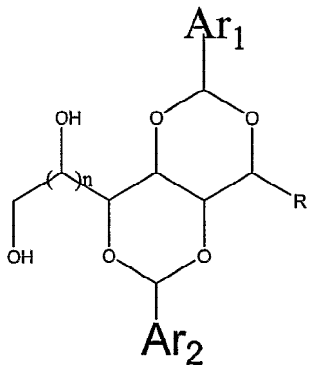
В одном из вариантов осуществления изобретения очистка диацеталя может быть осуществлена путем удаления любых присутствующих триацеталей их экстракцией с использованием относительно неполярного растворителя. В качестве одного неограничивающего примера удаления примесей может служить очистка продукта, в результате которой количество диацеталя в такой композиции из добавок составляет по меньшей мере 95 процентов, и даже до 98 процентов или более, в зависимости от целей применения.

Ниже проиллюстрирован способ более полного синтеза, который приводится здесь лишь в целях иллюстрации и не ограничивается указанными ниже соединениями или реакциями:

Схема(ы) синтеза



Общая структура синтезированной композиции на основе ацеталя



Для осуществления настоящего изобретения в качестве Ar_1 и Ar_2 могут быть использованы многие различные замещенные бензильные группы, как проиллюстрировано в нескольких типичных примерах, перечисленных в таблице 1, где указанные группы были синтезированы и протестированы, как описано в примерах, представленных ниже. Замещенные группы для Ar_1 и/или Ar_2 не ограничиваются только группами, представленными в таблице 1. Например, в таблице 1 приводятся различные композиции для различных замещенных групп Ar_1 и Ar_2, где n=0, и где n=1. Если n=0, то используется ксилитная группа. Если n=1, то используется сорбитная группа. Хотя соединения, в которых n=2, не приводятся в таблице 1, однако такие соединения также входят в объем и существо описанного здесь настоящего изобретения. Фактически, число заместителей в таких композициях не имеет ограничений, при условии, что они являются химически возможными. Однако было обнаружено, что некоторые замещенные группы в этом соединении способны усиливать его свойства.

В соответствии с настоящим изобретением R может быть выбран из соединений широкого ряда, включая, но не ограничиваясь ими, например:
$-CH_3$; $-CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH=CH_2$; $-CH(CH_3)CH=CH_2$; $-CH_2CH$-X-CH_2-X'; $-CH_2CH_2$-X"-CH_2-CH_3; $-CH_2CH$-X"'-CH_2OH; -CH-OH-CH-OH-CH_2-OH.

В вышеуказанных выбранных соединениях X, X', X" и X"', если они присутствуют, содержат независимо выбранные галогенидные группы.

Иногда особенно предпочтительными являются аллильные группы ($-CH_2CH=CH_2$), и некоторые такие группы были синтезированы и представлены наряду с другими группами в таблице 1.

Таблица 1

Замещение групп с соответствующими температурами плавления

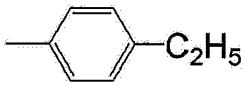
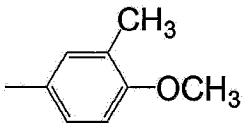
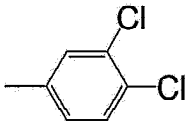
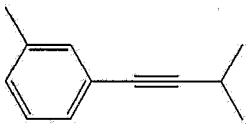
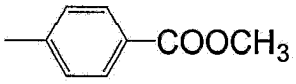
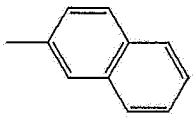
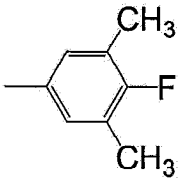
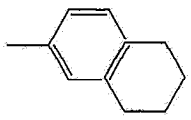
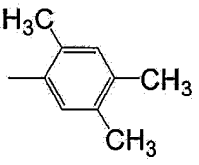
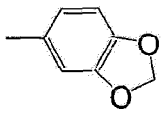
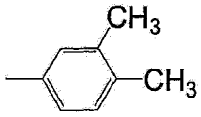
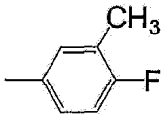
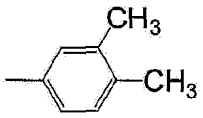
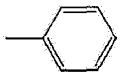
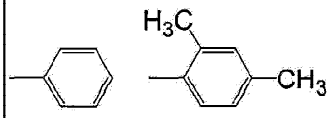
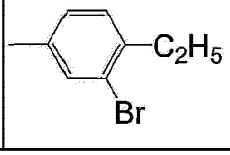
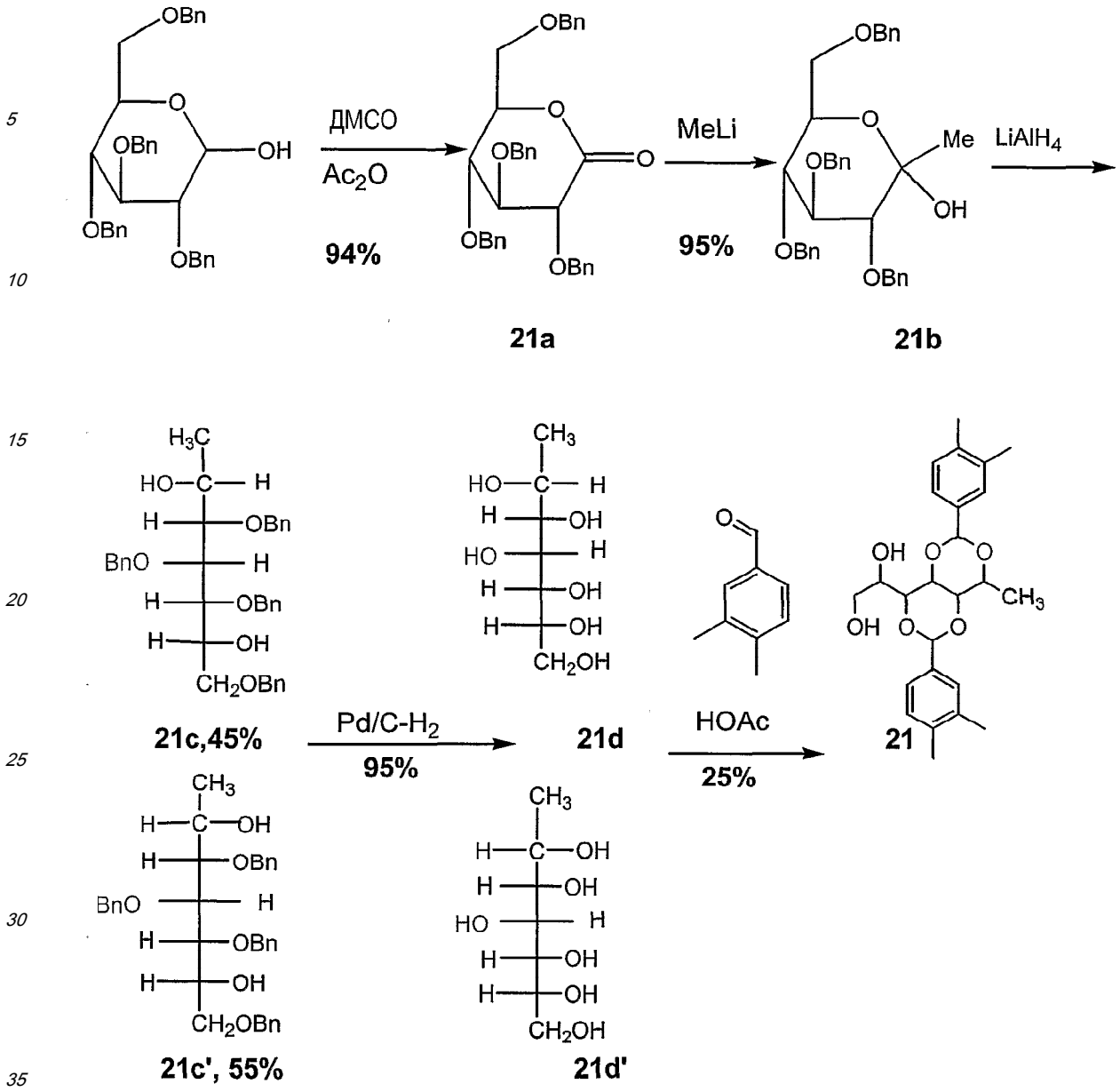
Пример, представленный в настоящем описании	n	R	Ar_1, Ar_2	Температура плавления (°C)
2	1	$-CH_2CH=CH_2$		244-246
3	1	$-CH_2CH=CH_2$		237-239
4	1	$-CH_2CH=CH_2$		275-280
5	1	$-CH_2CH=CH_2$		190-192
6	1	$-CH_2CH=CH_2$		295-300
7	1	$-CH_2CH=CH_2$		247-249
8	1	$-CH_2CH=CH_2$		286-288
10	0	$-CH_2CH=CH_2$		210-212
11	0	$-CH_2CH=CH_2$		274-276

Таблица 1 (продолжение)

Пример, представленный в настоящем описании	n	R	Ar_1, Ar_2	Температура плавления (°C)
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

Синтез соединения примера 21



Пример 1

1-Аллилсорбит

В 3-литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную нагревательным кожухом, мешалкой, отверстием для впуска азота и холодильником, загружали 900 мл этанола, 150 мл воды, 180 г (1,00 моль) D-глюкозы, 119 г (1,00 моль) оловянного порошка (~100 меш) и 121 г (1,00 моль) аллилбромида. Смесь перемешивали и медленно нагревали до температуры кипения с обратным холодильником, причем при 60°C наблюдалось значительное выделение тепла и газа. Серую суспензию перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение двух дней, и за это время реакционная смесь приобретала оранжевую/коричневую окраску. После завершения тепловыделения смесь оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Реакционную смесь нейтрализовали до pH 7 добавлением приблизительно 200 мл 5M водного раствора NaOH. Полученную суспензию фильтровали для удаления твердых веществ, и желтый раствор обесцвечивали несколькими обработками активированным углем. Активированный уголь удаляли фильтрованием, а растворитель удаляли выпариванием на роторном испарителе с получением белого сиропа. Обычно выход составлял 200 г с трео:эритро-отношением 1:6, что подтверждается ГХ-МС. Полученный сироп использовали без дополнительной очистки.

Чистый эритро-изомер может быть получен гидролизом, описанным в любом из примеров 2-8. ^{1}H-ЯМР (500 МГц, D_2O, м.д.): 2,34-2,37 (м, 2H), 3,63-3,95 (м, 7H), 5,13-5,20 (м, 2H), 5,88-5,89 (м, 1H). ^{13}C-ЯМР (125 МГц, D_2O, м.д.): 38,32; 63,69; 70,74; 71,14; 71,80; 71,92; 74,58; 118,60; 135,72.

Пример 2

Бис-1,3:2,4-(4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбит

В 2-литровый реактор, снабженный мешалкой и отверстием для впуска азота, загружали 111 г (0,50 моль) сиропа 1-аллилсорбита (продукт примера 1) в 100 мл 6N раствора HCl. Затем в реактор добавляли 134 г (1,0 моль) 4-этилбензальдегида в 800 мл метанола. Прозрачный раствор перемешивали 48 часов, и в течение этого времени наблюдалось образование значительного количества белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и промывали 250 мл 1М водного раствора NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 7 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 500 мл циклогексана, нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×250 мл кипящего циклогексана. Выделенный белый порошок сушили в вакуумной печи и получали 107 г продукта, т.пл. 244-246°C. Чистота продукта превышала 99%, что подтверждается ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 1,14-1,19 (т, 6H), 2,39-2,44 (т, 2H), 2,56-2,63 (кв, 4H), 3,41-4,10 (м, 7H), 4,38-4,42 (т, 1H), 4,81-4,83 (д, 1H), 5,07-5,19 (кв, 2H), 5,60-5,64 (д, 2H), 5,84-5,89 (м, 1H), 7,19-7,23 (т, 4H), 7,34-7,38 (т, 4H).

Примеры 3-8

Различные аллилзамещенные дибензилиденовые (DBS) молекулы были синтезированы в соответствии с методиками, аналогичными методикам, описанным выше в примере 2. Структуры таких молекул, а также их измеренные температуры плавления представлены в таблице 1. Все производные имеют данные ЯМР, соответствующие указанным структурам, а их чистота составляет по меньшей мере 95%, что было подтверждено ГХ-МС.

Пример 9

1-Аллилксилит

В 5-литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную нагревательным кожухом, мешалкой, отверстием для впуска азота и холодильником, загружали 1,8 л этанола, 0,3 л воды, 300 г (2,00 моль) D-ксилозы, 242 г (2,04 моль) оловянного порошка (~325 меш) и 242 г (2,00 моль) аллилбромида. Смесь перемешивали и медленно нагревали до температуры кипения с обратным холодильником, причем при 60°C наблюдалось значительное выделение тепла и газа. Серую суспензию перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение трех дней, и за это время реакционная смесь приобретала оранжевую/коричневую окраску. После завершения тепловыделения смесь оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Реакционную смесь нейтрализовали до pH 7 добавлением приблизительно 400 мл 5М водного раствора NaOH. Полученную суспензию фильтровали для удаления твердых веществ и желтый раствор обесцвечивали несколькими обработками активированным углем. Активированный уголь удаляли фильтрованием, а растворитель удаляли выпариванием на роторном испарителе с получением белого сиропа. Выход обычно составлял 320 г. ^{1}H-ЯМР (300 МГц, D_2O, м.д.): 2,33-2,39 (м, 2H), 3,55-3,89 (м, 6H), 5,14-5,23 (м, 2H), 5,89 (м, 1H). Полученный сироп использовали без дополнительной очистки.

Пример 10

Бис-1,3:2,4-(5',6',7',8'-тетрагидро-2-нафтальдегидбензилиден)-1-аллилксилит

В двухлитровый реактор, снабженный мешалкой и отверстием для впуска азота, загружали 144 г (0,75 моль) сиропа 1-аллилксилита (продукт примера 9), 300 мл воды и 100 мл концентрированной (12N) HCl. Смесь перемешивали до полного растворения 1-аллилксилита. Затем в реактор добавляли 240 г (1,50 моль) 5',6',7',8'-тетрагидро-2-нафтальдегида в 400 мл метанола. Раствор перемешивали два дня, в течение которых выпадало значительное количество белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и

промывали 250 мл 1М водного раствора NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 8 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 0,5 л циклогексана, нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×250 мл кипящего циклогексана. Выделенный белый порошок сушили в вакуумной печи и получали 47,8 г продукта, т.пл. 210-212°C. Чистота продукта превышала 99%, что подтверждалось ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 1,72 (м, 8H), 2,36-2,51 (т, 2H), 2,71 (м, 8H), 3,54-4,03 (м, 6H), 4,76-4,80 (т, 1H), 5,07-5,17 (кв, 2H), 5,56-5,77 (д, 2H), 5,80-5,90 (м, 1H), 7,02-7,06 (м, 2H), 7,11-7,17 (м, 4H).

Примеры 11, 12

Различные аллил-DBX были синтезированы в соответствии с методикой, аналогичной методике, описанной в примере 2. Структуры соединений примеров 10 и 11 представлены в таблице 1. Все производные имеют данные ЯМР, соответствующие указанным структурам, а их чистота составляет по меньшей мере 95%, что подтверждалось ГХ-МС.

Пример 13

Бис-1,3:2,4-(3',4'-диметилбензилиден)-1-пропилксилит

58 г (0,3 моль) сиропа 1-аллилксилита (продукт примера 8) растворяли в 60 мл воды. Затем добавляли приблизительно 0,6 г платины (5 мас.% на активированном угле) и смесь гидрировали при комнатной температуре под давлением водорода 60 фунт/кв.дюйм. Реакцию останавливали до тех пор, пока не наблюдалось снижение давления водорода. Твердое вещество отфильтровывали. Аллильная группа в указанном растворе полностью превращалась в пропильную группу, что подтверждалось ЯМР. В раствор сахара добавляли 100 г (0,6 моль) 3,4-диметилбензальдегида, 500 мл этанола и 50 мл концентрированной (12N) HCl. Прозрачный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, и за это время наблюдалось образование значительного количества белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и промывали 100 мл 1М водного раствора NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 7 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 500 мл циклогексана, нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×250 мл кипящего циклогексана. Выделенный белый порошок промывали метанолом, сушили в вакуумной печи и получали 21 г продукта, т.пл. 255-257°C. Чистота продукта превышала 98%, что подтверждалось ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 0,89-0,93 (т, 3H), 1,30-1,50 (м, 2H), 1,50-1,70 (м, 2H), 2,22 (12H), 3,50-4,05 (м, 6H), 4,78 (1H), 5,56-5,59 (д, 2H), 7,14-7,21 (м, 6H).

Пример 14

Бис-1,3:2,4-(3'метил-4'-фторбензилиден)-1-пропилсорбит

Приблизительно 85 г (0,38 моль) сиропа 1-аллилсорбита (продукт примера 1) растворяли в 85 мл воды. Затем добавляли 0,8 г платины (5 мас.%. на активированном угле) и смесь гидрировали при комнатной температуре под давлением водорода 60 фунт/кв.дюйм. Реакцию останавливали до тех пор, пока не наблюдалось снижение давления водорода. Твердое вещество отфильтровывали. Аллильная группа в указанном растворе полностью превращалась в пропильную группу, что подтверждалось ЯМР.

В раствор сахара добавляли 75 г (0,54 моль) 3-метил-4-фторбензальдегида, 500 мл этанола и 56 мл концентрированной (12N) HCl. Прозрачный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, и за это время наблюдалось образование значительного количества белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и промывали 100 мл 1М водного раствора NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 7 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 500 мл циклогексана,

нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×250 мл кипящего циклогексана. Выделенный белый порошок промывали метанолом, сушили в вакуумной печи и получали 21 г продукта, т.пл. 253°C. Чистота продукта превышала 98%, что подтверждалось ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 0,91-0,95 (т, 3H), 1,40-1,48 (м, 2H), 1,54-1,67 (м, 2H), 2,13-2,25 (6H), 3,42-4,05 (м, 7H), 4,40 (т, 1H), 4,82-4,84 (д, 1H), 5,60-5,62 (д, 2H), 7,11-7,16 (м, 2H), 7,30-7,37 (м, 4H).

Пример 15

Бис-1,3:2,4-(3',4'-диметилбензилиден)-1'-метил-2'-пропенилсорбит

В двухлитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную нагревательным кожухом, мешалкой, отверстием для впуска азота и холодильником, загружали 600 мл этанола, 100 мл воды, 126 г (0,70 моль) D-глюкозы, 84 г (0,7 моль) оловянного порошка (~100 меш) и 131 г (0,97 моль) кротилбромида. Смесь перемешивали и медленно нагревали до температуры кипения с обратным холодильником, причем при 60°C наблюдалось значительное выделение тепла и газа. Серую суспензию перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение ночи, и за это время реакционная смесь приобретала светло-желтую окраску. После завершения тепловыделения смесь оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Реакционную смесь фильтровали и раствор перемешивали со 188 г (1,4 моль) 3,4-диметилбензальдегида в течение ночи, и в это время наблюдалось образование значительного количества осадка. Желтое твердое вещество выделяли фильтрованием и промывали метанолом с получением белого порошка, т.пл. 233-235°C. ГХ-МС- и ЯМР-анализы указывали на присутствие нужного соединения в виде смеси двух диастереомеров (2:1) 1-метил-2-пропенила.

Пример 16

Бис-1,3,2,4-дибензилиден-2',3'-дибромпропилсорбит/бис-1,3,2,4-дибензилиден-2'-бром-3'-гидроксипропилсорбит

Водный раствор 90 г сиропа аллилсорбита (примера 1) в 110 г метанола титровали бромом до тех пор, пока раствор не становился светло-желтым. Затем добавляли небольшое количество $NaHSO_3$, получая бесцветный раствор. После этого добавляли 1,9 г моногидрата п-толуолсульфоновой кислоты. Прозрачный раствор перемешивали в течение ночи, и в это время наблюдалось образование значительного количества белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и промывали 1М водным раствором NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 7 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 50 мл циклогексана, нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×25 мл кипящего циклогексана. Продукт сушили в вакуумной печи и получали 7,3 г белого порошка, т.пл. 188-190°C. ГХ-МС- и ЯМР-анализы указывали на присутствие смеси бис-1,3:2,4-дибензилиден-2',3'-дибромпропилсорбита (90%) и бис-1,3:2,4-дибензилиден-2'-бром-3'-гидроксипропилсорбита (10%).

Пример 17

Асимметрический бензилиден/2,4-диметилбензилиден-1-аллилсорбит

В 2-литровый реактор, снабженный мешалкой и отверстием для впуска азота, загружали 111 г (0,50 моль) сиропа 1-аллилсорбита (продукт примера 1) в 280 мл раствора метанола. Затем в реактор добавляли 9,5 г pTSA, 53 г (0,5 моль) бензальдегида и 67 г (0,50 ммоль) 2,4-диметилбензальдегида. Прозрачный раствор перемешивали 48 часов, в течение которых наблюдалось образование значительного количества белого осадка. Порошок выделяли фильтрованием и промывали 250 мл 1М водного раствора NaOH. Затем порошок суспендировали в воде и нейтрализовали до pH 7 небольшим количеством NaOH. Суспензию нагревали до кипения, затем фильтровали. Белый порошок промывали 7×500 мл кипящей воды. Промытый порошок сушили в течение ночи. Затем порошок перемешивали в 500 мл циклогексана, нагревали до кипения, фильтровали и промывали 2×250 мл кипящего циклогексана. Выделенный белый порошок сушили в

вакуумной печи и получали 38,4 г продукта, т.пл. 234-236°C. Стандартные анализы полученного продукта показали, что он состоит из смеси 1,3-O-(бензилиден):2,4-O-(2,4-диметилбензилиден)-1-аллилсорбита и 1,3-O-(2,4-диметилбензилиден):2,4-O-бензилиден-1-аллилсорбита (85%), 1,3:2,4-бис(бензилиден)-1-аллилсорбита (5%) и 1,3:2,4-бис(2,4-диметилбензилиден)-1-аллилсорбита (10%).

Пример 18

Три-1,3:2,4:5,6-бензилиден-1-аллилсорбит

111 г (0,50 моль) сиропа 1-аллилсорбита (продукт примера 1) растворяли в 111 г воды. Раствор смешивали с 50 г льда. При охлаждении на ледяной бане к этому раствору медленно добавляли 90 мл 93% серной кислоты, так чтобы температура была ниже 20°C. Затем добавляли 106 г (1,0 моль) бензальдегида. В результате образовывалась темно-розовая суспензия. Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученное желтое твердое вещество собирали фильтрованием и нейтрализовали 10% раствором NaOH. Твердое вещество промывали кипящей водой, затем охлаждали метанолом и получали белое твердое вещество, т.пл. 216-218°C. ГХ-МС-анализ указывал на присутствие двух диастереомеров (отличающихся только атомом углерода метана, присоединенным к атомам кислорода в положении 5 и 6 углерода аллилсорбитного фрагмента. Атом углерода метана может присутствовать либо в R-, либо в S-конформации) в отношении 24:76. ^{1}H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 2,43-2,45 (т, 2H), 3,95-4,52 (м, 7H), 5,10-5,20 (дд, 2H), 5,72 (с, 1H), 5,79 (с, 1H), 5,89 (с, 1H), 5,86-5,92 (м, 1H), 7,36-7,50 (м, 15H). ^{13}C-ЯМР (125 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): 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.

Пример 19

Бис-1,3:2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбит/моно-2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбит

Однолитровую 3-горлую колбу, снабженную механической мешалкой, стеклянной крышкой и отверстием для газа, продували аргоном в течение 10 минут. В эту колбу добавляли 335,2 мл 0,4M метанольного раствора 1-аллилсорбита (30,07 г, 134,1 ммоль)(продукт примера 1) и 60,00 г (281,6 ммоль) 3-бром-4-этилбензальдегида. После перемешивания реагентов в течение 10 минут добавляли 42 мл HCl (12M) для катализа реакции. Через 2 минуты после добавления HCl наблюдалось образование осадка, и раствор начинал приобретать розоватый оттенок. После 3-часовой реакции розоватый оттенок в основном исчезал, и увеличивалось количество розовато-белых твердых веществ. Содержимое быстро перемешивали и через каждые 8-12 часов проводили мониторинг прохождения реакции с помощью ГХ-МС. Через 48 часов, в течение которых образовывалось значительное количество не совсем белого осадка, реакцию гасили добавлением 54,00 г (962,5 ммоль) гидроксида калия [предварительно растворенного в деионизованной H_2O], получая смесь с конечным pH 12-13. Неочищенные твердые вещества выделяли вакуумным фильтрованием через воронку Бюхнера и промывали 800 мл кипящей деионизованной H_2O. Для удаления непрореагировавшего сахара продукт сушили в течение ночи, измельчали в тонкодисперсный порошок и суспендировали в 1000 мл деионизованной H_2O. Суспендированную смесь доводили до кипения и перемешивали в течение 30 минут. Твердые вещества отфильтровывали через воронку Бюхнера, а затем промывали кипящей деионизованной H_2O (3×1000 мл). Для удаления остаточного альдегида вышеупомянутую процедуру повторяли, используя кипящий метанол в качестве промывочного растворителя. После сушки в течение ночи ГХ-МС-анализ твердого вещества указывал на присутствие смеси моно:дибензилиденсорбитов [36,85 г; выход неочищенного продукта 44,5%]. Для разделения этой смеси неочищенное белое твердое вещество измельчали в тонкодисперсный порошок, перемешивали в кипящей смеси растворителей 50:50 (CH_3OH:деионизованная H_2O) в течение 1 часа, подвергали горячему фильтрованию через воронку Бюхнера и сушили в вакууме, получая 27,99 г мягкого белого порошка [выход выделенного DBS 33,8%]. Анализ показал, что этот

продукт представляет собой (19a) бис-1,3:2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбит [см. ниже]. После выдерживания в течение ночи в промывочном растворителе, используемом в процедуре конечной очистки DBS, наблюдалось образование гелеобразного белого осадка [50:50, CH_3OH:деионизованная H_2O]. Этот осадок выделяли вакуумным фильтрованием через воронку Бюхнера и сушили в вакууме с получением 7,48 г белого твердого вещества [MBS]. Анализ показал, что этот продукт представляет собой (19b) моно-2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбит [см. ниже].

(19a). Результаты анализа для бис-1,3:2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбита [$C_{37}H_{32}O_6Br_2$]: Выделенный белый порошок сушили в вакуумной печи ($<10^{-1}$ мм рт.ст.) при 90°C в течение 18 часов и получали 27,99 г мягкого белого порошка, т.пл. 268,2-268,6°C [в атмосфере аргона]. Чистота составляла >98,3%, что подтверждалось ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, δ м.д.): 1,15 (дт, 6H, -$CH_2C\underline{H}_3$); 2,42 (тдд, 2H, -аллильный метилен); 2,70 (дкв, 4H, -$C\underline{H}_2CH_3$); 3,44 (шир., м, 1H), 3,61 (шир., дкв, 1H), 3,74 (шир., м, 1H), 3,84 (шир., д, 2H), 4,10 (шир., м, 2H), 4,43 (т, 1H, 2°-OH), 4,90 (д, 1H, 1°-OH), 5,14 (шир., квм, 2H, -CH=C$\underline{H}_2$); 5,63 (с, 1H, ацеталь); 5,67 (с, 1H, ацеталь); 5,88 (м, 1H, -C$\underline{H}$=CH_2); 7,38 (шир., м, 4H, ароматический); 7,58 (шир., с, 1H, ароматический), 7,62 (шир., д, 1H, ароматический). ^{13}C-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, δ м.д.): 14,25 (-$CH_2\underline{C}H_3$); 28,50 (-$\underline{C}H_2CH_3$); 34,29 (аллильный); 62,60; 67,73; 68,86; 70,84; 77,03; 77,53; 97,83 (ацеталь); 97,94 (ацеталь); 117,49 (-CH=$\underline{C}H_2$); 122,81; 122,88; 125,64; 125,78; 129,49; 129,62; 129,72; 129,89; 134,13 (-$\underline{C}$H=CH_2); 138,33; 138,45; 142,91; 142,97.

(19b). Результаты анализа для моно-2,4-(3'-бром-4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбита [$C_{18}H_{25}O_6Br$]: Выделенный белый порошок сушили в вакуумной печи ($<10^{-1}$ мм рт.ст.) при 70°C в течение 18 часов и получали 7,58 г мягкого белого порошка, т.пл. 199,8-200,5°C [в атмосфере аргона]. Чистота составляла >96% [содержание DBS <4%], что подтверждалось ГХ-МС. ^{1}H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, δ м.д.): 1,16 (т, 3H, -$CH_2C\underline{H}_3$); 2,10 (м, 1H, -аллильный метилен); 2,40 (шир., м, 1H, -аллильный метилен); 2,70 (кв, 2H, -$C\underline{H}_2CH_3$); 3,41 (м, 1H), 3,47 (шир., д, 1H), 3,57 (шир., м, 1H), 3,62 (шир., д, 1H), 3,74 (шир., дм, 2H), 3,88 (шир., д, 1H), 4,34 (д, 1H, 1°-OH), 4,40 (т, 1H, 2°-OH), 4,70 (д, 1H, 1°-OH), 4,78 (д, 1H, 1°-OH), 5,03 (шир., м, 2H, -CH=C$\underline{H}_2$); 5,50 (с, 1H, ацеталь); 5,91 (шир., м, 1H, -C$\underline{H}$=CH_2); 7,36 (шир., м, 2H, ароматический); 7,67 (шир., д, 1H, ароматический). ^{13}C-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, δ м.д.): 14,26 (-$CH_2\underline{C}H_3$); 28,49 (-$\underline{C}H_2CH_3$); 37,89 (-аллильный); 60,51; 62,70; 67,15; 69,15; 79,54; 82,33; 98,84 (ацеталь); 116,33 (-CH=$\underline{C}H_2$); 122,88; 125,99; 129,42; 130,10; 135,92 (-$\underline{C}$H=CH_2); 138,56; 142,87.

Пример 20

Смесь бис-1,3:2,4-(4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбита, 12-гидроксистеариновой кислоты и лаурилсульфата натрия

В очищенную 250-миллилитровую одногорлую колбу со стержневой мешалкой загружали 9,50 г бис-1,3:2,4-(4'-этилбензилиден)-1-аллилсорбита (примера 2), 0,250 г 12-гидроксистеариновой кислоты, 0,250 г лаурилсульфата натрия и 60 г метанола. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение одного часа при перемешивании. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Метанол выпаривали на роторном испарителе, затем сушили в вакуумной печи при 80°C в течение 2 часов, получая 9,62 г продукта в виде белого твердого вещества. Т.пл. 203-204°C.

Пример 21

Бис-1,3:2,4-(3',4'-диметилбензилиден)-1-метилсорбит

2,3,4,6-тетра-O-бензил-D-глюконо-1,5-лактон (21a)

27 г 2,3,4,6-тетра-O-бензил-D-глюкопиранозы (50 ммоль) растворяли в 153 мл ДМСО, получая прозрачный раствор. Затем по каплям добавляли 102 мл ангидрида уксусной кислоты. Полученный прозрачный раствор оставляли на ночь при комнатной температуре для перемешивания. Через 17 часов ГХ-МС-анализ указывал на исчезновение лактона и на появление нового соединения. Желтый раствор выливали в 600 мл воды и помещали на ночь в делительную воронку. Осажденное масло пропускали через колонку с силикагелем,

элюируя сначала циклогексаном с последующим постепенным увеличением полярности путем добавления ацетона до тех пор, пока отношение конечного элюента циклогексан: ацетон не достигало 2:1. Соответствующие фракции собирали и упаривали с получением светлого сиропа, 25,2 г; выход 94%. ИК (ν $см^{-1}$) 2867, 1752.

3,4,5,7-тетра-О-бензил-1-дезокси-D-глюко-гептулопираноза (21b)

18 г (33 ммоль) соединения 21a растворяли в 200 мл безводного ТГФ в атмосфере азота. Раствор охлаждали до -78°С и шприцем добавляли 45 мл MeLi (1,6М, 72 ммоль). После выдерживания в течение 1 часа при -78°С реакцию гасили раствором 7 г NH_4Cl в 200 мл H_2O. ТСХ указывала на отсутствие исходного вещества, но обнаруживала новое пятно, соответствующее образовавшемуся продукту. Смесь экстрагировали 3×150 мл этилацетата, промывали насыщенным раствором соли и сушили над Na_2SO_4. После выпаривания получали густое светло-желтое масло, которое превращалось в белое твердое вещество (17,6 г, выход 95%) с т.пл. 92-93°С. ^{1}Н-ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1,41 (с, 3Н, CH_3); 2,58 (с, 1Н, ОН); 3,35-3,38 (д, 1Н); 3,65-3,72 (м, 3Н); 3,93-3,99 (м, 2Н); 4,50-4,95 (м, 8Н, 4-CH_2); 7,14-7,36 (м, 20Н). ^{13}С-ЯМР ($CDCl_3$) 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.

1,3,4,5-тетракис-бензилоксигептан-2,6-диол (21c+21c')

К прозрачному раствору 5,54 г (10 ммоль) соединения 21b в 60 мл ТГФ добавляли 0,5 г (12,5 ммоль) 95% $LiAlH_4$. Смесь оставляли на 4 часа на ледяной бане для перемешивания. ТСХ указывала на исчезновение всех исходных веществ и на появление двух очень близко расположенных новых пятен. Реакцию осторожно гасили 2N HCl, после чего реакционную смесь экстрагировали этилацетатом. Объединенную органическую фазу промывали водным $NaHCO_3$, затем насыщенным раствором соли и сушили над сульфатом натрия. После выпаривания растворителя получали бесцветный сироп (5,5 г, выход 99%). Отношение 1,048-1,069 м.д. (дублет, 21c): 1,170-1,191 м.д. (дублет, 21c') составляло 45%:55%, что подтверждалось ЯМР.

Гептан-1,2,3,4,5,6-гексаол (21d+21d')

К раствору 2,4 г (4,3 ммоль) соединения 21c в 100 мл этанола добавляли 0,6 г 5% Pd-C. Смесь гидрировали при начальном давлении водорода 63 фунт/кв.дюйм. Через 6 часов катализатор отфильтровывали и промывали смесью метанола и воды. Объединенный раствор упаривали с получением белого твердого вещества, 0,80 г, выход: 95%. ^{1}Н-ЯМР (300 МГц, D_2O) δ: 1,186-1,237 (два дублета, 3Н), 3,537-3,988 (м, 7Н).

Бис-1,3:2,4-(3',4'-диметилбензилиден)-1-метилсорбит (21)

К раствору 4,65 г (24 ммоль) соединения 21d+21d' в 100 мл уксусной кислоты добавляли 4,77 г (36 ммоль) 3,4-диметилбензальдегида. Смесь оставляли на ночь при комнатной температуре для перемешивания. Полученный гель нейтрализовали добавлением КОН-H_2O. Белое твердое вещество (4,2 г) собирали фильтрованием и суспендировали в кипящей воде. Суспензию подвергали горячему фильтрованию и твердое вещество промывали 7×100 мл кипящей воды. Затем твердое вещество суспендировали в 50 мл кипящего метанола и снова фильтровали. Получали 2,30 г сухого белого твердого вещества с выходом 25%. ГХ-МС-анализ указывал на чистоту 98,3%. Температура плавления: 259-261°С. ^{1}Н-ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6) δ: 1,23-1,25 (дублет, 3Н), 2,21-2,23 (м, 12Н), 3,40-4,80 (м, 9Н), 5,55-5,59 (дублет, 2Н), 7,10-7,22 (м, 6Н).

Пример 22

Композицию, содержащую различные количества ацеталей примеров 2-21, со-добавок (0,05 мас.% Irganox 1010, 0,1 мас.% Irgafos 168 и 0,08 масс.% стеарата кальция) и, в остальной своей массе, гомополимер полипропилена или статистический сополимер полипропена (содержащего 3% этилена), подвергали сухому смешению в механической мешалке, экструдировали через одношнековый экструдер при 240°С и гранулировали. Пластинки (толщиной 1,27 мм) изготавливали литьевым прессованием гранул при 220°С.

Были измерены величины Tc и процент мутности, и результаты этих измерений

представлены в таблице 2. Millad 3988® представляет собой зарегистрированный торговый знак Milliken and Company of Spartanburg, South Carolina. Millad 3988® представляет собой коммерчески доступный осветляющий агент, содержащий бис(3,4-диметил-бензилиденсорбит)("DMDBS") и описанный в патенте США № 5049605.

Таблица 2
Измерения процента мутности для различных соединений

Полимер	Пример	Концентрация (м.д.)	Tc (°C)	Мутность (%)
RCP PP	(Контроль)		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	(Контроль)		116,6	58,1
PP	Millad 3988®	2500	124,0	11,7
PP	2	5000	125,2	7,5

В некоторых применениях изобретения к полимерной смоле может быть добавлена композиция агентов нуклеации при концентрации примерно от 0,005 до 3 мас.%. В других применениях может быть использована концентрация примерно от 0,01 до 1 мас.%. В других применениях используется концентрация примерно от 0,025 до 0,5 мас.%. композиции.

Концентраты, содержащие до 50 мас.% агентов нуклеации в смоле, могут быть также получены для смешения с дополнительным количеством смолы перед ее формованием. Обычно концентраты, содержащие 33 мас.% или менее агентов нуклеации в смоле, являются коммерчески доступными.

Эта смола может быть экструдирована второй раз непосредственно перед обработкой с получением готового изделия, например, литьевым формованием, пневмоформованием с экструзией, литьем под давлением с раздувкой, пневмоформованием с вытяжкой, прямым прессованием, центробежным формованием, экструзией с получением профилированных изделий, экструзией с получением листов, горячим формованием, экструзией с получением пленок и экструзией с получением ориентированных пленок.

Образование геля и анализ

Твердые гели, содержащие замещенные альдитные производные согласно изобретению, могут быть также получены известными и простыми методами. В частности, соответствующие органические растворители объединяют с добавками в определенных концентрациях и тщательно смешивают. Затем полученную смесь нагревают до температуры примерно от 170°F (77°C) до 300°F (149°C), как показано ниже, при перемешивании в течение 5-120 минут. После этого полученный раствор выливают в расплав с получением гелевой формы. Приведенный ниже список растворителей не является исчерпывающим, и для получения гелей с замещенными альдитными производными согласно изобретению могут быть использованы растворители других типов, а ниже просто перечислены растворители, которые являются предпочтительными для использования в этих целях. Для установления факта образования геля и определения его

твердости, а также твердости всех образованных гелей, указанные ниже образцы были проанализированы эмпирически и на ощупь. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3
Данные для образцов геля

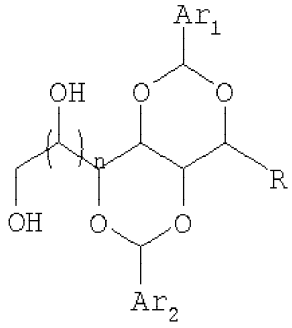
Номер образца	Растворитель	Добавка (# вышеописанного примера)	Концентрация DBS (мас.%)	Образование геля (Y/N)	Свойство геля (твердый мягкий)
1	1,2-пропандиол	2	1	Y	твердый
2	1,3-пропандиол	2	1	Y	твердый
3	2-хлортолуол	2	1	Y	мягкий
4	толуол	2	1	Y	мягкий
5	бензонитрил	2	1	Y	мягкий
6	1,2-пропандиол	13	1	Y	твердый
7	2-хлортолуол	13	1	Y	твердый
8	бензонитрил	2	3	Y	твердый
9	1,2-пропандиол	2	3	Y	твердый
10	1,3-пропандиол	2	3	Y	твердый
11	2-хлортолуол	2	3	Y	мягкий
12	1,2-пропандиол	13	3	Y	твердый
13	2-хлортолуол	13	3	Y	твердый
14	1,2-пропандиол	18	1	Y	твердый
15	1,3-пропандиол	18	1	Y	твердый

Таким образом, замещенные альдитные производные согласно изобретению обладают превосходными гелеобразующими свойствами в присутствии конкретных растворителей, но не ограничивающихся ими, в зависимости от их концентрации.

Для любого среднего специалиста очевидно, что обсуждение, представленное в настоящем описании, приводится лишь в иллюстративных целях и не должно рассматриваться как ограничение более широких аспектов изобретения, которые входят в объем репрезентативных вариантов изобретения. Настоящее изобретение также описано в формуле изобретения, прилагаемой ниже.

Формула изобретения

1. Соединение



где

n равно 0, 1 или 2;

Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из группы, состоящей из незамещенных арильных групп и арильных групп, замещенных заместителями, выбранными из группы, состоящей из алкильных групп, алкенильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп и галогенов; и R выбран из группы, состоящей из алкенильных групп, алкильных групп, алкоксигрупп, гидроксиалкильных групп и алкилгалогенидных групп.

2. Соединение по п.1, где n=0.

3. Соединение по п.1, где n=1.

4. Соединение по п.1, где n=2.

5. Соединение по п.1, где R представляет собой аллил.

6. Соединение по п.1, где R представляет собой пропил.

7. Применение соединения по п.1 в качестве агента нуклеации полиолефин-содержащей композиции.

8. Соединение по п.1, где R выбран из нижеследующих соединений: $-CH_3$; $-CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH{=}CH_2$; $-CH(CH_3)CH{=}CH_2$; $-CH_2CH$-X-CH_2-X'; $-CH_2CH_2$-X"-CH_2-CH_3; $-CH_2CH$-X"'-CH_2OH; -CH-OH-CH-OH-CH_2-OH, где X, X', X" и X"', если они присутствуют, представляют собой независимо выбранные галогенидные группы.

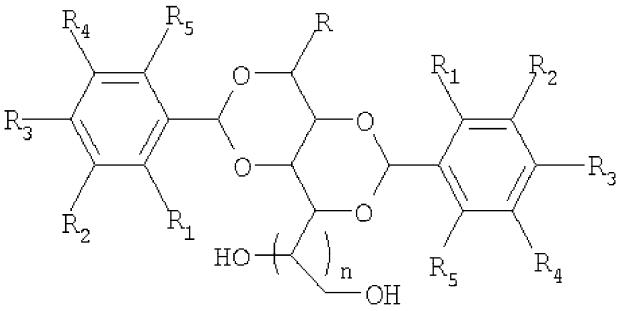
9. Соединение по п.8, где Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из группы замещенных бензальдегидов, включая бензальдегид, 4-этилбензальдегид, 4-изобутилбензальдегид, 4-фтор-3-метилбензальдегид, 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтальдегид, 3-метилбензальдегид, 4-пропилбензальдегид, 4-бутилбензальдегид, 4-метоксибензальдегид, 3-хлорбензальдегид, 3,4-диметилбензальдегид, 3,5-дифторбензальдегид, 3-фторбензальдегид, 4-фторбензальдегид, 3-бром-4-фторбензальдегид, 3-метил-4-метоксибензальдегид, 2,4,5-триметилбензальдегид, 4-хлор-3-фторбензальдегид, 4-метилбензальдегид, 3-бромбензальдегид, 4-метоксибензальдегид, 3,4-дихлорбензальдегид, 4-фтор-3,5-диметилбензальдегид, 2,4-диметилбензальдегид, 4-бромбензальдегид, 3-этоксибензальдегид, 4-аллилоксибензальдегид, 3,5-диметилбензальдегид, 4-хлорбензальдегид, 3-метоксибензальдегид, 4-(трифторметил)бензальдегид, 2-нафтальдегид, 4-изопропилбензальдегид, 3,4-диэтоксибензальдегид, 3-бром-4-этоксибензальдегид, пиперональ, 3,4-диметоксибензальдегид, 4-карбоксибензальдегид, 3-гекс-1-инилбензальдегид и 2-хлорбензальдегид.

10. Соединение по п.9, где указанные Ar_1 и Ar_2 оба представляют собой 4-пропилбензальдегид.

11. Сформованное или литое полиолефиновое изделие, содержащее соединение по п.1.

12.Соединение по п.1, представляющее собой 1,3:2,4 диацеталь замещенного альдита.

13. Соединение



где n равно 1;

R представляет собой алкенильную или алкильную группу;

каждый из R_1, R_2, R_3, R_4 и R_5 независимо выбран из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп и галогенов.

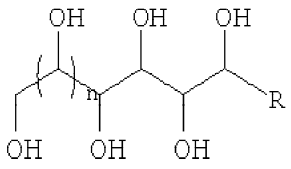
14. Соединение по п.13, где указанный R выбран из следующих соединений: $-CH_3$; $-CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH{=}CH_2$; $-CH(CH_3)CH{=}CH_2$.

15. Соединение по п.14, где R представляет собой $-CH_2CH{=}CH_2$.

16. Соединение по п.14, где R представляет собой $-CH_2CH_2CH_3$.

17. Соединение по п.13, где один из указанных R_1, R_2, R_3, R_4 и R_5 представляет собой алкил.

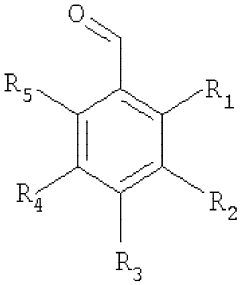
18. Ацеталь замещенного альдита, имеющий структуру, представленную в п.1, полученный посредством реакции соединений (a) и (b), а именно: (a) замещенного альдитного соединения



где

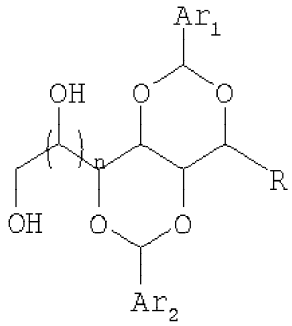
n равно 0, 1 или 2; а R выбран из группы, состоящей из алкенильных групп, алкильных групп, алкоксигрупп, гидроксиалкильных групп и алкилгалогенидов; и

(b) по меньшей мере 1 моль замещенного или незамещенного бензальдегида на 1 моль замещенного альдитного соединения, где указанный бензальдегид представляет собой



где каждый из R_1, R_2, R_3, R_4 и R_5 независимо выбран из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, алкенильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп и галогенов.

19. Способ получения подвергнутой нуклеации или осветленной полиолефиновой композиции, где указанный способ включает смешение полиолефиновой композиции с соединением, имеющим структуру



где

n равно 0, 1 или 2;

Ar_1 и Ar_2 независимо выбраны из группы, состоящей из незамещенных арильных групп и арильных групп, замещенных заместителями, выбранными из группы, состоящей из алкильных групп, алкенильных групп, алкинильных групп, алкоксигрупп, карбоксигрупп и галогенов; и R выбран из группы, состоящей из алкенильных групп, алкильных групп, алкоксигрупп, гидроксиалкильных групп и алкилгалогенидных групп.

20. Способ по п.19, где указанный R выбран из следующих соединений: $-CH_3$; $-CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH{=}CH_2$; $-CH(CH_3)CH{=}CH_2$.