(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-508374
(P2004-508374A)
(43)公表日　平成16年3月18日(2004.3.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07D 319/06	C07D 319/06		4C022
C07D 493/04	C07D 493/04	106B	4C071
C08K 5/1575	C08K 5/1575		4C083
C08L 23/00	C08L 23/00		4J002
C09K 3/00	C09K 3/00	103M	

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 54 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-525149(P2002-525149)
(86)(22)出願日　平成13年8月23日(2001.8.23)
(85)翻訳文提出日　平成15年3月3日(2003.3.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/026281
(87)国際公開番号　WO2002/020528
(87)国際公開日　平成14年3月14日(2002.3.14)
(31)優先権主張番号　09/653,935
(32)優先日　平成12年9月1日(2000.9.1)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　09/816,965
(32)優先日　平成13年3月23日(2001.3.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

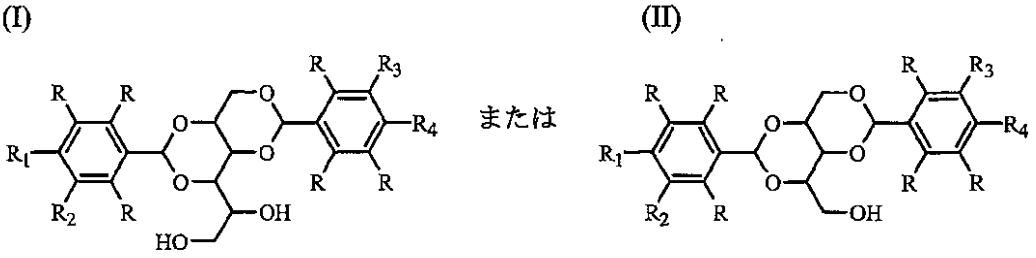
(71)出願人　500524682
ミリケン・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州　２９３０３　スパータンバーグ、ミリケン・ロード　９２０
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100086405
弁理士　河宮　治
(74)代理人　100088801
弁理士　山本　宗雄
(72)発明者　ジョン・デイビッド・オー・アンダーソン
アメリカ合衆国２９３６９サウス・カロライナ州ムーア、ウエスト・オータム・リッジ・ロード３３４番

最終頁に続く

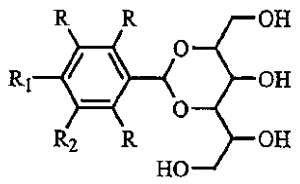
(54)【発明の名称】新規のフッ素化およびアルキル化アルジトール誘導体、これを含有する組成物およびポリオレフィン物品

(57)【要約】
核形成剤として有用で、かつポリマー材料の光学特性を改良するのに特に有用なプラスチック添加物を開示している。更に、本発明は、特定のアルキル（またはアルコキシ）置換フルオロ－ベンジリデンソルビトールアセタール、および食品または化粧用容器および包装材などに利用できるそのポリマー組成物にも関する。本発明のフッ素化およびアルキル化ベンジリデンソルビトールアセタールは、水および有機溶媒用のゲル化剤として、特に制汗剤ゲルスティックの調整において使用されるものとしても有用である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種の置換ベンジリデン成分を含有するベンジリデンアルジトールアセタールであって、少なくとも１種の前記置換ベンジリデン成分が少なくとも１個のフッ素ペンダント基および少なくとも１個の別のペンダント基を有し、少なくとも１個の別のペンダント基が水素ではなく、そして少なくとも１個の別のペンダント基がフッ素であれば、それ以外の水素ではないペンダント基少なくとも１個が前記ベンジリデン成分に含まれている、ベンジリデンアルジトールアセタール。
【請求項２】
構造式（Ｉ）または（ＩＩ）で表される化合物。
【化１】



（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から独立して選択され、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から成る群より独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_3およびR_4のうち一方のみがフッ素であり、およびR_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種は低級アルキル基である。）
【請求項３】
ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－フルオロ－２，３－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メトキシベンジリデン）ソルビトールおよびビス（２，４－ジフルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項２記載の化合物。
【請求項４】
構造式（ＩＩＩ）で表される化合物。
【化２】

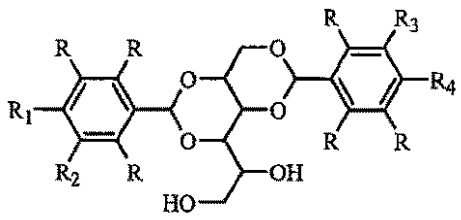


（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_1およびR_2は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から選択される。）
【請求項５】
脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも１種の脂肪族オレフィンと１種以上のエチレン性不飽和脂肪族コモノマーを含有するコポリマーから選択されるポリマー、および
下記構造式（Ｉ）および（ＩＩ）で表されるアルジトールのジ－アセタール少なくとも１種

を含む、改良された透明性および核形成を示すポリオレフィンプラスチック組成物。

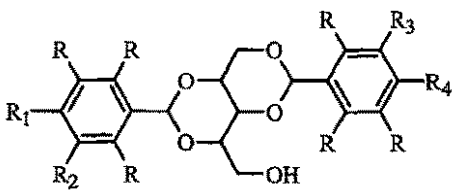
【化３】

(I)



または

(II)



（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から選択され、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から成る群より独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_3およびR_4のうち一方のみがフッ素であり、およびR_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種は低級アルキル基である。）

【請求項６】

ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－フルオロ－２，３－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メトキシベンジリデン）ソルビトールおよびビス（２，４－ジフルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項５記載の組成物。

【請求項７】

脂肪族モノオレフィンが、エチレン、プロピレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、および１－ブテンから成る群より選択される請求項５記載の組成物。

【請求項８】

ジアセタールが実質上純粋な形態でポリマー中に提供される請求項５記載の組成物。

【請求項９】

ジアセタールが、ジベンジリデンソルビトールとの混合物の形態で提供される請求項５記載の組成物。

【請求項１０】

脂肪族モノオレフィンが、エチレン、プロピレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、および１－ブテンから成る群より選択される請求項５記載の組成物。

【請求項１１】

ジアセタールが実質上純粋な形態でポリマー中に提供される請求項記載の組成物。

【請求項１２】

ジアセタールが、ジベンジリデンソルビトールとの混合物の形態で提供される請求項６記載の組成物。

【請求項１３】

ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルセバケート、鉱物油およびジオクチルアジペートから成る群より選択される少なくとも１種の可塑剤を更に含有する請求項５記載の組成物。

【請求項１４】

脂肪族モノオレフィンのホモポリマー少なくとも１種、または
脂肪族モノオレフィンとエチレン性不飽和脂肪族コモノマー１種以上とを含有するコポリマー
を含む、改良された透明性を有するポリオレフィンプラスチック組成物であって、前記モノオレフィンが炭素原子２～約６個を有し、ホモポリマーまたはコポリマーが平均分子量が約１０，０００～約５００，０００を有し、前記コポリマーが、前記モノオレフィンと前記コモノマーとを重合することによって製造され、および少なくとも１個のソルビトー

ルのジアセタールが、ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－フルオロ－２，３－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メトキシベンジリデン）ソルビトールおよびビス（２，４－ジフルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択され、ジアセタールの割合が、該組成物の総重量に対して約０．０１～約２重量％であるポリオレフィンプラスチック組成物。

【請求項１５】

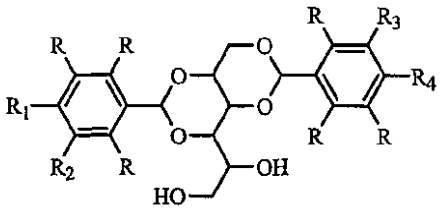
脂肪族モノオレフィンが、エチレン、プロピレン、１－ブテン、ビニルシクロヘキサンおよびメチルペンテンから成る群より選択される請求項１４記載の組成物。

【請求項１６】

（ａ）（ソルビトール、キシリトールおよびリボトールなどの）アルジトールのジアセタール少なくとも１種およびこれらの混合物から選択されるゲル化剤であって、前記アルジトールのジアセタールが、構造式（Ｉ）または（ＩＩ）：

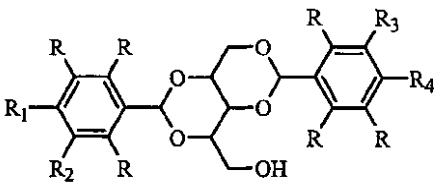
【化４】

(I)



または

(II)



（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から選択され、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から成る群より選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_3およびR_4のうち一方のみがフッ素であり、およびR_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種は低級アルキル基である。）

で表されるゲル化剤約０．２５％～約１０％、および

（ｂ）該ゲル化剤のための溶媒約１０％～約９８％

を含む固体ゲル化組成物。

【請求項１７】

溶媒が、１価アルコール、多価アルコール、プロピレンカーボネート、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ＤＭＳＯ、ＤＭＦ、ＮＭＰ、水、およびこれらの混合物から成る群より選択される請求項１６記載の固体ゲル。

【請求項１８】

溶媒が、プロピレンカーボネート、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、ジエチレングリコール、イソプリパノール、イソブタノール、モノメチルエーテル、ジエチルレングリコールモノエチルエーテル、１，３－ブチレングリコール、２，３－ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、２，４－ジヒドロキシ－２－メチルペンタン、およびこれらの混合物から成る群より選択される請求項１７記載の固体ゲル。

【請求項１９】

溶媒が、芳香族、ハロゲン化芳香族、ニトロ化芳香族、ケトン、アミン、ニトリル、エステル、アルデヒドおよびこれらの混合物から選択される請求項１７記載の固体ゲル。

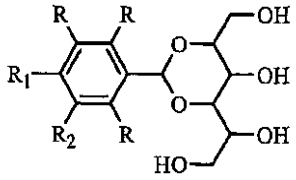
【請求項２０】

脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも１種の脂肪族オレフィンと１種以上のエチレン性不飽和脂肪族コモノマーを含有するコポリマーから選択されるポリマー、および

下記の構造式（ＩＩＩ）で表されるアルジトールのモノアセタール少なくとも１種を含む、改良された透明性および核形成を示すポリオレフィンプラスチック組成物。

【化５】

(III)



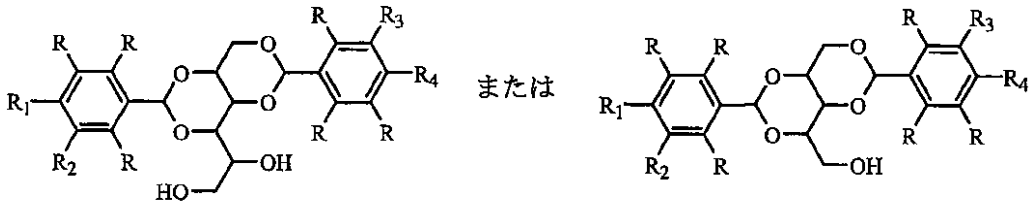
（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_1およびR_2は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から成る群より選択される。）

【請求項２１】

下記構造式（Ｉ）または（ＩＩ）に適合する少なくとも１種の化合物、および少なくとも１種の別の透明剤（ｃｌａｒｉｆｙｉｎｇ ａｇｅｎｔ）を含有するポリオレフィン混合組成物（Ａ ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎ ａｄｄｉｔｉｖｅ ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）。

【化６】

(I) (II)



（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から独立して選択され、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から成る群より独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_3およびR_4のうち一方のみがフッ素であり、およびR_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種は低級アルキル基である。）

【請求項２２】

前記化合物が、ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－フルオロ－２，３－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メトキシベンジリデン）ソルビトールおよびビス（２，４－ジフルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項２１記載の組成物。

【請求項２３】

別の透明剤が少なくとも１種のジベンジリデンソルビトール誘導体から選択される請求項２２記載の組成物。

【請求項２４】

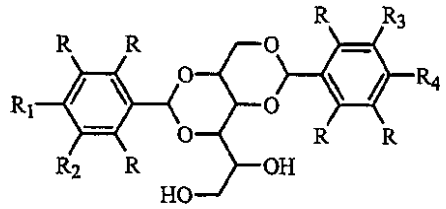
少なくとも１種のジベンジリデンソルビトール誘導体が、ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以降、ＤＭＤＢＳという）、ビス（３，４－ジクロロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３，４－ジフルオロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトールおよびビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項２３記載の組成物。

【請求項２５】

脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも１種の脂肪族オレフィンと１種以上のエチレン性不飽和脂肪族コモノマーを含有するコポリマーから選択されるポリマー、および
下記構造式（Ｉ）および（ＩＩ）で表される少なくとも１種のアルジトールのジアセタール
を含有する、改良された透明性および核形成を示すポリオレフィンプラスチック組成物であって、前記ポリオレフィンが別の透明剤少なくとも１種を更に含有する、ポリオレフィンプラスチック組成物。

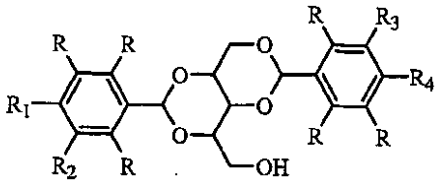
【化７】

(I)



または

(II)



（前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から選択され、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から成る群より選択され、R_1およびR_2のうち一方のみがフッ素であれば、R_3およびR_4のうち一方のみがフッ素であり、およびR_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種は低級アルキル基である。）

【請求項２６】

前記ジアセタールが、ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－フルオロ－２，３－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－フルオロ－４－メトキシベンジリデン）ソルビトールおよびビス（２，４－ジフルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項２５記載の組成物。

【請求項２７】

別の透明剤が、少なくとも１種のジベンジリデンソルビトール誘導体から選択される請求項２６記載の組成物。

【請求項２８】

少なくとも１種のジベンジリデンソルビトール誘導体が、ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以降、ＤＭＤＢＳという）、ビス（３，４－ジクロロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３，４－ジフルオロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトールおよびビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトールから成る群より選択される請求項２７記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

技術分野

本発明は、核形成剤として有用で、しかもポリマー材料の光学特性を改良するのに特に有用なプラスチック添加物に関する。更に、本発明は、特定のアルキル（またはアルコキシ）置換フルオロ－ベンジリデンソルビトールアセタールおよびそのポリマー組成物に関する。前記ポリマー組成物は、食品または化粧用の容器および包装材などに利用され得る。本発明のフッ素化およびアルキル化ベンジリデンソルビトールアセタールは、水および有機溶媒用のゲル化剤であって、特に制汗剤ゲルスティックの製造に使用されるものとしても有用である。

【０００２】

先行技術の背景

特定種の添加物の混入によってポリオレフィンの透明度（ｃｌａｒｉｔｙ）および物理特性を改良する多数の試みが成されている。ある種の用途は、良好な透明度または透明性を要求している。前記用途は、特定種のプラスチックプレート、シート、フィルム、容器およびシリンジ等であって、それらを用いて貯蔵され、包まれおよび／または被覆された物品の識別を主に容易にするように透明度を示す必要があるものを包含する。そのような市販のプラスチック添加物は、「溶融に敏感なもの（ｍｅｌｔ　ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ）」と「溶融に無感応なもの（ｍｅｌｔ　ｉｎｓｅｎｓｉｔｉｖｅ）」の２つのカテゴリーに分類される。溶融に敏感な添加物は、ポリオレフィン系樹脂の一般的な加工温度より低いかまたはその温度付近に融点を有し、ジベンジリデンソルビトール（ＤＢＳ）系を包含する。溶融に無感応な添加物は、一般的な加工温度では溶融せず、安息香酸ナトリウムや有機リン酸塩等を包含する。

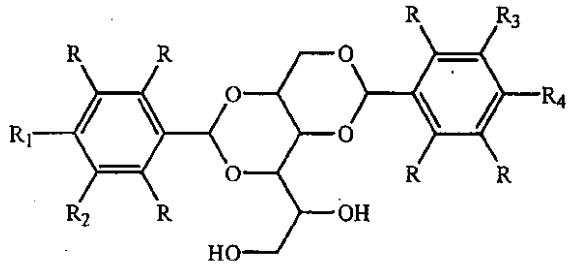
【０００３】

ハマダらの米国特許第４，０１６，１１８号明細書は、０．１％～０．７％のジベンジリデンソルビトール（ＤＢＳ）を添加物として含有するポリオレフィンプラスチック組成物が、置換安息香酸塩を含む組成物よりも高い透明性と低い成形収縮を示すことを示唆している。ソルビトールに基づく除濁（ｃｌａｒｉｆｉｃａｔｉｏｎ）技術の更なる進歩は、改良された透明性、加工中のプレートアウトの低減、および改良された感覚刺激特性（例えば、臭い、味など）に関するニーズによって駆り立てられている。これら欠点を克服するために、その中の芳香環が種々の基で置換された多数のＤＢＳ誘導体が提案されている。

【０００４】

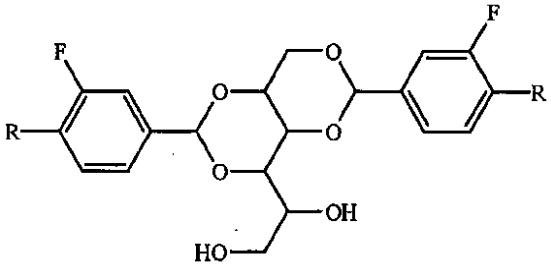
マーフェイ（Ｍａｈａｆｆｅｙ）は、米国特許第４，３７１，６４５号明細書において、以下の式で表される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。

【化８】



前記式中、Ｒ、R_1、R_2、R_3およびR_4は、R_1、R_2、R_3およびR_4のうち少なくとも１種が塩素または臭素であれば、水素、低級アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、モノーおよびジーアルキルアミノ、アミノ、ニトロおよびハロゲンから選択される。前記の置換ＤＢＳの有効濃度は、それを含む組成物の総重量の０．０１～２％までである。透明性の更なる改良は、タイタス（Ｔｉｔｕｓ）らによって米国特許第４，８０８，６５０号明細書に開示されている。この米国特許第４，８０８，６５０号明細書では、式：

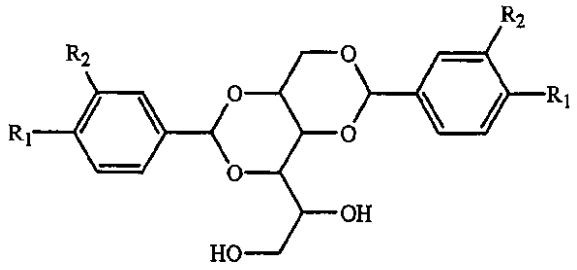
【化９】



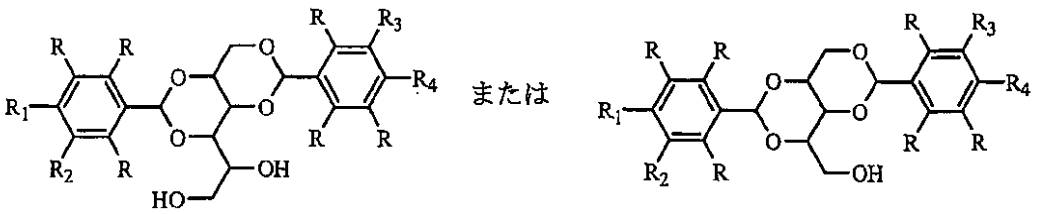
（式中、Ｒは水素またはフッ素であってよい。）

で表される一置換および二置換ＤＢＳ誘導体が、ポリオレフィンの改良された除濁用途（ｃｌａｒｉｔｙ　ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ）を提供する。リカーズ（Ｒｅｋｅｒｓ）は

米国特許第５，０４９，６０５号明細書において、式：
【化１０】

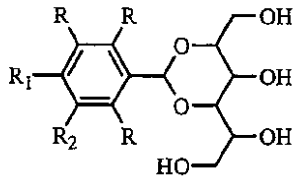


（式中、R_1およびR_2は、合わせると炭素数５までの環状炭素を形成する、炭素数１～４までの低級アルキル基から独立して選択される。）
で表される一連のジベンジリデンソルビトールを開示している。前記ジベンジリデンソルビトール群を含有するポリオレフィンプラスチック材料も開示されている。ヴィドゥー（Ｖｉｄｅａｕ）は、米国特許第５，６９６，１８６号明細書に、ポリオレフィン中で核形成剤／透明剤として使用するための、ベンゼン環上にアルキル基（メチル、エチルなど）またはハロゲン（フッ素、塩素など）を有する置換ＤＢＳを開示している。
【０００５】
ジベンジリデンソルビトール（ＤＢＳ）は、種々の溶媒系用の周知のゲル化剤であり、例えば、米国特許第４，１５６，８１６号明細書、ロアール（Ｒｏｅｈｌ）ら、同第４，８１６，２６１号明細書、ルーブ（Ｌｕｅｂｂｅ）ら、および同第４，７４３，４４４号明細書、マッコール（ＭｃＣａｌｌ）に開示されている。オー（Ｏｈ）らの米国特許第５，６０９，８５５号明細書およびジュネジョ（Ｊｕｎｅｊａ）らの国際公開第ＷＯ９２／１９２２１号パンフレットには、ジ（メターフルオロベンジリデン）ソルビトールおよびジ（メタークロロベンジリデン）ソルビトールが、制汗剤ゲルスティックの製造においてゲル化剤として極めて有用であることが開示されている。これら２種類のＤＢＳ系はそれぞれ、有効な固いゲルを形成して、制汗剤製剤の酸性環境下で改良されたゲル安定性を示す。
【０００６】
発明の詳細な説明
本発明によれば、脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも１種の脂肪族オレフィンと１種以上のエチレン性不飽和コモノマーを含有するコポリマーから選択されるポリマー、および少なくとも１種のアルジトールのジアセタール（例えば、ソルビトール、キシリトールおよびリボトール）を含有する、改良された透明性を有するポリオレフィンプラスチック組成物が提供される。前記アルジトールのジアセタールは、以下の構造を有する。
【化１１】



上記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基およびフッ素から独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみ（ｏｎｅ ａｎｄ ｏｎｌｙ ｏｎｅ）がフッ素であれば、そしてR_3およびR_4のうち一方のみ（ｏｎｅ ａｎｄ ｏｎｌｙ ｏｎｅ）がフッ素であれば、R_1、R_2、R_3およびR_4は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から選択される。

【０００７】
本発明は、少なくとも１種の置換ベンジリデン成分を含むベンジリデンアルジトールアセタールと定義されるその最も広い意味において、前記の特定の化合物自体を更に包含する。前記成分中、少なくとも１種の置換ベンジリデン成分が少なくとも１個のフッ素ペンダント基と少なくとも１個の別のペンダント基を有し、前記の少なくとも１個の別のペンダント基が水素ではなく、しかも少なくとも１個の別のペンダント基がフッ素であれば、それ以外の水素ではないペンダント基少なくとも１個が前記ベンジリデン成分に含まれている。更に、前記と同種の熱可塑性材料の組成物は、下記の式で表されるモノ－アセタールアルジトールを少なくとも１個含有する。
【化１２】



前記式中、Ｒは、水素、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から独立して選択され、R_1およびR_2のうち一方のみ（ｏｎｅ ａｎｄ ｏｎｌｙ ｏｎｅ）がフッ素であれば、R_1およびR_2は、炭素数１～４の低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素およびフッ素から選択される。このようなモノアセタール化合物も本発明に包含される。
【０００８】
先に提示した構造式に関しては、１，３：２，４異性体のみが表されているが、前記構造は便宜のためだけに提供されたものであって、本発明は１，３：２，４タイプの異性体のみに限定されず、前記化合物がアルジトール部位上に２個のアルデヒド置換基を含む限り、前記異性体およびそれ以外の異性体も全て包含するものと考えるべきである。
【０００９】
本発明のジアセタールおよびモノアセタールは、ソルビトールまたはキシリトールなどのアルジトールと、フルオロ－アルキル置換ベンズアルデヒドとの縮合生成物である。好適な置換ベンズアルデヒドの例は、４－フルオロ－３－メチルベンズアルデヒド、３－フルオロ－４－メチルベンズアルデヒド、４－フルオロ－２，３－ジメチルベンズアルデヒド、３－フルオロ－２，４－ジメチルベンズアルデヒド、２，４－ジフルオロ－３－メチルベンズアルデヒド、４－フルオロ－３，５－ジメチルベンズアルデヒドおよび３－フルオロ－４－メトキシベンズアルデヒドを包含する。本発明の好ましいジアセタールとしては、ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールおよびビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトールが挙げられる。
【００１０】
本発明の組成物は、前記ジアセタール０．２％～１０％をゲル化剤として含有する溶媒ゲルも包含する。本発明で有用な溶媒は、例えば、低級の１価アルコール、多価アルコール、およびこれらの混合物を包含する。水が溶媒の一部として含まれていてもよい。しかし、溶媒は、一般には水を、最終組成物の５重量％以下の量で含有するであろう。本発明で利用できる溶媒の例としては、液体ポリエチレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール）、液体ポリプロピレングリコール（例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール）、液体ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマー、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、イソプロパノール、イソブタノール、ジエチレングリコール、モノメチルエーテル、ジエチレングリコール、モノエチルエーテル、１，３－ブチレングリコール、２，３－ブチレングリコール、２，４－ジヒドロキシ－２－メチルペンタン、トリ

メチレングリコール、グリセリン、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオールなど、およびこれらの混合物が挙げられる。本発明において使用するように、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーは、これら化合物のアルキルエーテル誘導体（例えば、エチル、プロピルおよびブチルエーテル誘導体）を包含する。前記化合物の例は、ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマーのブチルエーテル誘導体、例えば、ＰＰＧ－５－ブトエタ－７（ＰＰＧ－５－ｂｕｔｅｔｈ－７）である。

【００１１】

これらの溶媒は、例えばシャンパー（Ｓｃｈａｍｐｅｒ）らの米国特許第４，５１８，５８２号明細書およびルーベらの欧州特許出願第１０７，３３０号に完全に開示されており、これら公報の内容をここに参照として挿入する。本発明において使用するのに好ましい溶媒は、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、液体ポリプロピレンポリエチレングリコールコポリマー、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコールおよび２，４－ジヒドロキシ－２－メチルペンタン（ヘキシレングリコールと呼ばれることもある。）、およびこれらの混合物を包含する。特に好ましい溶媒は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、およびこれらの混合物を包含する。

【００１２】

本発明で有用な他の有機溶媒としては、芳香族、ハロゲン化芳香族、ニトロ化芳香族、ケトン、アミン、ニトリル、エステル、アルデヒド、およびこれらの混合物が挙げられる。本発明で利用できる溶媒の例としては、キシレン（ｏ－、ｍ－およびｐ－置換されたもの）、２－クロロトルエン、フルオロベンゼン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）および１－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）が挙げられる。

【００１３】

本発明のジアセタールおよびモノアセタールは、種々の技術で調製されてよく、前記技術のうち幾つかは当該分野で公知である。一般に、このような手順は、酸触媒の存在下、Ｄ－ソルビトール１モルと、（ジアセタールの場合は）アルデヒド約２モルとの反応、またモノアセタールの場合はアルデヒド１モルとの反応を用いる。反応に用いられる温度は、前記反応において出発物質として用いられるアルデヒドの特性、例えば融点などに依存して広く変更されよう。反応媒体は、水性媒体または非水性媒体であってよい。本発明のジアセタールを調製するのに用いられる一つの非常に有利な方法が、ムライらの米国特許第３，７２１，６８２号明細書（新日本化学株式会社（Ｎｅｗ Ｊａｐａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ Ｌｉｍｉｔｅｄ））に記載されている。この公報の開示内容をここに参照として挿入する。前記米国特許第３，７２１，６８２号明細書の開示内容はベンジリデンソルビトールに限定されているが、本発明のジアセタールは、前記公報に記載の方法で都合良く調製され得ることが分かった。ＤＢＳ系を調製するための別の方法は、スクライヴェンス（Ｓｃｒｉｖｅｎｓ）らの米国特許第５，７３１，４７４号明細書や、コバヤシらの同第４，９１２，８０７号明細書に記載されている。これら公報には、透明剤として使用するためのアルキル基またはハロゲンを有するＤＢＳが開示されている。また、ガードリック（Ｇａｒｄｌｉｋ）らの米国特許第５，１０６，９９９号明細書には、ジ（メタ－フルオロベンジリデン）ソルビトール、ジ（メタ－クロロベンジリデン）ソルビトールおよびジ（メタ－ブロモベンジリデン）ソルビトールの調製が開示されている。

【００１４】

前記技術で調製される本発明のソルビトールジアセタールおよびモノアセタールは、少量の不純物（例えば、トリアセタール）を含んでいてよい。ジアセタールまたはモノアセタールをターゲットであるポリオレフィンへ混入する前に前記不純物を取り除くことは（特にこの不純物が非常に低い割合で含まれているのであれば）必ずしも必要ではないが、取り除くことが望ましく、この精製が、製造される樹脂の透明性を高めるのに役立つことがある。ジアセタールの精製は、例えば、比較的非極性の溶媒での抽出によるトリアセター

ル不純物の除去よって達成されてよい。不純物の除去によって、生成物は、混合組成物中のジアセタールの量が少なくとも約９０％でかつ９５％までとなるように精製され得る。

【００１５】

本発明の組成物中のジアセタールまたはモノアセタールの割合は、この組成物の透明性を高めるのに十分な量であって、一般には、前記組成物の総重量に対して約０．０１～約２重量％、好ましくは約０．１～約１重量％であってよい。ジアセタールの含量が約０．０１重量％未満であると、得られる組成物は、透明性が十分に改良できない。ジアセタールまたはモノアセタールの含量が約２重量％を超えると、付加的な利点が見い出されない。

【００１６】

本発明のポリオレフィンポリマーは、脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも１種の脂肪族オレフィンと少なくとも少なくとも１種のエチレン性不飽和コモノマーとから製造されるコポリマーを包含してよい。一般に、コモノマーは、含まれていれば、少量、例えば、ポリオレフィン全体、すなわちポリオレフィンの総重量を基準として１０％以下、更には約５％以下を占める。このようなコモノマーは、ポリオレフィンの透明度改良を助力するように働き得るか、あるいは前記ポリマーの他の特性を高めるように機能し得る。例えば、アクリル酸と酢酸ビニルなどを包含する。本発明によりその透明性が都合良く改良できるポリオレフィンポリマーの例は、炭素数２～約６の脂肪族モノオレフィンのポリマーおよびコポリマーであって、その平均分子量は約１０，０００～約２，０００，０００、好ましくは約３０，０００～約３００，０００である。例えば、ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性エチレンプロピレンコポリマー、ポリ（１－ブテン）、１－ヘキセン、１－オクテン、ビニルシクロヘキサンおよびポリメチルペンテンが挙げられる。本発明のポリオレフィンは、側鎖を任意に含有し得る、基本的に直鎖で規則正しいポリマー、例えば、汎用の低密度ポリエチレンなどとして表されてよい。

【００１７】

本発明のソルビトールアセタールの核形成および透明度特性によって利益を得る前記以外のポリマーとしては、特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリアミドが挙げられる。

【００１８】

本発明の組成物に使用されるオレフィンポリマーまたはコポリマーは、結晶性であり、含まれている微細な結晶によって生じる光の回折が、前記ポリマーの透明性低下の原因であると考えられる。ジアセタールは、微結晶の寸法を低下させるように組成物中で機能し、それによってポリマーの透明性を高めると考えられる。

【００１９】

本発明の組成物は、特定量のジアセタールまたはモノアセタールをオレフィンポリマーまたはコポリマーに直接添加し、そして好適な手段によりそれらを単に混合することによって得られる。あるいは、ポリオレフィンマスターバッチ中にジアセタールを約２０重量％程度まで含有する濃縮物を調製し、次いでそれを樹脂と混合させてもよい。さらに、本発明のアルジトール誘導体（およびその他の添加物）は、どのようなタイプの標準的なポリオレフィン添加形態で含まれていてもよい。前記形態は、例えば、非限定的に、粉末、プリル、凝集物、液体懸濁液などを包含し、特にポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）ワックス、グリセリンのステアリン酸エステル、モンタンワックス、鉱物油などの分散酸を含んでいてよい。基本的には、混合、凝集、圧縮および／または押出しから製造される前記組み合わせまたは前記組み合わせを包含する組成によって、どのような形態を示していてもよい。

【００２０】

製品の透明性の改良に悪影響を及ぼさない限り、透明な（ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ）着色剤または可塑剤（例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルセバケート、鉱物油またはジオクチルアジペート）などの前記以外の添加物を本発明の組成物に添加してもよい。先に例示した可塑剤は、実際、ジアセタールによる透明性の改良を助けることが分かった。

【００２１】
他の添加物に関して、前記のジアセタールまたはモノアセタールを、公知の透明性改良効果を発現する前記以外の汎用の添加物（例えば、パラ－ｔ－ブチル安息香酸およびその塩、低分子量のワックス状ポリプロピレンなど）と組み合わせて用いることも望ましい。本発明の特定のジアセタールまたはモノアセタールを、ハマダらの米国特許第４，０１６，１１８号明細書に記載の前記ジベンジリデンソルビトール添加物と組み合わせてポリオレフィン組成物中に提供することも望ましい。このような用途では、一般に、透明度改良成分の少なくとも約１０％、好ましくは約２５％、あるいは約５０％以上が、本発明のジアセタールであり、残りは、その他の公知の透明剤や可塑剤などから構成されよう。

【００２２】
本発明の組成物は、フッ素化およびアルキル化ベンジリデンソルビトールアセタールを前記のポリマーまたはコポリマーに添加して、得られる組成を好適な手段で単に混合することにより生成されてよい。次いで、前記組成物は、加工され、そして多数の異なる技術、例えば、限定されないが、射出成形、射出ブロー成形、射出ストレッチブロー成形、射出回転成形、押出成形、押出ブロー成形、シート押出（ｓｈｅｅｔ　ｅｘｔｒｕｓｉｏｎ）、フィルム押出、キャストフィルム押出、発泡押出、熱成形（これらはフィルム、インフレートフィルム、二軸配向フィルム等を組み立てる技術の例である）、および薄膜射出成形などによって、組み立て部品に製作されてもよい。

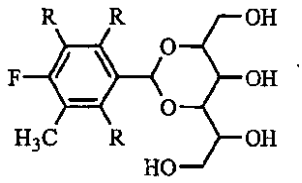
【００２３】
本発明の主たる利益を妨害しないのであれば、前記以外の添加物を本発明の組成物中で使用してもよい。核形成剤の融点を低下させるために前記添加物または同様の構造物を核形成剤と予め混合し、そしてそれによって溶融加工中の分散度や分布を向上させることも有利である。本発明の対称性化合物を、例えば（限定されないが）ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以降、ＤＭＤＢＳという）、ビス（３，４－ジクロロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３，４－ジフルオロベンジリデン）ソルビトール、ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトールおよびビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトールなどの特定の付加的な核形成剤または透明剤と選択された量で混合することは、特に重要である。以降に記すように、このような組み合わせは、ターゲットであるポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン）プラスチック物品に意外なヘイズ利得を与える。前記添加物は、当業者には周知のものであり、可塑剤、潤滑剤、触媒中和剤、酸化防止剤、光安定化剤、着色剤、前記以外の核形成剤などを包含する。前記添加物のうち幾つかは、改良された美しさ、より容易な加工性、および改良された加工安定性、または最終用途条件を包含する、更に有益な特性改良を与え得る。

【００２４】
特に、退化したベンズアルデヒドの移動（ｍｉｇｒａｔｉｏｎ）が所望の物品の表面に達するのを低減させる目的で、特定の感覚刺激性改良添加物を添加することが考えられる。「感覚刺激性改良添加物」という用語は、酸化防止剤（ポリオレフィンあるいは前記ポリオレフィン中に含まれるターゲット・アルジトール誘導体の両者の分解を防止するためのもの）、酸中和剤（相当量の残留酸アルジトール誘導体を攻撃する可能性を妨げるためのもの）およびベンズアルデヒド・スカベンジャー（ヒドラジド、ヒドラジンなどであって、まずい味や臭いのベンズアルデヒドの、ポリオレフィン表面への移動を防止するためのもの）などの化合物や製剤を包含することを表す。このような化合物および製剤は、必要に応じて前記感覚刺激性改良添加物を提供するために、どのような量で添加されてもよい。とはいえ、この量は、ターゲット・ポリオレフィン自体についてのヘイズ結果にほとんど影響を及ぼしてはいけない。したがって、合計ポリオレフィン成分の約２０ｐｐｍ～約２，０００ｐｐｍｍ程度の少ない量が望ましい。

【００２５】
本発明の組成物は、優れた透明性および物理特性を有するフィルム、シートおよびこれら以外の組み立て物品を与えることから、化粧品、食料品などのための包装用材料および容器材料の透明度を高めるための添加物として好適である。

【００２６】
本発明の好ましい態様
以下の実施例によって本発明を更に説明するが、これらは、添付のクレームに定義された本発明を制限するものではない。以下の実施例に示される部および百分率（％）は全て、特に断りのない限り、重量％である。
【００２７】
ＤＢＳ調製
実施例１
ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールの調製
ディーンスターク（Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ）トラップ、冷却器、温度計、窒素導入管およびメカニカルスターラーを装備した１リットルの４つ口円筒形反応フラスコに、ソルビトール４０．５５ｇ（０．２２２６モル）、シクロヘキサン６００ｍＬ、４－フルオロ－３－メチルベンズアルデヒド６１．５０ｇ（０．４４５２モル）、ｐ－トルエンスルホン酸２．９０ｇ、水２．４ｍＬおよびメタノール２１０ｍＬを導入した。反応を攪拌し、還流下で水をディーンスタークトラップによって除去しながら加熱した。反応は非常に濃くなるので、必要に応じて別の溶媒を添加する。約６時間後、反応を冷却して、水酸化カリウムで中和し、そして濾過する。湿式ケークを水とシクロヘキサンで完全に洗浄し、１１０℃の真空オーブンで乾燥させて、ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール７４．２０ｇを得た（これは赤外分光法、ガスクロマトグラフィー／質量分析、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲで求めた。以降、これらを全て合わせて、「標準分析」という）。純度は、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）で求めたところ、約９５％であった。融点は、［示差走査型熱量測定（ＤＳＣ）により毎分２０℃の昇温速度で］求めたところ、約２３７．８℃であった。
【００２８】
実施例２
ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトールの調製
ディーンスタークトラップ、冷却器、温度計、窒素導入管およびメカニカルスターラーを装備した１リットルの４つ口円筒形反応フラスコに、ソルビトール４２．００ｇ（０．２３０６モル）、シクロヘキサン６００ｍＬ、３－フルオロ－４－メチルベンズアルデヒド６３．７０ｇ（０．４６１１モル）、ｐ－トルエンスルホン酸３．００ｇ、水２．５ｍＬおよびメタノール２１０ｍＬを導入した。反応を攪拌し、還流下で水をディーンスタークトラップによって除去しながら加熱した。反応は非常に濃くなるので、必要に応じて別の溶媒を添加する。約６時間後、反応を冷却して、水酸化カリウムで中和し、そして濾過する。湿式ケークを水とシクロヘキサンで完全に洗浄し、１１０℃の真空オーブンで乾燥させて、（標準分析で求めたところ）ビス（３－フルオロ－４－メチルベンジリデン）ソルビトール８５．１８ｇを得た。純度は、ＧＣで求めたところ、約９５％であった。融点は、（ＤＳＣにより毎分２０℃の昇温速度で）求めたところ、約２７８．８℃であった。
【００２９】
実施例３
ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）キシリトールの調製
ディーンスタークトラップ、冷却器、温度計、窒素導入管およびメカニカルスターラーを装備した１リットルの４つ口円筒形反応フラスコに、キシリトール３５．０８ｇ（０．２３０６モル）、シクロヘキサン６００ｍＬ、４－フルオロ－３－メチルベンズアルデヒド６３．７０ｇ（０．４６１１モル）、ｐ－トルエンスルホン酸３．００ｇ、水２．５ｍＬおよびメタノール２１０ｍＬを導入した。反応を攪拌し、還流下で水をディーンスタークトラップによって除去しながら加熱した。反応は非常に濃くなるので、必要に応じて別の溶媒を添加する。約６時間後、反応を冷却して、水酸化カリウムで中和し、そして濾過する。湿式ケークを水とシクロヘキサンで完全に洗浄し、１１０℃の真空オーブンで乾燥させて、（標準分析で求めたところ）ビス（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）キシリトール６９．４６ｇを得た。純度は、ＧＣで求めたところ、約９５％であった。融点は

、（ＤＳＣにより毎分２０℃の昇温速度で）求めたところ、約２２２．９℃であった。
【００３０】
実施例４
２，４－モノ（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールの調製
メカニカルスターラーを装備した２リットルの円筒形反応フラスコに、ソルビトール２３７．３７ｇ（１．３０３モル）、水２５０ｍＬ、４－フルオロ－３－メチルベンズアルデヒド２２．５０ｇ（０．１６２９モル）、濃塩酸４０ｍＬおよびドデシルベンゼンスルホネート０．２０ｇを導入した。次いで、反応混合物を２５℃で１４時間攪拌した。ＫＯＨ５６．０ｇで中和した後、未精製の２，４－モノ（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトールを濾過および回収した。未精製の生成物を水から数回再結晶させて、（標準分析で求めたところ）以下の構造を有する２，４－モノ（４－フルオロ－３－メチルベンジリデン）ソルビトール３．３１ｇを得た。
【化１３】



純度は、ＧＣで求めたところ、約９８％であった。融点は、（ＤＳＣにより毎分２０℃の昇温速度で）求めたところ、約１７８．０℃であった。
【００３１】
実施例５
ビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトールの調製
ディーンスタークトラップ、冷却器、温度計、窒素導入管およびメカニカルスターラーを装備した１リットルの４つ口円筒形反応フラスコに、ソルビトール４２．００ｇ（０．２３０６モル）、シクロヘキサン６００ｍＬ、４－クロロ－３－フルオロベンズアルデヒド７３．１１ｇ（０．４６１１モル）、ｐ－トルエンスルホン酸３．００ｇ、水２．５ｍＬおよびメタノール２１０ｍＬを導入した。反応を攪拌し、還流下で水をディーンスタークトラップによって除去しながら加熱した。反応は非常に濃くなるので、必要に応じて別の溶媒を添加する。約６時間後、反応を冷却して、水酸化カリウムで中和し、そして濾過する。湿式ケークを水とシクロヘキサンで完全に洗浄し、１１０℃の真空オーブンで乾燥させて、（標準分析で求めたところ）ビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトール９３．０２ｇを得た。純度は、ＧＣで求めたところ、約９５％であった。融点は、（ＤＳＣにより毎分２０℃の昇温速度で）求めたところ、約２６２．０℃であった。
【００３２】
実施例６
ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトールの調製
ディーンスタークトラップ、冷却器、温度計、窒素導入管およびメカニカルスターラーを装備した１リットルの４つ口円筒形反応フラスコに、ソルビトール３４．３０ｇ（０．１８８３モル）、シクロヘキサン６００ｍＬ、３－クロロ－４－フルオロベンズアルデヒド５９．７０ｇ（０．３７６５モル）、ｐ－トルエンスルホン酸２．５０ｇ、水２．１ｍＬおよびメタノール２１０ｍＬを導入した。反応を攪拌し、還流下で水をディーンスタークトラップによって除去しながら加熱した。反応は非常に濃くなるので、必要に応じて別の溶媒を添加する。約６時間後、反応を冷却して、水酸化カリウムで中和し、そして濾過する。湿式ケークを水とシクロヘキサンで完全に洗浄し、１１０℃の真空オーブンで乾燥させて、ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトール３９．１３ｇを得た（標準分析で求めた）。純度は、ＧＣで求めたところ、約９５％であった。融点は、（ＤＳＣにより毎分２０℃の昇温速度で）求めたところ、約２０４．８℃と２２０．０℃に溶融転移を示した。

【００３３】
ポリオレフィン調製および試験
前記実施例からの添加物と、試料ランダムコポリマーポリプロピレン（ＲＣＰ）樹脂、ポリプロピレンホモポリマー（ＨＰ）、インパクトコポリマー（ＩＣＰ）および直鎖低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）とを含む熱可塑性組成物（プラーク（ｐｌａｑｕｅｓ））および特定のゲルを製造し、Ｗｅｌｅｘミキサーにおいて２０００ｒｐｍまででドライブレンドし、４００～４５０°Ｆで一軸スクリュー押出機で押出し成形してペレット化した。結果として、ターゲットポリプロピレンの１ｋｇバッチを以下の表に従って製造した。
【００３４】
【表１】
ランダムコポリマーポリプロピレン組成表

成　分	量
ポリプロピレンランダムコポリマーフレーク（３％エチレン）（ＭＦ＝１２）	１０００ｇ
Irganox（登録商標）1010、第１酸化防止剤（Ciba製）	５００ｐｐｍ
Irgafos（登録商標）168、第２酸化防止剤（Ciba製）	１０００ｐｐｍ
ステアリン酸カルシウム、酸スカベンジャー	８００ｐｐｍ
本発明のジアセタール（およびジアセタール組成物）	下記表に示した通り

【００３５】
ベース樹脂（ランダムコポリマー、以降「ＲＣＰ」と呼ぶ）および全ての添加物を秤量し、次いで、Ｗｅｌｅｘミキサーにおいて約１６００ｒｐｍで１分間混合した。その後、全試料をＫｉｌｌｉｏｎ一軸スクリュー押出機において約２０４℃から２３２℃までの傾斜温度で４つの加熱領域を通して溶融コンパウンド化した。押出機ダイの出口での溶融温度は約２４６℃であった。スクリューの直径は２．５４ｃｍであり、長さ／直径比は２４：１であった。溶融した時点で、溶融ポリマーを６０メッシュ（２５０μｍ）スクリーンで濾過した。次いで、Ａｒｂｕｒｇ２５トン射出成形機への押出しにより、ターゲットポリプロピレンのプラークを製造した。型（ｍｏｌｄｅｒ　ｍｏｌｄｅｒ）は、１９０℃～２６０℃の間、好ましくは１９０℃～２４０℃の間、最も好ましくは約２００～２３０℃に設定した（以下の表を参照、標準温度は２２０であった。表中、「＃」は２１０℃を示し、「∧」は２００℃を示し、そして「@」は２３０℃を示す。）。プラークの寸法は約５１ｍｍ×７６ｍｍ×１．２７ｍｍであり、これは鏡面仕上げされた鋳型で製造した。鋳型冷却循環水は約２５℃の温度に制御した。
【００３６】
ＨＰおよびＬＬＤＰＥプラスチック材料のプラークの製造についても、以下の組成を用いたこと以外は、上記と同じ基本手順を行った。
【表２】
ランダムコポリマーポリプロピレン組成表

成　分	量
ポリプロピレンホモポリマー（ＭＦＩ＝１２）(Montell630)	１０００ｇ
Irganox(登録商標) 1010、第１酸化防止剤（Ciba 製）	５００ｐｐｍ
Irgafos(登録商標) 168、第２酸化防止剤（Ciba 製）	１０００ｐｐｍ
ステアリン酸カルシウム、酸スカベンジャー	８００ｐｐｍ
本発明のジアセタール（およびジアセタール組成物）	下記表に示した通り

【００３７】
【表３】
ランダムコポリマーポリプロピレン組成表

成　分	量
Dowlex(登録商標) 2517 直鎖低密度ポリエチレン（酸化防止剤と酸スカベンジャーが既に供給されているもの）	１０００ｇ
ステアリン酸カルシウム	５００ｐｐｍ
本発明のジアセタール（およびジアセタール組成物）	下記表に示した通り

【００３８】
ヘイズ値は、ＡＳＴＭ標準試験法Ｄ１００３－６１「透明なプラスチック材料のヘイズおよび視感透過率に関する標準試験法」により、ＢＹＫガードナーＸＬ－２１１ヘイズメーターを用いて測定した。核形成能力は、ターゲットプラークを溶融し、毎分約２０℃の速度でプラークを冷却して、ポリマー再形成が生じる温度を記録することにより、（核形成添加物の存在によってもたらされるポリマー形成速度を示す）ポリマー再結晶温度として測定した。アルジトール添加物を含まない対照プラークおよび３，４－ジメチルベンジリデンソルビトール（３，４－ＤＭＤＢＳ）を、上記測定の幾つかまたは全てにおいて比較目的のために製造した。
次に、種々の厚さのプラーク（５０ｍｉｌ、１００ｍｉｌおよび３ｍｍ）を射出成形によって４００～４３０°Ｆで調製した。ヘイズ値はＳＡＴＭ標準試験法Ｄ１００３－６１「透明なプラスチック材料のヘイズおよび視感透過率に関する標準試験法」により、ガードナー・ヘイズメーターを用いて測定した。アルジトール添加物を含まない対照プラーク、そして３，４－ジメチルジベンジリデンソルビトール（３，４－ＤＭＤＢＳ）、３，４－ジメチルジベンジリデンキシリトール（３，４－ＤＭＤＢＳ）、ジベンジリデンソルビトール（ＤＢＳ）単体およびプラークを含むＮＡ－１１（旭電化工業株式会社（Ａｓａｈｉ　Ｄｅｎｋａ　Ｃｏ．）製ポリオレフィン核形成剤）（以下の表中の実施例の欄に示すもの）を、上記測定の幾つかまたは全てにおいて比較目的のために製造した。表中のアスタリスク（＊）は、測定が行われなかったことを示している。
【００３９】
【表４】

表　1

実施例 No.	前記実施例＃からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度
4	対照	----	60.9	RCP	50	94.6
5	2	.15	16.9	RCP	50	*
6	2	.25	7.8	RCP	50	111.8
7	2	.35	7.2	RCP	50	112.2
8	2	.50	7.0	RCP	50	*

【表５】

表　2

実施例 No.	前記実施例からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度
9	対照　(#)	------	59.8	RCP	50	94.3
10	1 (#)	.16	19.2	RCP	50	*
11	1 (#)	.24	8.6	RCP	50	*
12	1 (#)	.30	7.1	RCP	50	114.1
13	1 (#)	.40	6.8	RCP	50	114.3

【００４０】
【表６】

表　3

実施例 No.	前記実施例＃からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度
14	対照　(^)	------	61.3	RCP	50	95.1
15	3 (^)	.15	55.6	RCP	50	*
16	3 (^)	.25	49.1	RCP	50	*
17	3 (^)	.35	45.7	RCP	50	*
18	3 (^)	.50	38.0	RCP	50	108.1
19	3,4-DMDBX (^)	.50	25.0	RCP	50	109.4

【表７】

表　4

実施例 No.	前記実施例からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)
20	対照	------	90.7	RCP	100
21	1	.25	30.0	RCP	100
22	1	.35	28.4	RCP	100
23	1	.45	27.2	RCP	100
24	5 (#)	.12	26.1	RCP	50
25	5 (#)	.16	12.4	RCP	50
26	5 (#)	.24	8.0	RCP	50
27	5 (#)	.30	7.6	RCP	50
28	5 (#)	.40	7.3	RCP	50
29	6	.25	17.0	RCP	50
30	6	.35	10.4	RCP	50
31	6	.50	8.3	RCP	50

【表８】

表　5

実施例 No.	前記実施例#からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度
32	無し (@)	-----	78.1	HP	50	107.9
33	1 (@)	.25	19.4	HP	50	121.9
34	1 (@)	.35	11.5	HP	50	125.3
35	1 (@)	.50	10.0	HP	50	*
36	4 (@)	.25	67.7	HP	50	110.3

【００４１】
【表９】

表　6

実施例 No.	前記実施例#からの添加物	濃度 (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mm)	ポリマー再結晶温度	曲げ変形 (Flex Mod.) (ＭＰａ)
37	無し (@)	-----	ICP	3.0	107.9	1005
38	1 (@)	.20	ICP	3.0	115.2	1138
39	1 (@)	.25	ICP	3.0	121.3	1179
40	1 (@)	.35	ICP	3.0	124.5	1207
41	NA-11	.10	ICP	3.0	122.8	1158

【表１０】

表　7

実施例 No.	前記実施例#からの添加物	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂のクラス	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度
42	無し (^)	-----	93.9	LLDPE	50	99.0
43	1 (^)	.15	55.3	LLDPE	50	*
44	1 (^)	.20	47.1	LLDPE	50	*
45	1 (^)	.25	47.6	LLDPE	50	108.1
46	1 (^)	.15	51.9	LLDPE	50	*
47	1 (^)	.20	53.6	LLDPE	50	*
48	3,4-DMDBS (^)	.25	53.6	LLDPE	50	108.3
49	DBS (^)	.15	63.0	LLDPE	50	*
50	DBS (^)	.25	62.6	LLDPE	50	106.1

【００４２】
従って、本発明のフルオロ－アルキルアルジトール誘導体は、対照や別の種類の透明剤および／または核形成添加物を含有する上記以外の組成物と比較すると、ターゲット熱可塑性材料に、あまり良くないとしても、同様の特徴を与えた。

【００４３】
ゲル形成例
容認された簡易な方法で本発明のアルジトール誘導体を含む固体ゲルも製造した。特に、特定の有機溶媒を特定の濃度で添加物と合わせて完全に混合した。次に、得られた混合物を、以下の表に示すように、約１７０°Ｆ（７７℃）～３００°Ｆ（１４９℃）の温度で攪拌しながら５分～１２０分間加熱した。その後、得られた溶液を鋳型に流し入れてゲルスティックを製造した。表に示す溶媒は、本発明のアルジトール誘導体を含むゲルを形成するのに利用できる可能性のある種類にを網羅するものとは考えておらず、そのため、このような目的のための好ましい溶媒として単に列記している。以下の実施例では、ゲルが実際に形成されるかどうかと、その硬度特性および形成されたゲルを経験的に手触りによって分析した。

【００４４】
【表１１】

表　8

実施例 No.	溶媒	前記実施例#からの添加物	DBS 濃度 (重量%)	ゲル形成 (Y/N)	ゲル特性 (ハード／ソフト)
51	1,2-プロパンジオール	1	0.5	Y	S
52	1,2-プロパンジオール	1	1	Y	H
53	1,2-プロパンジオール	1	2	Y	H
54	1,2-プロパンジオール	1	3	Y	H
55	1,2-プロパンジオール	1	5	Y	H
56	1,3-プロパンジオール	1	0.5	N	-----
57	1,3-プロパンジオール	1	1	Y	S
58	1,3-プロパンジオール	1	2	Y	H
59	1,3-プロパンジオール	1	3	Y	H
60	1,3-プロパンジオール	1	5	Y	H
61	トリエチレングリコール	1	0.5	N	-----
62	トリエチレングリコール	1	1	N	-----
63	トリエチレングリコール	1	2	Y	H
64	トリエチレングリコール	1	3	Y	H
65	トリエチレングリコール	1	5	Y	H
66	ポリ(エチレングリコール)	1	0.5	N	-----
67	ポリ(エチレングリコール)	1	1	N	-----
68	ポリ(エチレングリコール)	1	2	Y	H
69	ポリ(エチレングリコール)	1	3	Y	H
70	ポリ(エチレングリコール)	1	5	Y	H

【表１２】

71	1-ブタノール	1	0.5	Y	S
72	1-ブタノール	1	1	Y	S
73	1-ブタノール	1	2	Y	H
74	1-ブタノール	1	3	Y	H
75	1-ブタノール	1	5	Y	H
76	鉱物油	1	0.5	Y	S
77	鉱物油	1	1	Y	S
78	鉱物油	1	2	Y	S
79	鉱物油	1	3	Y	S
80	鉱物油	1	5	Y	S
81	キシレン	1	0.5	Y	S
82	キシレン	1	1	Y	S
83	キシレン	1	2	Y	S
84	キシレン	1	3	Y	S
85	キシレン	1	5	Y	S
86	2-クロロトルエン	1	0.5	Y	S
87	2-クロロトルエン	1	1	Y	S
88	2-クロロトルエン	1	2	Y	H
89	2-クロロトルエン	1	3	Y	H
90	2-クロロトルエン	1	5	Y	H

【００４５】
【表１３】

表　9

実施例 No.	溶媒	前記実施例＃からの添加物	DBS 濃度 (重量%)	ゲル形成 (Y/N)	ゲル特性 (ハード／ソフト)
91	1,2-プロパンジオール	2	0.5	Y	S
92	1,2-プロパンジオール	2	1	Y	H
93	1,2-プロパンジオール	2	3	Y	H
94	1,3-プロパンジオール	2	0.5	N	-----
95	1,3-プロパンジオール	2	1	Y	H
96	1,3-プロパンジオール	2	3	Y	H
97	1-ブタノール	2	0.5	Y	S
98	1-ブタノール	2	1	Y	H
99	1-ブタノール	2	3	Y	H
100	2-クロロトルエン	2	0.5	Y	S
101	2-クロロトルエン	2	1	Y	S
102	2-クロロトルエン	2	3	Y	S
103	ニトロベンゼン	2	0.5	Y	H
104	ニトロベンゼン	2	1	Y	H
105	ニトロベンゼン	2	3	Y	H
106	ベンゾニトリル	2	0.5	Y	S
107	ベンゾニトリル	2	1	Y	H
108	ベンゾニトリル	2	3	Y	H

【００４６】
結果として、本発明のフルオロ－アルキルアルジトール誘導体は、ターゲット溶媒を含まないその濃度に依存して、溶媒に対する優れたゲル化能力をもたらす。
【００４７】
その他の透明剤を含む組成物
次に、前記実施例１からの本発明の化合物の製剤を、別のポリオレフィン透明ベンジリデン誘導体化合物（以下の表に列記するように、ＤＭＤＢＳなど）を種々の割合で混入して製造した。ＲＣＰポリプロピレンを、前記の別の透明剤と実施例１の本発明の化合物との混合物を用いたこと以外は、（「＃」で示した約２００℃の下部の型胴（ｍｏｌｄｅｒ　ｂａｒｒｅｌ）温度を用いて）上述と同様にして５０ｍｉｌおよび１００ｍｉｌのプラークにコンパウンド化した。ヘイズ測定は上述と同様にして行った。以下の試料に添加したその他の透明剤化合物は下記の通りである。
Ａ－ＤＭＤＢＳ
Ｂ－ビス（３，４－ジクロロベンジリデン）ソルビトール
Ｃ－ビス（３，４－ジフルオロベンジリデン）ソルビトール
Ｄ－ビス（３－クロロ－４－フルオロベンジリデン）ソルビトール
Ｅ－ビス（４－クロロ－３－フルオロベンジリデン）ソルビトール
ターゲットＲＣＰプラークに関する前記混合製剤についてのヘイズ結果を以下の表に示す。
【００４８】
【表１４】

表　１０

物理的な混合物である本発明のＤＢＳ化合物および
その他のポリオレフィン清澄剤

試験プラークNo.	（前述の文字で表される）他の清澄剤と混合された（前記実施例#からの）添加物 （添加物と清澄剤の混合比）	濃度 (%)	ヘイズ (%)	樹脂の等級	部分厚 (mil)	ポリマー再結晶温度 (℃)
109	1 + A [50/50]	.2	7.3	RCP	50	*
110	1 + A [50/50]	.25	6.6	RCP	50	*
111	1 + A [50/50]	.35	6.3	RCP	50	112.1
112	1 + A [50/50]	.5	6.6	RCP	50	*
113	1 + A [50/50]	.15	33.5	RCP	100	*
114	1 + A [50/50]	.2	22.4	RCP	100	*
115	1 + A [50/50]	.25	18.8	RCP	100	112.1
116	1 + A [50/50]	.35	22.3	RCP	100	*
117	1 + B [50/50] #	.35	6.4	RCP	50	*
118	1 + B [50/50] #	.5	6.6	RCP	50	*
119	1 + C [50/50] #	.35	8.1	RCP	50	*
120	1 + C [50/50] #	.5	7.7	RCP	50	*
121	1 + D [50/50] #	.35	8.0	RCP	50	*
122	1 + D [50/50] #	.5	6.9	RCP	50	*
123	1 + E [50/50] #	.35	7.7	RCP	50	*
124	1 + E [50/50] #	.5	7.0	RCP	50	*

【００４９】
結果として、本発明の化合物は、別の透明剤の存在下でもポリプロピレン中で優れたヘイズ測定結果を示した。
【００５０】
本発明は、以下に示すクレームの精神および範囲に包含される多数の変更態様および改良がある。

【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/20528 A2

(51) International Patent Classification⁷: C07D 493/04, C08K 5/12

(21) International Application Number: PCT/US01/26281

(22) International Filing Date: 23 August 2001 (23.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/653,935 1 September 2000 (01.09.2000) US
09/816,965 23 March 2001 (23.03.2001) US

(71) Applicant: **MILLIKEN & COMPANY** [US/US]; Legal Department (M-495), P.O. Box 1926, Spartanburg, SC 29304 (US).

(72) Inventors: **ANDERSON, John David O.**; 334 West Autumn Ridge Road, Moore, SC 29369 (US). **MEHL, Nathan A.**; 253 Preston Drive, Moore, SC 29369 (US).

(74) Agent: **PARKS, William S.**; Milliken & Company, Legal Department (M-495), P.O. Box 1926, Spartanburg, SC 29304 (US).

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

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

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

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

WO 02/20528 A2

(54) Title: NOVEL FLUORINATED AND ALKYLATED ALDITOL DERIVATIVES AND COMPOSITIONS AND POLYOLEFIN ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted fluorobenzylidene sorbitol acetals and polymer compositions thereof which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive fluorinated and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

Disclosure

NOVEL FLUORINATED AND ALKYLATED ALDITOL DERIVATIVES AND COMPOSITIONS AND POLYOLEFIN ARTICLES CONTAINING SAME

Technical Field

This invention relates to plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted fluoro-benzylidene sorbitol acetals and polymer compositions thereof which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive fluorinated and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

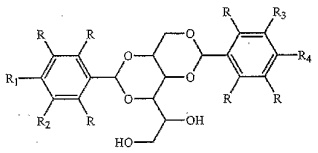
Background of the Prior Art

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

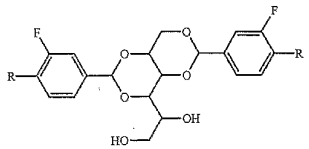
U.S. Pat. No 4,016,118 to Hamada, et al. teaches that a polyolefin plastic composition containing 0.1% to 0.7% dibenzylidene sorbitol (DBS) as an additive will show improved transparency and reduced molding shrinkage over compositions containing a substituted benzoic acid salt. Additional advancements in sorbitol-based clarification technology have been driven by the need for improved transparency, reduction of plate-out during processing, and improved organoleptic properties (e.g., odor, taste, etc.). In order to overcome these

deficiencies, many derivatives of DBS in which the aromatic rings are substituted with various groups have been proposed.

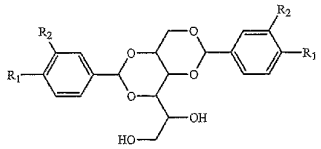
Mahaffey, in U.S. Pat. No. 4,371,645 discloses a series of dibenzylidene sorbitols having the general formula:



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



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

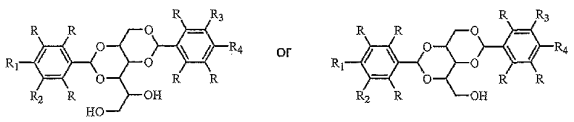


in which R_1 and R_2 are independently selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbons which together form a carbocyclic ring containing up to 5 carbon atoms. Also disclosed are polyolefin plastics containing the above group of dibenzylidene sorbitols. Videau, in U.S. Patent No. 5,696,186 discloses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

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

Detailed Description of the Invention

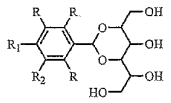
According to the present invention, a polyolefin plastic composition having improved transparency is provided which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated comonomers and at least one di-acetal of an alditol (such as sorbitol, xylitol, and ribitol), said di-acetal of the alditol having the structure:



wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is fluorine and one and only one of R_3 and R_4 is fluorine.

This invention also encompasses such specific compounds themselves, in their broadest sense defined as benzylidene alditol acetals comprising at least one substituted

benzylidene component wherein said at least one substituted benzylidene component possesses at least one fluorine pendant group and at least one other pendant group, wherein said at least one other pendant group is not hydrogen, and wherein if said at least one other pendant group is fluorine, at least one other non-hydrogen pendant group is present on said benzylidene component. Furthermore, a composition of the same type of thermoplastic comprising at least one mono-acetal alditol of the structure:



wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; R_1 and R_2 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is fluorine. Such monoacetal compounds are also encompassed within this invention.

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

The diacetals and monoacetals of the present invention are condensation products of alditol, such as sorbitol or xylitol, and a fluoro-alkyl substituted benzaldehyde. Examples of suitable substituted benzaldehydes include 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde, 3-fluoro-4-methylbenzaldehyde, 4-fluoro-2,3-dimethylbenzaldehyde, 3-fluoro-2,4-dimethylbenzaldehyde, 2,4-difluoro-3-methylbenzaldehyde, 4-fluoro-3,5-dimethylbenzaldehyde, and 3-fluoro-4-methoxybenzaldehyde. Preferred di-acetals of the present invention include bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene) sorbitol and bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene) sorbitol.

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

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

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

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

The di-acetals and monoacetals of the present invention may be prepared by a variety of techniques, some of which are known in the art. Generally, such procedures employ the reaction of one mole of D-sorbitol with about 2 moles of aldehyde (for diacetals), with 1 mole of aldehyde for monoacetals, in the presence of an acid catalyst. The temperature employed in the reaction will vary widely depending upon the characteristics, such as melting point, of the aldehyde or aldehydes employed as a starting material in the reaction. The reaction medium may be an aqueous medium or a non-aqueous medium. One very

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

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

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

The polyolefin polymers of the present invention may include aliphatic polyolefins and copolymers made from at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated comonomers. Generally, the comonomers, if present, constitute a minor amount, e.g., about 10 percent or less or even about 5 percent or less, of the entire polyolefin, based upon the total weight of the polyolefin. Such comonomers may serve to assist in clarity improvement of the polyolefin, or they may function to improve other properties of the polymer. Examples

include acrylic acid and vinyl acetate, etc. Examples of olefin polymers whose transparency can be improved conveniently according to the present invention are polymers and copolymers of aliphatic monoolefins containing 2 to about 6 carbon atoms which have an average molecular weight of from about 10,000 to about 2,000,000, preferably from about 30,000 to about 300,000, such as polyethylene, linear low density polyethylene, polypropylene, crystalline ethylenepropylene copolymer, poly(1-butene), 1-hexene, 1-octene, vinyl cyclohexane, and polymethylpentene. The polyolefins of the present invention may be described as basically linear, regular polymers that may optionally contain side chains such as are found, for instance, in conventional, low density polyethylene.

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

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

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

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

With regard to other additives it may also be desirable to employ the di-acetals or monoacetals disclosed above in combination with other conventional additives having known transparency improving effects such as, for instance, para-t-butylbenzoic acid, its salts, low molecular weight waxy polypropylene and the like. It may even be desirable to provide the particular di-acetals or monoacetals of the present invention in the polyolefin composition in combination with the previously described dibenzylidene sorbitol additive disclosed in U.S. Pat. No. 4,016,118 to Hamada et al. In such applications, generally at least about 10 percent, preferably about 25 percent, or even about 50 percent or more of the clarity improving component will be the diacetals of the present invention, with the remainder being comprised of other known clarifying agents, plasticizers, etc.

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

Other additives may also be used in the composition of the present invention, provided they do not interfere with the primary benefits of the invention. It may even be advantageous to premix these additives or similar structures with the nucleating agent in order to reduce its melting point and thereby enhance dispersion and distribution during melt processing. Of particular interest is the incorporation of the inventive symmetrical compound or compounds with, without limitation to any specific additive nucleators or clarifiers, selected amounts, for example bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (hereinafter DMDBS), bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, bis(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol, bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene) sorbitol, and bis(4-chloro-3-fluorobenzylidene) sorbitol. As noted below, such a combination provides unexpected haze benefits within target polyolefin (e.g., polypropylene) plastic articles. Such additives are well known to those skilled in the art, and include plasticizers, lubricants, catalyst neutralizers, antioxidants, light stabilizers, colorants, other nucleating agents, and the like. Some of these additives may provide further beneficial property enhancements, including improved aesthetics, easier processing, and improved stability to processing or end use conditions.

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

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

Preferred Embodiments of the Invention

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

DBS Formation

EXAMPLE 1

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

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

as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 74.20g of Bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol (as determined through Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ^{1}H NMR, and C^{13} NMR, all collectively hereinafter referred to as "standard analyses"). The purity was about 95% as determined by gas chromatography (GC). The melting point was determined to be [by Differential Scanning Calorimetry (DSC) @ 20°C/min] about 237.8°C.

EXAMPLE 2

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

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 600 mL of cyclohexane, 63.70g of 3-fluoro-4-methylbenzaldehyde (0.4611 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, 2.5 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 85.18g of Bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)sorbitol (as determined through standard analyses). The purity was about 95% as determined by GC. The melting point was determined to be (DSC @ 20°C/min) about 278.8°C.

EXAMPLE 3

Preparation of Bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)xylitol

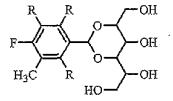
A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 35.08g of xylitol (0.2306 mole), 600 mL of cyclohexane, 63.70g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.4611 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, 2.5 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake was washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 69.46g of Bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)xylitol

(as determined through standard analyses). The purity was about 95% as determined by GC. The melting point was determined to be (DSC @ 20°C/min) about 222.9°C.

EXAMPLE 4

Preparation of 2,4-Mono(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol

A two liter cylindrical shaped reaction flask equipped with a mechanical stirrer was charged with 237.37g of sorbitol (1.303 mole), 250 mL of water, 22.50g of 4-fluoro-3-methylbenzaldehyde (0.1629 moles), 40 mL of concentrated HCl, and 0.20g of dodecylbenzene sulfonate. The reaction mixture was then stirred for 14 h at 25°C. After neutralization with 56.0g of KOH, crude 2,4-Mono(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol was filtered and collected. The crude product was recrystallized from water several times to give 3.31 g of 2,4-mono(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol having the structure of:



(through standard analyses). The purity was about 98% as judged by GC. The melting point was measured (DSC @ 20°C/min) to be about 178.0°C.

EXAMPLE 5

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

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 42.00g of sorbitol (0.2306 mole), 600 mL of cyclohexane, 73.11g of 4-chloro-3-fluorobenzaldehyde (0.4611 moles), 3.00g of p-toluenesulfonic acid, 2.5 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 93.02g of Bis(4-chloro-3-fluorobenzylidene)sorbitol (as determined through standard analyses). The purity was about 95% as judged by GC. The melting point was measured (DSC @ 20°C/min) to be about 262.0°C.

EXAMPLE 6

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

A one liter four-necked cylindrical shaped reaction flask equipped with a Dean-Stark trap, condenser, thermometer, nitrogen inlet, and a mechanical stirrer was charged with 34.30g of sorbitol (0.1883 mole), 600 mL of cyclohexane, 59.70g of 3-chloro-4-fluorobenzaldehyde (0.3765 moles), 2.50g of p-toluenesulfonic acid, 2.1 mL of water, and 210 mL of methanol. The reaction was stirred and heated under reflux with removal of water through the Dean Stark trap. The reaction becomes very thick and additional solvent is added as needed. After about six hours, the reaction is cooled, neutralized with potassium hydroxide, and filtered. The wet cake is washed thoroughly with water and cyclohexane, dried in a vacuum oven at 110°C to give 39.13g of Bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene)sorbitol (as determined through standard analyses). The purity was about 95% as judged by GC. The compound showed melting transitions (DSC @ 20°C/min) at 204.8 and 220.0°C.

Polyolefin Formation and Testing

Thermoplastic compositions (plaques) and certain gels were produced comprising a the additives from the EXAMPLEs above and sample random copolymer polypropylene (RCP) resins, polypropylene homopolymers (HP), Impact Copolymer (ICP), and Linear Low Density Polyethylene (LLDPE), produced dry blended in a Welex mixer at ~2000 rpm, extruded through a single screw extruder at 400-450° F, and pelletized. Accordingly, one kilogram batches of target polypropylene were produced in accordance with the following table:

RANDOM COPOLYMER POLYPROPYLENE COMPOSITION TABLE

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

The base resin (random copolymer, hereinafter "RCP") and all additives were weighed and then blended in a Welex mixer for 1 minute at about 1600 rpm. All samples were then melt compounded on a Killion single screw extruder at a ramped temperature from about 204° to 232°C through four heating zones. The melt temperature upon exit of the extruder die was about 246°C. The screw had a diameter of 2.54 cm and a length/diameter ratio of 24:1. Upon melting the molten polymer was filtered through a 60 mesh (250 micron) screen. Plaques of the target polypropylene were then made through extrusion into an Arburg 25 ton injection molder. The molder molder was set at a temperature anywhere between 190 and 260°C, with a range of 190 to 240°C preferred, most preferably from about 200 to 230°C (for the Tables below, the standard temperature was 220; a # denotes a temperature 210, a ^ denotes a temperature of 200, and a @ denotes a temperature of 230). The plaques had dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and were made in a mold having a mirror finish. The mold cooling circulating water was controlled at a temperature of about 25°C.

The same basic procedures were followed for the production of plaques of HP and LLDPE plastics but with the following compositions:

HOMOPOLYMER POLYPROPYLENE COMPOSITION TABLE

Component	Amount
Polypropylene homopolymer (MFI=12)(Montell 630)	1000 g
Irganox® 1010, Primary Antioxidant (from Ciba)	500 ppm
Irgafos® 168, Secondary Antioxidant (from Ciba)	1000 ppm
Calcium Stearate, Acid Scavenger	800 ppm
Inventive Diacetal (and diacetal compositions)	as noted

LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITION TABLE

Component	Amount
Dowlex® 2517 Linear Low Density Polyethylene (with Antioxidants and Acid scavengers already supplied)	1000 g
Sodium Stearate	500 ppm
Inventive Diacetal (and diacetal compositions)	as noted

The haze values were measured by ASTM Standard Test Method D1003-61 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" using

a BYK Gardner XL-211 Hazemeter. Nucleation capabilities were measured as polymer recrystallization temperatures (which indicate the rate of polymer formation provided by the presence of the nucleating additive) by melting the target plaques, cooling the plaques at a rate of about 20°C/minute, and recording the temperature at which polymer re-formation occurs. Control plaques without alditol additives as well as 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol (3,4-DMDBS) were were produced for comparative purposes for some or all of the above-noted measurements. Plaques of various thicknesses (50 mil, 100 mil, and 3 mm) were then prepared by injection molding at 400-430° F. The haze values were measured by ASTM Standard Test Method D1003-61 "Haze and luminous transmittance of transparent plastics" using a Gardner Hazemeter. Control plaques without alditol additives as well as 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol (3,4-DMDBS), 3,4-dimethyldibenzylidene xylitol (3,4-DMDBS), dibenzylidene sorbitol (DBS) alone, and NA-11 (a polyolefin nucleator available from Asahi Denka Co.) containing plaques, as noted below within the examples, were produced for comparative purposes for some or all of the above-noted measurements. An asterisk (*) denotes no measurements were taken.

TABLE 1

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp.
4	Control	----	60.9	RCP	50	94.6
5	2	.15	16.9	RCP	50	*
6	2	.25	7.8	RCP	50	111.8
7	2	.35	7.2	RCP	50	112.2
8	2	.50	7.0	RCP	50	*

TABLE 2

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp.
9	Control (#)	------	59.8	RCP	50	94.3
10	1 (#)	.16	19.2	RCP	50	*
11	1 (#)	.24	8.6	RCP	50	*
12	1 (#)	.30	7.1	RCP	50	114.1
13	1 (#)	.40	6.8	RCP	50	114.3

TABLE 3

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp.
14	Control (^)	------	61.3	RCP	50	95.1
15	3 (^)	.15	55.6	RCP	50	*
16	3 (^)	.25	49.1	RCP	50	*
17	3 (^)	.35	45.7	RCP	50	*
18	3 (^)	.50	38.0	RCP	50	108.1
19	3,4-DMDBX (^)	.50	25.0	RCP	50	109.4

TABLE 4

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)
20	Control	------	90.7	RCP	100
21	1	.25	30.0	RCP	100
22	1	.35	28.4	RCP	100
23	1	.45	27.2	RCP	100
24	5 (#)	.12	26.1	RCP	50
25	5 (#)	.16	12.4	RCP	50
26	5 (#)	.24	8.0	RCP	50
27	5 (#)	.30	7.6	RCP	50
28	5 (#)	.40	7.3	RCP	50
29	6	.25	17.0	RCP	50
30	6	.35	10.4	RCP	50
31	6	.50	8.3	RCP	50

TABLE 5

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp.
32	None (@)	-----	78.1	HP	50	107.9
33	1 (@)	.25	19.4	HP	50	121.9
34	1 (@)	.35	11.5	HP	50	125.3
35	1 (@)	.50	10.0	HP	50	*
36	4 (@)	.25	67.7	HP	50	110.3

TABLE 6

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Resin Grade	Part Thick. (mm)	Polym. Recryst. Temp.	Flex Mod. (MPa)
37	None (@)	-----	ICP	3.0	107.9	1005
38	1 (@)	.20	ICP	3.0	115.2	1138
39	1 (@)	.25	ICP	3.0	121.3	1179
40	1 (@)	.35	ICP	3.0	124.5	1207
41	NA-11	.10	ICP	3.0	122.8	1158

TABLE 7

Ex. No.	Additive – from Example # above	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick. (mil)	Polym. Recryst. Temp.
42	None (^)	-----	93.9	LLDPE	50	99.0
43	1 (^)	.15	55.3	LLDPE	50	*
44	1 (^)	.20	47.1	LLDPE	50	*
45	1 (^)	.25	47.6	LLDPE	50	108.1
46	1 (^)	.15	51.9	LLDPE	50	*
47	1 (^)	.20	53.6	LLDPE	50	*
48	3,4-DMDBS (^)	.25	53.6	LLDPE	50	108.3
49	DBS (^)	.15	63.0	LLDPE	50	*
50	DBS (^)	.25	62.6	LLDPE	50	106.1

Thus, the inventive fluoro-alkyl alditol derivatives provided similar, if not better, characteristics within the target thermoplastics as compared with the control and other compositions comprising other types of clarifying and/or nucleating additives.

Gel Formation Examples

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

TABLE 8

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
51	1,2-Propanediol	1	0.5	Y	S
52	1,2-Propanediol	1	1	Y	H
53	1,2-Propanediol	1	2	Y	H
54	1,2-Propanediol	1	3	Y	H
55	1,2-Propanediol	1	5	Y	H
56	1,3-Propanediol	1	0.5	N	-----
57	1,3-Propanediol	1	1	Y	S
58	1,3-Propanediol	1	2	Y	H
59	1,3-Propanediol	1	3	Y	H
60	1,3-Propanediol	1	5	Y	H
61	Triethylene Glycol	1	0.5	N	-----
62	Triethylene Glycol	1	1	N	-----
63	Triethylene Glycol	1	2	Y	H
64	Triethylene Glycol	1	3	Y	H
65	Triethylene Glycol	1	5	Y	H
66	Poly(ethyleneglycol)	1	0.5	N	-----
67	Poly(ethyleneglycol)	1	1	N	-----
68	Poly(ethyleneglycol)	1	2	Y	H
69	Poly(ethyleneglycol)	1	3	Y	H
70	Poly(ethyleneglycol)	1	5	Y	H
71	1-Butanol	1	0.5	Y	S
72	1-Butanol	1	1	Y	S
73	1-Butanol	1	2	Y	H
74	1-Butanol	1	3	Y	H
75	1-Butanol	1	5	Y	H
76	Mineral Oil	1	0.5	Y	S
77	Mineral Oil	1	1	Y	S
78	Mineral Oil	1	2	Y	S
79	Mineral Oil	1	3	Y	S
80	Mineral Oil	1	5	Y	S
81	Xylene	1	0.5	Y	S
82	Xylene	1	1	Y	S
83	Xylene	1	2	Y	S
84	Xylene	1	3	Y	S
85	Xylene	1	5	Y	S
86	2-Chlorotoluene	1	0.5	Y	S
87	2-Chlorotoluene	1	1	Y	S
88	2-Chlorotoluene	1	2	Y	H
89	2-Chlorotoluene	1	3	Y	H
90	2-Chlorotoluene	1	5	Y	H

TABLE 9

Ex. No.	Solvent	Additive – from Example # above	DBS Conc. (weight %)	Gel Formation (Y/N)	Gel Character (Hard/Soft)
91	1,2-Propanediol	2	0.5	Y	S
92	1,2-Propanediol	2	1	Y	H
93	1,2-Propanediol	2	3	Y	H
94	1,3-Propanediol	2	0.5	N	-----
95	1,3-Propanediol	2	1	Y	H
96	1,3-Propanediol	2	3	Y	H
97	1-Butanol	2	0.5	Y	S
98	1-Butanol	2	1	Y	H
99	1-Butanol	2	3	Y	H
100	2-Chlorotoluene	2	0.5	Y	S
101	2-Chlorotoluene	2	1	Y	S
102	2-Chlorotoluene	2	3	Y	S
103	Nitrobenzene	2	0.5	Y	H
104	Nitrobenzene	2	1	Y	H
105	Nitrobenzene	2	3	Y	H
106	Benzonitrile	2	0.5	Y	S
107	Benzonitrile	2	1	Y	H
108	Benzonitrile	2	3	Y	H

Thus, the inventive fluoro-alkyl alditol derivatives provide excellent gelling capabilities for solvents, depending on their concentration without the target solvents.

Compositions with Other Clarifiers

Formulations of the inventive compound from Example 1 above were then produced incorporating other polyolefin clarifying benzylidene derivative compounds (such as DMDBS, etc., as listed in the Table below) in various proportions. RCP polypropylene was compounded as noted above (with lower molder barrel temperatures of about 200°C marked with a #) but with mixtures of such other clarifiers and the inventive compounds of Example 1 into 50 mil and 100 mil plaques. Haze measurements were taken as noted above as well. The other clarifier compounds added within the samples below are as follows:

A- DMDBS

B- Bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol

C- Bis(3,4-difluorobenzylidene0 sorbitol

D- Bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene0 sorbitol

E- Bis(4-chloro-3-fluorobenzylidene) sorbitol

The haze results for such mixed formulations within target RCP plaques are tabulated below:

TABLE 10

Physical Mixtures Inventive DBS Compounds And Other Polyolefin Clarifiers

Test Plaque No.	Additive (Example # from above) mixed with other clarifiers (letter from above) (plus ratio of Additive to clarifier)	Conc. (%)	Haze (%)	Resin Grade	Part Thick (mil)	Polym. Recryst. Temp. (°C)
109	1 plus A [50/50]	.2	7.3	RCP	50	*
110	1 plus A [50/50]	.25	6.6	RCP	50	*
111	1 plus A [50/50]	.35	6.3	RCP	50	112.1
112	1 plus A [50/50]	.5	6.6	RCP	50	*
113	1 plus A [50/50]	.15	33.5	RCP	100	*
114	1 plus A [50/50]	.2	22.4	RCP	100	*
115	1 plus A [50/50]	.25	18.8	RCP	100	112.1
116	1 plus A [50/50]	.35	22.3	RCP	100	*
117	1 plus B [50/50] #	.35	6.4	RCP	50	*
118	1 plus B [50/50] #	.5	6.6	RCP	50	*
119	1 plus C [50/50] #	.35	8.1	RCP	50	*
120	1 plus C [50/50] #	.5	7.7	RCP	50	*
121	1 plus D [50/50] #	.35	8.0	RCP	50	*
122	1 plus D [50/50] #	.5	6.9	RCP	50	*
123	1 plus E [50/50] #	.35	7.7	RCP	50	*
124	1 plus E [50/50] #	.5	7.0	RCP	50	*

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

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

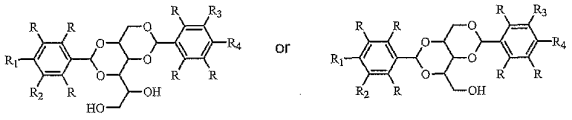
Claims

What is claimed is:

1. A benzylidene alditol acetal comprising at least one substituted benzylidene component wherein said at least one substituted benzylidene component possesses at least one fluorine pendant group and at least one other pendant group, wherein said at least one other pendant group is not hydrogen, and wherein if said at least one other pendant group is fluorine, at least one other non-hydrogen pendant group is present on said benzylidene component.

2. A compound of Structure (I) or Structure (II):

(I) (II)

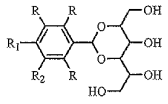


wherein R is independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is fluorine, only one of R_3 and R_4 is fluorine, and wherein at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is a lower alkyl group.

3. The compound of Claim 2 wherein said compound is selected from the group consisting of bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)-sorbitol; bis(4-fluoro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-2,4-dimethylbenzyl-idene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-difluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol.

4. A compound of the structure (III)

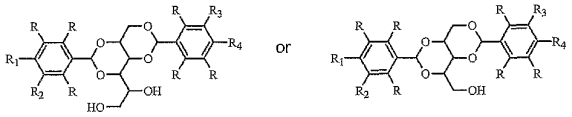
(III)



wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; R_1 and R_2 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is fluorine.

5. A polyolefin plastic composition having improved transparency and nucleation, which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated aliphatic comonomers and at least one di-acetal of an alditol; said di-acetal of the alditol having the structures (I) and (II)

(I) (II)



wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is fluorine, only one of R_3 and R_4 is fluorine, and wherein at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is a lower alkyl group.

6. The composition of claim 5, wherein said di-acetal is selected from bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)-sorbitol; bis(4-fluoro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-2,4-dimethylbenzyl-idene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-difluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol.

7. The composition of claim 5, wherein said aliphatic monoolefin is selected from the group consisting of ethylene, propylene, copolymers of ethylene and propylene, and 1-butene.

8. The composition of claim 5, wherein said di-acetal is provided in said polymer in substantially pure form.

9. The composition of claim 5, wherein said diacetal is provided in the form of an admixture with dibenzylidene sorbitol.

10. The composition of claim 5, wherein said aliphatic monoolefin is selected from the group consisting of ethylene, propylene, copolymers of ethylene and propylene, and 1-butene.

11. The composition of claim , wherein said di-acetal is provided in said polymer in substantially pure form.

12. The composition of claim 6, wherein said diacetal is provided in the form of an admixture with dibenzylidene sorbitol.

13. The composition of claim 5, which further includes at least one plasticizer selected from the group consisting of dioctyl phthalate, dibutyl phathalate, dioctyl sebacate, mineral oil, and dioctyl adipate.

14. A polyolefin plastic composition having improved transparency, which comprises at least one homopolymer of an aliphatic monoolefin or a copolymer containing an aliphatic monoolefin, said monoolefin containing from 2 to about 6 carbon atoms having an average molecular weight of from about 10,000 to about 500,000 and one or more ethylenically unsaturated aliphatic comonomers, said copolymer having been made by polymerizing said monoolefin with said comonomer; and at least one di-acetal of sorbitol selected from bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)sorbitol; bis(4-fluoro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-2,4-

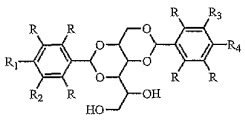
dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-difluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; the proportion of the di-acetal being from about 0.01 to about 2 percent by weight based upon the total weight of the composition.

15. The composition of claim 14, wherein the aliphatic monoolefin is selected from the group consisting of ethylene, propylene, 1-butene, vinyl cyclohexane, and methylpentene.

16. A solid gelled composition comprising:

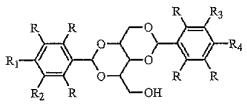
(a) about 0.25% to about 10% of a gelling agent selected from at least one di-acetal of an alditol (such as sorbitol, xylitol, and ribitol) and mixtures thereof; said di-acetal of the alditol having the structure (I) or (II)

(I)



or

(II)



wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is fluorine, only one of R_3 and R_4 is fluorine, and wherein at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is a lower alkyl group; and

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

17. A solid gel according to claim 16 wherein the solvent is selected from the group consisting of monohydric alcohols, polyhydric alcohols, propylene carbonate, propylene glycol, dipropylene glycol, DMSO, DMF, NMP, water, and mixtures thereof.

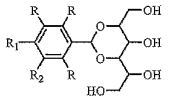
18. A solid gel according to claim 17 wherein the solvent is selected from the group consisting of propylene carbonate, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,2-butylene glycol, diethylene glycol, isopropanol, isobutanol,

monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, 1,3-butylene glycol, 2,3-butylene glycol, dipropylene glycol, 2,4-dihydroxy-2-methylpentane, and mixtures thereof.

19. A solid gel according to claim 17 wherein the solvent is selected from aromatics, halogenated aromatics, nitrated aromatics, ketones, amines, nitriles, esters, aldehydes, and mixtures thereof.

20. A polyolefin plastic composition having improved transparency and nucleation, which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated aliphatic comonomers and at least one monoacetal of alditol of the structure (III)
of the structure (III)

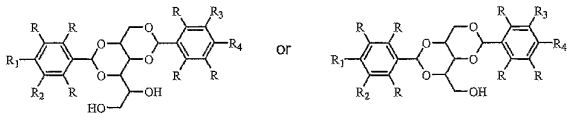
(III)



wherein R is independently selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; R_1 and R_2 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; with the proviso that one and only one of R_1 and R_2 is fluorine.

21. A polyolefin additive composition comprising at least one compound conforming to the formula of either Structure (I) or Structure (II):

(I) (II)



wherein R is independently selected from the group consisting of hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, chlorine, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are independently selected from the group consisting of lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is fluorine, only one of R_3 and R_4 is fluorine, and wherein at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is a lower alkyl group, and at least one other clarifying agent.

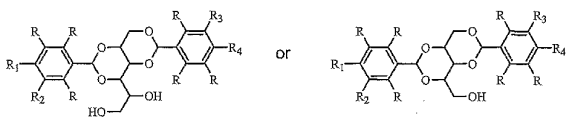
22. The composition of Claim 21 wherein said compound is selected from the group consisting of bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)-sorbitol; bis(4-fluoro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-2,4-dimethylbenzyl-idene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-difluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol.

23. The composition of Claim 22 wherein said other clarifying agent is selected from at least one dibenzylidene sorbitol derivative.

24. The composition of Claim 23 wherein said at least one dibenzylidene sorbitol derivative is selected from the group consisting of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (hereinafter DMDBS), bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, bis(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol, bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene) sorbitol, and bis(4-chloro-3-fluorobenzylidene) sorbitol.

25. A polyolefin plastic composition having improved transparency and nucleation, which comprises a polymer selected from aliphatic polyolefins and copolymers containing at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated aliphatic comonomers and at least one di-acetal of an alditol; said di-acetal of the alditol having the structures (I) and (II)

(I) (II)



wherein R is selected from hydrogen, lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; R_1, R_2, R_3, and R_4 are selected from lower alkyl groups containing 1-4 carbon atoms, lower alkoxy groups, and fluorine; with the proviso that only one of R_1 and R_2 is fluorine, only one of R_3 and R_4 is fluorine, and wherein at least one of R_1, R_2, R_3, and R_4 is a lower alkyl group, wherein said polyolefin also comprises at least one other clarifying agent.

26. The composition of claim 25, wherein said di-acetal is selected from bis(4-fluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methylbenzylidene)-sorbitol; bis(4-fluoro-2,3-dimethylbenzylidene)sorbitol; bis(3-fluoro-2,4-dimethylbenzyl-idene)sorbitol; bis(3-fluoro-4-methoxy-benzylidene)sorbitol; and bis(2,4-difluoro-3-methylbenzylidene)sorbitol.

27. The composition of Claim 26 wherein said other clarifying agent is selected from at least one dibenzylidene sorbitol derivative.

28. The composition of Claim 27 wherein said at least one dibenzylidene sorbitol derivative is selected from the group consisting of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol (hereinafter DMDBS), bis(3,4-dichlorobenzylidene) sorbitol, bis(3,4-difluorobenzylidene) sorbitol, bis(3-chloro-4-fluorobenzylidene) sorbitol, and bis(4-chloro-3-fluorobenzylidene) sorbitol.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/020528 A3

(51) International Patent Classification⁷: C07D 493/04, C08K 5/15, C07D 319/06

(21) International Application Number: PCT/US01/26281

(22) International Filing Date: 23 August 2001 (23.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/653,935 1 September 2000 (01.09.2000) US
09/816,965 23 March 2001 (23.03.2001) US

(71) Applicant: MILLIKEN & COMPANY [US/US]; Legal Department (M-495), P.O. Box 1926, Spartanburg, SC 29304 (US).

(72) Inventors: ANDERSON, John David O.; 334 West Autumn Ridge Road, Moore, SC 29369 (US). MEHL, Nathan A.; 253 Preston Drive, Moore, SC 29369 (US).

(74) Agent: PARKS, William S.; Milliken & Company, Legal Department (M-495), P.O. Box 1926, Spartanburg, SC 29304 (US).

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

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

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
4 July 2002

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

WO 02/020528 A3

(54) Title: FLUORINATED AND ALKYLATED ALDITOL DERIVATIVES AND POLYOLEFIN ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Plastic additives which are useful as nucleating agents and which are especially useful for improving the optical properties of polymeric materials are provided. More particularly, this invention relates to certain alkyl (or alkoxy) substituted fluorobenzylidene sorbitol acetals and polymer compositions thereof which may be utilized within, as merely examples, food or cosmetic containers and packaging. These inventive fluorinated and alkylated benzylidene sorbitol acetals are also useful as gelling agents for water and organic solvents, particularly those used in the preparation of antiperspirant gel sticks.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No
PCT/US 01/26281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D493/04 C08K5/15 C07D319/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 19221 A (PROCTER & GAMBLE) 12 November 1992 (1992-11-12) cited in the application page 7; examples ---	1-3, 5-19, 21-28
X	US 5 609 855 A (OH YOUNG S ET AL) 11 March 1997 (1997-03-11) cited in the application column 4 ---	1-3, 5-19, 21-28
X	US 4 371 645 A (MAHAFFEY JR ROBERT L) 1 February 1983 (1983-02-01) cited in the application claim 1; examples 7,10 --- -/--	1-3, 5-19, 21-28

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 May 2002	14/05/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	De Jong, B

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/26281

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 260 (C-607), 15 June 1989 (1989-06-15) -& JP 01 062377 A (KAO CORP), 8 March 1989 (1989-03-08) page 531, right-hand column ---	1-3, 5-19, 21-28
X	EP 0 421 329 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) 10 April 1991 (1991-04-10) claim 1 ---	1-3, 5-19, 21-28
X	US 4 808 650 A (TITUS GEORGE R ET AL) 28 February 1989 (1989-02-28) cited in the application example 1 -----	1-3, 5-19, 21-28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In' itional Application No
PCT/US 01/26281

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9219221	A	12-11-1992	AT	117542 T	15-02-1995
			AU	1990492 A	21-12-1992
			CA	2102499 A1	07-11-1992
			CN	1067381 A	30-12-1992
			DE	69201304 D1	09-03-1995
			DE	69201304 T2	20-07-1995
			EP	0583396 A1	23-02-1994
			IE	921443 A1	18-11-1992
			JP	6507413 T	25-08-1994
			MX	9202104 A1	01-12-1993
			PT	100462 A	31-08-1993
			US	5346694 A	13-09-1994
			WO	9219221 A2	12-11-1992
US 5609855	A	11-03-1997	AU	7687691 A	30-10-1991
			CA	2077437 A1	07-10-1991
			DE	69117056 D1	21-03-1996
			EP	0523168 A1	20-01-1993
			IE	911138 A1	09-10-1991
			NZ	237700 A	25-11-1993
			PT	97271 A	31-12-1991
			WO	9115191 A1	17-10-1991
US 4371645	A	01-02-1983	BE	888550 A1	26-10-1981
			CA	1161975 A1	07-02-1984
			DE	3116408 A1	28-01-1982
			FR	2481296 A1	30-10-1981
			GB	2077255 A ,B	16-12-1981
			IT	1143201 B	22-10-1986
			JP	1374178 C	07-04-1987
			JP	56161444 A	11-12-1981
			JP	61040254 B	08-09-1986
			LU	83317 A1	24-07-1981
			MX	158562 A	15-02-1989
			NL	8102012 A ,B,	16-11-1981
JP 01062377	A	08-03-1989	JP	1995391 C	22-11-1995
			JP	7020968 B	08-03-1995
EP 0421329	A	10-04-1991	JP	2069261 C	10-07-1996
			JP	3120284 A	22-05-1991
			JP	7091301 B	04-10-1995
			DE	69018186 D1	04-05-1995
			DE	69018186 T2	24-08-1995
			EP	0421329 A2	10-04-1991
			KR	9408424 B1	14-09-1994
			US	5120863 A	09-06-1992
US 4808650	A	28-02-1989	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	ＦＩ	テーマコード（参考）
// Ａ６１Ｋ 7/32	Ａ６１Ｋ 7/32	

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

(72)発明者 ネーサン・エイ・メール
アメリカ合衆国２９３６９サウス・カロライナ州ムーア、プレストン・ドライブ２５３番

Ｆターム(参考) 4C022 GA04 GA13
4C071 AA01 BB01 CC14 DD22 EE06 FF16 GG02 LL03
4C083 AC841 AD021 CC17 DD11 DD41
4J002 BB031 BB051 BB121 BB151 BB171 EL106 FD206