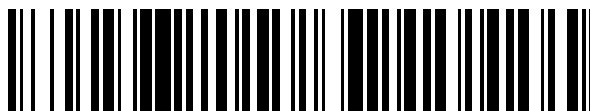


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 763**

51 Int. Cl.:

C07C 69/40 (2006.01)
C07C 69/44 (2006.01)
C07C 69/50 (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2005 E 05720171 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1724252**

54 Título: **Compuesto y composición que contiene el mismo**

30 Prioridad:

12.03.2004 JP 2004070791

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.02.2016

73 Titular/es:

**mitsui chemicals, inc. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**TSUKAMOTO, KAZUYA;
ARASHIBA, NOBUMASA;
NAGATOMO, AKINORI;
OOGAKI, KOUKI y
KOBAYASHI, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 558 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuesto y composición que contiene el mismo

CAMPO TÉCNICO

[0001] Esta invención hace referencia a una composición o compuesto novedosos que mejoran una durabilidad de adherencia a un material de refuerzo metálico como un cable de acero usado para productos de caucho como una llanta neumática, una correa industrial y similares. Más específicamente, esta invención hace referencia a un compuesto que tiene una estructura específica capaz de mejorar la facilidad para trabajar una composición de caucho obtenida mediante la combinación con caucho y de desarrollar de manera estable una adherencia inicial y una adherencia curada por humedad a un material de refuerzo metálico independientemente del periodo de almacenamiento de la composición de caucho, así como una composición que contiene principalmente el compuesto antes mencionado.

TÉCNICA PRECEDENTE

[0002] En los productos de caucho que requieren especialmente resistencia como neumáticos para automóviles, cintas transportadoras, mangueras y similares, se usa un material compuesto formado revistiendo un material de refuerzo metálico como un cable de acero con una composición de caucho con el fin de reforzar el caucho para mejorar la resistencia y durabilidad. Para que el material compuesto de metal-caucho desarrolle un alto efecto de refuerzo para proporcionar fiabilidad, es necesaria una adhesividad estable, que no dependa de las condiciones de mezcla, combinación, almacenamiento y demás, entre el caucho y el material de refuerzo metálico. Para obtener dicho material compuesto, se utiliza comúnmente la llamada adherencia por vulcanización directa, en la que los materiales de refuerzo metálicos como cables de acero y similares zincados, latonados o similar son integrados en la composición de caucho que contiene azufre y adheridos a la misma al mismo tiempo que la vulcanización del caucho durante la vulcanización mediante calor. Hasta el momento, se han llevado a cabo diversas investigaciones para mejorar la adhesividad, específicamente la adherencia curada por humedad entre el caucho y el material de refuerzo metálico en la adherencia por vulcanización directa.

[0003] Por ejemplo, se presenta una composición de caucho en la que se combina una resorcina o una resina de resorcina-formaldehído (en lo sucesivo abreviado como "resina RF") obtenida por la condensación de resorcina y formalina para mejorar la adherencia curada por humedad (véase JP-A-2001-234140). La adherencia curada por humedad entre el cable de acero y el caucho se ve ciertamente mejorada por la combinación de la resina RF.

[0004] Sin embargo, la resorcina o la resina RF es pobre en la compatibilidad con el caucho debido a que la polaridad es muy alta, y se causa precipitación de la resorcina o la resina RF o el así llamado *blooming* o eflorescencia de acuerdo con las condiciones de mezcla, composición, almacenamiento y demás, de manera que se teme dañar la apariencia del producto de caucho. Además, cuando la composición de caucho es almacenada durante un largo periodo de tiempo que va desde la composición hasta la adherencia por vulcanización, se provoca un problema de deterioro de la adhesividad por *blooming* o eflorescencia, de manera que es necesario llevar a cabo rápidamente la adherencia por vulcanización de la composición de caucho que contiene la resorcina o la resina RF, lo que puede limitar la productividad del producto de caucho.

[0005] También se ha presentado un material adhesivo hecho de un poliéster mixto que tiene un esqueleto de resorcina con un peso molecular medio en peso de 3000-45000 (véase JP-A-7-118621). Aunque el poliéster mixto que tiene un peso molecular alto es más compatible con el caucho comparado con la resina RF, la compatibilidad todavía no es satisfactoria. Además, cuando el poliéster mixto que tiene un alto peso molecular se combina con caucho, la viscosidad del caucho compuesto aumenta para provocar un problema de reducción de la facilidad para trabajarlo, y la adherencia curada por humedad no es suficiente.

[0006] Se conocen derivados de fenol en la técnica. EP0351832 revela un material óptico no lineal proporcionado mediante la mezcla de un cristal líquido polimérico que tiene un centro quiral y un compuesto óptico no lineal. FR2084347 revela ácidos orgánicos y derivados de ácidos para su uso como antivelo o *anti-foggants* en emulsiones de haluro de plata. El número de registro del Chemical Abstracts Service (CAS) 60179-58-0 hace referencia a bis-(2-hidroxifenil éter) ácido malónico. JP6328429 proporciona una composición de cristal líquido polimérico. JP52090307 revela un material fotosensible de desarrollo térmico para un patrón de impresión electrostática. JP58108527 revela un material fotográfico polimérico. JIN J II et al, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS vol. 28, nº 4, 1990, págs. 531 - 543 revela el compuesto 1,10-bis(4-hidroxifenoxycarbonil) decano. JP7118621 revela un adhesivo para unir caucho a material de refuerzo.

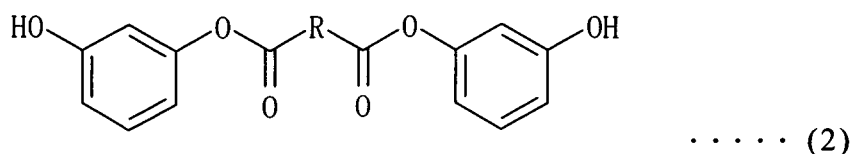
SUMARIO DE LA INVENCION

[0007] Por tanto, constituye un objeto de la invención proporcionar un compuesto que tenga una estructura

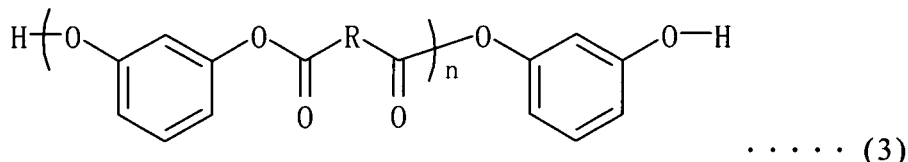
específica capaz de eliminar la eflorescencia, que se observó en la composición de la resorcina o la resina RF, en la mayor medida posible mientras se mantiene la facilidad de trabajo y alta adhesión curada por humedad de la composición de caucho en el momento de la composición con el caucho, y se reduce el deterioro de la adhesividad durante el almacenamiento de la composición de caucho, y desarrolla una excelente estabilidad de adhesión, así como una composición que contiene el compuesto antes mencionado como un componente principal.

[0008] Los inventores han realizado diversos estudios para lograr el objeto anterior, y han descubierto que cuando el compuesto que tiene una estructura específica o la composición que contiene el compuesto como componente principal es combinado con caucho, la facilidad para trabajar la composición de caucho, que es un problema en la combinación de la resorcina o resina RF con caucho, puede mejorarse mientras se mantiene una adherencia curada por humedad igual o superior a la del sistema que contiene resorcina o resina RF para eliminar la aparición de eflorescencia y puede lograrse una excelente estabilidad de adherencia sin depender de las condiciones de composición, almacenamiento, etc., y como resultado se ha logrado la invención.

[0009] Es decir, la invención se centra en un compuesto representado por la fórmula general (1) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2)



(donde R es un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16); y una composición que comprende un 60-100% en peso del compuesto representado por la fórmula general (2), un 0-20% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 2, un 0-10% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 3 y un 0-10% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 4-6, siempre que la composición no incluya un material puro consistente en un 100% en peso del compuesto representado por la fórmula general (2):



(donde R es un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16 y n es un número entero de 2-6).

[0010] Según la invención, pueden proporcionarse compuestos capaces de eliminar la eflorescencia, que se observa en la composición de la resorcina o la resina RF, en la medida de lo posible mientras que mantiene la facilidad de trabajo y una alta adherencia curada por humedad de la composición de caucho obtenidas mediante la composición con el caucho, se reduce el deterioro de la adhesividad durante el almacenamiento de la composición de caucho y se desarrolla de manera estable la adhesividad así como la composición que contiene el compuesto arriba mencionado como un componente principal.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

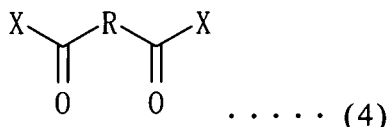
[0011] La invención se describirá en detalle a continuación. El compuesto de la invención se representa mediante la fórmula general (2). R en la fórmula general (2) es un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16.

[0012] Como el grupo alifático divalente que presenta un número de carbonos de 1-16 se mencionan, por ejemplo, grupos alquilenos ramificados o lineales como grupo metileno, grupo etileno, grupo butileno, grupo isobutileno, grupo octileno, grupo 2-etil-hexileno y similares; los grupos alquenileno ramificados o lineales como

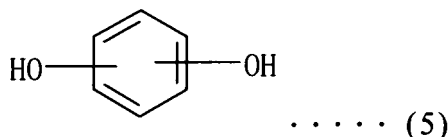
grupo vinileno (grupo etenileno), grupo butenileno, grupo octenileno y similares; un grupo alquileo sustituido o un grupo alquenileno sustituido en el que el átomo de hidrógeno en el grupo alquileo o alquenileno antes mencionado es sustituido con grupo hidroxilo, grupo amino o similares; y un grupo cicloalifático como grupo ciclohexileno o similares. Entre ellos, un grupo alquileo que tiene un número de carbono de 2-10 es preferible por razones de disponibilidad, y el grupo etileno, grupo butileno y grupo octileno son especialmente preferibles.

[0013] Entre ellos, son preferibles bis(3-hidroxifenil) malonato, bis(3-hidroxifenil) succinato, bis(3-hidroxifenil) fumarato, bis(3-hidroxifenil) maleato, bis(3-hidroxifenil) malato, bis(3-hidroxifenil) itaconato, bis(3-hidroxifenil) citraconato, bis(3-hidroxifenil) adipato, bis(3-hidroxifenil) tartrato, bis(3-hidroxifenil) azelato, bis(3-hidroxifenil) sebacato y bis(3-hidroxifenil) ciclohexanedicarboxilato, y son especialmente preferibles bis(3-hidroxifenil) succinato, bis(3-hidroxifenil) adipato y bis(3-hidroxifenil) sebacato.

[0014] El método de producción del compuesto representado por la fórmula general (2) no se limita específicamente, pero es producido, por ejemplo, haciendo reaccionar un haluro de ácido dicarboxílico representado por la siguiente fórmula general (4):



(donde R es un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16, y X es un átomo de halógeno) con un compuesto representado por la siguiente fórmula general (5):



en presencia o ausencia de una base, donde los grupos -OH son meta para producir la fórmula general (2).

[0015] En la fórmula general (4), R tiene el mismo significado que R en la fórmula general (2), y X es un átomo de halógeno. Como átomo de halógeno, son preferibles un átomo de cloro y un átomo de bromo.

[0016] Como el compuesto representado por la fórmula general (4) se mencionan dicloruros de ácido dicarboxílico alifático como dicloruro de malonilo, dicloruro de succinilo, dicloruro de fumarilo, dicloruro de maleilo, dicloruro de glutarilo, dicloruro de adipilo, dicloruro de suberoilo, dicloruro de azelaolo, dicloruro de sebacoilo, dicloruro de 1,10-decanodicarbonilo, dicloruro de 1,12-dodecanodicarbonilo, dicloruro de 1,16-hexadecanodicarbonilo y similares; dicloruros de ácido dicarboxílico cicloalifático como dicloruro de ciclohexanodicarbonilo, dicloruro de ciclohexenodicarbonilo y similares; dibromuros de ácido dicarboxílico alifático como dibromuro de malonilo, dibromuro de succinilo, dibromuro de fumarilo, dibromuro de maleilo, dibromuro de glutarilo, dibromuro de adipilo, dibromuro de suberoilo, dibromuro de azelaolo, dibromuro de sebacoilo, dibromuro de 1-10-decanodicarbonilo, dibromuro de 1,12-dodecanodicarbonilo, dibromuro de 1,16-hexadecanodicarbonilo y similares; y dibromuros de ácido dicarboxílico cicloalifático como dibromuro de ciclohexanodicarbonilo, dibromuro de ciclohexenodicarbonilo y similares. Entre ellos, son preferibles el dicloruro de malonilo, dicloruro de succinilo, dicloruro de adipilo, dicloruro de azelaolo, dicloruro de sebacoilo, dibromuro de malonilo, dibromuro de succinilo, dibromuro de adipilo, dibromuro de azelaolo y dibromuro de sebacoilo.

[0017] El compuesto representado por la fórmula general (5) es resorcina.

[0018] Como base usada en la reacción del compuesto representado por la fórmula general (4) con el compuesto representado por la fórmula general (5) se usan normalmente bases orgánicas como piridina, β-picolina, N-metilmorfolina, dimetilalanina, dietilalanina, trimetilamina, trietilamina, tributilamina y similares.

[0019] Cuando el compuesto representado por la fórmula general (4) se hace reaccionar con el compuesto representado por la fórmula general (5), una ratio molar del compuesto representado por la fórmula general (4) al compuesto representado por la fórmula general (5) es normalmente 1:4 - 1:30.

[0020] Cuando el compuesto representado por la fórmula general (4) se hace reaccionar con el compuesto representado por la fórmula general (5), puede usarse un solvente con el fin de disolver los materiales de partida.

Como solvente pueden usarse las bases orgánicas antes mencionadas en su estado natural y otros solventes orgánicos que no obstaculicen la reacción. Como último solvente se menciona éter como éter dimetilico, dioxano o similares.

5 **[0021]** Cuando el compuesto representado por la fórmula general (4) se hace reaccionar con el compuesto representado por la fórmula general (5), la temperatura de reacción es normalmente de -20°C - 100°C.

10 **[0022]** El compuesto representado por la fórmula general (2) y obtenido de la reacción antes mencionada puede aislarse de la mezcla de reacción mediante un método conocido. Se menciona un método en el que la base orgánica y el compuesto representado por la fórmula general (5) usado para la reacción y además un solvente orgánico si se usa para la reacción son evaporado y secados por una operación de destilación al vacío o similar, un método en el que se añade un solvente pobre para el compuesto representado por la fórmula general (2) a la mezcla de reacción para llevar a cabo reprecipitación, un método en el que se añade agua y un solvente orgánico inmiscible en agua a la mezcla de reacción para extraer en una fase orgánica, etc. Además, en algunos casos, puede ser purificado por recristalización.

15 **[0023]** Como solvente pobre para el compuesto representado por la fórmula general (2) normalmente se usa agua. Además, como solvente orgánico inmiscible en agua se usan ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo y similares; y cetonas como metil isobutil cetona, diisobutil cetona y similares.

20 **[0024]** Cuando se usa resorcina como el compuesto representado por la fórmula general (5), puede obtenerse una composición compuesta principalmente del compuesto representado por la fórmula general (2) y que comprende el compuesto representado por la fórmula general (2) y el compuesto representado por la fórmula general (3).

[0025] R en la fórmula general (3) tiene el mismo significado que R en la fórmula general (2), y n es un número entero de 2-6.

25 **[0026]** Por ejemplo, la composición obtenida usando resorcina en la reacción arriba mencionada y comprende el compuesto representado por la fórmula general (2) y el compuesto representado por la fórmula general (3) normalmente incluye un 60-100% en peso del compuesto representado por la fórmula general (2), un 0-20% en peso del compuesto representado por la fórmula general (3) donde n es 2, un 0-10% en peso del compuesto representado por la fórmula general (3) donde n es 3, y aproximadamente un 10% en peso en el total de los compuestos representados por la fórmula general (3) donde n es 4-6. La ratio de estos compuestos puede controlarse ajustando una ratio molar del compuesto representado por la fórmula general (4) a resorcina.

30 **[0027]** La composición que comprende el compuesto representado por la fórmula general (3) también puede aislarse de la mezcla de reacción que los contiene del mismo modo que el método de aislamiento del compuesto representado por la fórmula general (2).

35 **[0028]** En caso de que la composición contenga no menos del 60% en peso del compuesto representado por la fórmula general (2), la adherencia curada por humedad cuando se está combinando con caucho y es adherido se mejora. En vista de la mejora de la adherencia curada por humedad, el contenido del compuesto representado por la fórmula general (2) es más preferiblemente 70-100% en peso, aún más preferiblemente 80-100% en peso.

40 **[0029]** El compuesto según la invención y la composición que contiene dicho compuesto como componente principal tienen la característica de mezclarse fácilmente con un componente de caucho en comparación con la resorcina o la resina RF. Por lo tanto, la composición de caucho que comprende el compuesto según la invención y la composición que contiene dicho compuesto como componente principal tienden a provocar escasamente eflorescencia en comparación con la composición de caucho que comprende resorcina o la resina RF. Esto se presume debido al hecho de que el compuesto según la invención y la composición que contiene dicho compuesto como componente principal son bajos en polaridad en comparación con la resorcina y la resina RF. Además, la composición de caucho que comprende el compuesto según la invención y la composición que contiene dicho compuesto como componente principal son excelentes en la estabilidad de adherencia independientemente del periodo de almacenamiento. Por tanto, el compuesto según la invención y la composición que contiene dicho compuesto como componente principal son útiles como mejorador de la adherencia.

<Ejemplo>

50 **[0030]** La invención se describirá en detalle en relación con los siguientes ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos, pero la invención no queda limitada a estos ejemplos.

(Ejemplo 1)

[0031] Se mantiene una solución de 330,6 g (3,0 mol) de resorcina en 600,0 g de piridina por debajo de 15°C en un baño de hielo, y se dejan gotear 54,9 g (0,30 mol) de cloruro de adipato de manera gradual en la solución. Tras el goteo, la temperatura de la mezcla de reacción resultante es elevada a temperatura ambiente y se deja reposar durante todo un día y noche para completar la reacción. A partir de la mezcla de reacción, se extrae por destilación piridina bajo una presión reducida, y al residuo resultante se le añaden 1200 g de agua y se enfría en hielo para precipitar un depósito. El depósito precipitado es filtrado y lavado con agua, y el cuerpo húmedo así obtenido es secado en vacío para obtener 84 g de un polvo blanco/amarillo claro. El polvo es tratado mediante una cromatografía líquida facilitada con una unidad preparativa bajo las siguientes condiciones para retirar de la mezcla una elución que contiene un componente principal. Se recupera un cristal precipitado por la concentración de la elución mediante filtración y se seca un vacío para obtener un cristal que tiene un punto de fusión de 140-143°C. Como resultado de un análisis con HPLC, este cristal es bis(3-hidroxifenil) adipato con una pureza del 98%.

[0032] Las condiciones de HPLC preparativa son las siguientes:

Columna: Shim-pack PREP-ODS (fabricada por SHIMADZU Corporation)
Temperatura de la columna: 25°C
Solución eluyente: medio mixto de metanol/agua (85/15 (% en peso))
Índice de flujo de la solución eluyente: 3 ml/min.
Detector: Detector de UV (254 nm).

[0033] Además, los datos de identificación de bis(3-hidroxifenil) adipato se muestran de la siguiente manera:

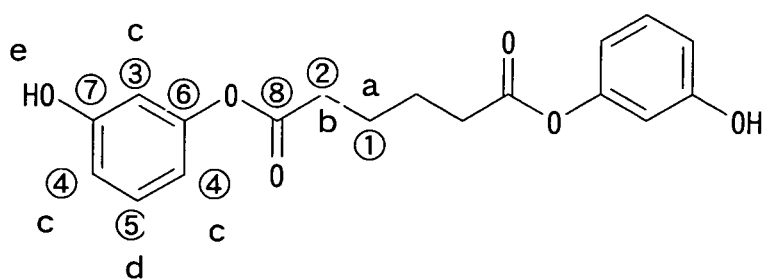
Datos de espectro MS
EI(Pos.) m/z=330
Datos de espectro IR
3436 cm⁻¹ : grupo hidroxilo
2936 cm⁻¹ : alquilo
1739 cm⁻¹ : éster
Se muestran datos de espectros RMN en la Tabla 1-1 y Tabla 1-2.

Tabla 1-1

RMN C	
Símbolo	Valor medido (ppm)
①	23,7
②	33,1
③	109
④	112,1 112,8
⑤	129,8
⑥	151,4
⑦	158,2
⑧	171,5

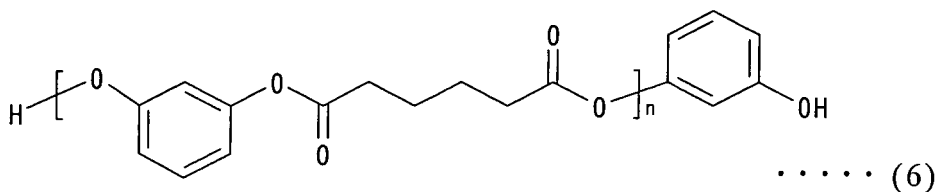
Tabla 1-2

RMN H		Atribución	Ratio protones
Símbolo	Valor medido (ppm)		
a	1,7	-CH ₂ -	2
b	2,6	-CH ₂ -	2
c	6,4 - 6,7	=CH	3
d	7,2	=CH	1
e	9,7	-OH	1



(Ejemplo 2)

[0034] Como resultado del análisis con HPLC en 84 g de un polvo obtenido llevando a cabo la misma reacción que en el Ejemplo 1, el contenido de bis(3-hidroxifenil) adipato en el polvo es de 89% en peso. El polvo contiene además un 7% en peso de un compuesto de $n=2$ en un compuesto representado por la siguiente fórmula (6) (en lo sucesivo denominado como un oligómero), 2% en peso de un compuesto de $n=3$ en el compuesto representado por la fórmula (6), y 2% en peso de resorcina como material de partida. El compuesto representado por la fórmula (6) se identifica mediante cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS).



[0035] Las condiciones de medición del espectro MS son las siguientes:

Rango de masas: 200-2000 uma (1,98±0,02 s)
 Método de ionización : ESI (Electrospray)
 Modo: positivo
 Capilar: 3,15 kV
 Cono : 35V
 Tmp. S. B. : 150 °C
 Tmp. desolv. : 400 °C
 Multi : 650 V
 N₂ : 750 L/h
 $n=2$: 551,1 [M+H]⁺, 568,2 [M+NH₄]⁺
 $n=3$: 771,2 [M+H]⁺, 788,2 [M+NH₄]⁺
 $n=4$: 1008,3 [M+NH₄]⁺
 $n=5$: 1228,3 [M+NH₄]⁺

[0036] Las condiciones analíticas de la HPLC son las siguientes:

1. Análisis de bis(3-hidroxifenil) adipato y resorcina

5 Columna: A-312 ODS de YMC Company
 Temperatura de la columna: 40°C
 Solución eluyente: metanol/agua = 7/3 (pH se ajusta a 3 con ácido fosfórico)
 Detección: UV (254 nm).

2. Análisis del oligómero

10 Columna: A-312 ODS de YMC Company
 Temperatura de la columna: 40°C
 Solución eluyente: acetonitrilo/agua = 8/2 (pH se ajusta a 3,5 con ácido acético)
 Detección: UV (254 nm).

(Ejemplo 3)

15 **[0037]** Se repite el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de resorcina es de 176,2 g (1,6 mol), la cantidad de piridina es de 400 g y la cantidad de cloruro de adipoilo es de 73,2 g (0,40 mol) para obtener 118,6 g de polvo. Como resultado del análisis con HPLC, el polvo contiene 73,4% en peso de bis(3-hidroxifenil) adipato, 13,9% en peso del compuesto de n=2 representado por la fórmula (6), 3,0% en peso del compuesto de n=3 representado por la fórmula (6), 0,8% en peso del compuesto de n=4 representado por la fórmula (6), 0,2% en peso del compuesto de n=5 representado por la fórmula (6) y 2,9% en peso de resorcina como material de partida.

(Ejemplo 4)

25 **[0038]** Se mantiene una solución de 440,4 g (4,0 mol) de resorcina en 405,0 g de piridina por debajo de 15°C en un baño de hielo, y se echan 62,0 g (0,4 mol) de dicloruro de succinilo gota a gota de manera gradual en la solución. Tras el goteo, la temperatura de la mezcla de reacción resultante es elevada a temperatura ambiente y se deja reposar durante todo un día y noche para completar la reacción. A partir de la mezcla de reacción, se extrae por destilación piridina en vacío, y al residuo resultante se le añaden 1800 g de agua y se enfría en hielo, durante lo cual el líquido se nubla totalmente y se separa en dos fases. La extracción se lleva a cabo añadiendo 200 g de agua y 600 g de acetato de etilo a una fase oleosa. La fase orgánica resultante es lavada cinco veces con agua fría y después secada con sulfato de magnesio. A continuación, se extrae por destilación el acetato de etilo para obtener un cuerpo viscoso, que es cristalizado añadiendo 500 g de tolueno, es filtrado, lavado con tolueno y después sometido dos veces a aglutinación con 1L de agua. El cuerpo húmedo resultante se disuelve en 100 g de metanol, es reprecipitado añadiendo 1L de agua, se filtra, lava y seca para obtener 82,3 g de polvo amarillo claro. Como resultado del análisis con HPLC, se descubre que un componente principal del polvo es un componente que tenía un área del 91,0%. Además, el polvo contiene un 0,7% en peso de resorcina. Como resultado del análisis estructural, se descubre que el componente principal del polvo es bis(3-hidroxifenil) succinato.

[0039] Además, los datos de identificación de bis(3-hidroxifenil) succinato se muestran de la siguiente manera:

40 Datos de espectro MS
 EI(Pos.) m/z=302
 Datos de espectro IR
 3361 cm⁻¹ : grupo hidroxilo
 2984 cm⁻¹ : alquilo
 1732 cm⁻¹ : éster
 45 Se muestran datos de espectros RMN en la Tabla 2-1 y Tabla 2-2.

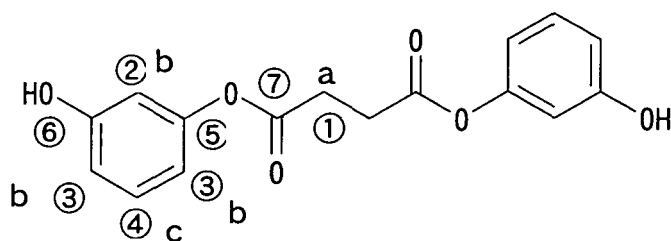
50

Tabla 2-1

RMN C	
Símbolo	Valor medido (ppm)
①	30,1
②	109,9
③	113,5 114
④	130,8
⑤	153,1
⑥	159,6
⑦	172,7

Tabla 2-2

RMN H		Atribución	Ratio protones
Símbolo	Valor medido (ppm)		
a	3	-CH ₂ CH ₂ -	4
b	6,5 - 6,7	=CH	6
c	7,2	=CH	2



(Ejemplo 5)

[0040] Se mantiene una solución de 330,3 g (3,0 mol) de resorcina en 303,7 g de piridina por debajo de 15°C en un baño de hielo, y se gotean 71,7 g (0,3 mol) de dicloruro de sebacoilo de manera gradual en la solución. Tras el goteo, la temperatura de la mezcla de reacción resultante es elevada a temperatura ambiente y se deja reposar durante todo un día y noche para completar la reacción. A partir de la mezcla de reacción, se extrae por destilación piridina en vacío, y al residuo resultante se le añaden 250 g de agua y se enfría en hielo para precipitar un depósito. El depósito precipitado es filtrado y lavado con agua, y el cuerpo húmedo resultante es secado en vacío para obtener 102,8 g de un polvo blanco/amarillo claro. Como resultado del análisis con HPLC, se descubre que un componente principal del polvo es un componente que tiene un área del 98,7%. Además, el polvo contiene un 0,2% en peso de resorcina. Como resultado del análisis estructural, se descubre que el componente principal del polvo es bis(3-hidroxifenil) sebacato.

[0041] Además, los datos de identificación de bis(3-hidroxifenil) sebacato se muestran de la siguiente manera:

Datos de espectro MS

El(Pos.) m/z=386

Datos de espectro IR

3380 cm^{-1} : grupo hidroxilo

3000-2800 cm⁻¹ : alquilo de cadena larga

1732, 1749 cm⁻¹ : éster

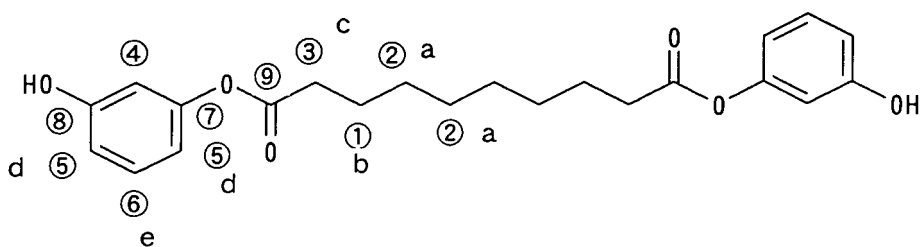
Se muestran datos de espectros RMN en la Tabla 3-1 y Tabla 3-2.

Tabla 3-1

RMN C	
Símbolo	Valor medido (ppm)
①	26
②	30,1 30,2
③	34,96 34,05
④	110
⑤	113,5 113,8
⑥	130,8
⑦	153,2
⑧	159,6
⑨	174

Tabla 3-2

RMN H		Atribución	Ratio protones
Símbolo	Valor medido (ppm)		
a	1,4	-CH ₂ -	8
b	1,7	-CH ₂ -	4
c	2,6	-CH ₂ -	4
d	6,4 - 6,7	=CH	6
e	7,2	=CH	2



(Ejemplos de referencia 1-5)

- 5 **[0042]** Cada una de las composiciones producidas en los Ejemplo 1-5 se usa como un compuesto de ensayo y se mezcla y muele con caucho según la fórmula de composición mostrada en la Tabla 4 para preparar una composición de caucho sin vulcanizar, y después medir y evaluar la resistencia a eflorescencia, viscosidad Mooney, adhesividad justo tras la composición y la adhesividad tras dejar el caucho compuesto. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

(Resistencia a eflorescencia)

- 10 **[0043]** Después de que la composición de caucho sin vulcanizar sea almacenada a 40°C durante 7 días, se observa visualmente si el ingrediente de composición está separado en la superficie del caucho, lo cual es valorado mediante ○, Δ y ×.

○ : El ingrediente de composición no está separado en la superficie.

Δ : El ingrediente de composición está parcialmente separado en la superficie.

× : El ingrediente de composición está separado en toda la superficie.

- 15 (Viscosidad Mooney)

[0044] Se midió ML(1+4)130°C de la composición de caucho sin vulcanizar según JIS K6300-2001. Cuanto más pequeño el valor numérico, mejor el resultado.

(Test de adherencia)

- 20 **[0045]** Se disponen cables de acero (estructura 1x5, diámetro del cable: 0,25 mm) latonados (Cu: 63% en masa, Zn: 37% en masa) en paralelo unos a otros a un intervalo de 12,5 mm y son revestidos con cada una de las composiciones de caucho desde ambos lados de los mismos e inmediatamente vulcanizados a 160°C durante 15 minutos para preparar una muestra que tenga una anchura de 12,5 mm. Tras extraer el cable de acero de la muestra según ASTM-D-2229 para la siguiente adhesividad, el estado de revestimiento de caucho es observado visualmente y representado por un valor de 0-100% como indicador de la adhesividad. Cuanto más alto es el valor, mejor es la propiedad. La adherencia inicial se mide justo después de la vulcanización. La adherencia curada por humedad se mide cuando a 70°C y una humedad de 100% RH durante 4 días tras la vulcanización.
- 25

(Ensayo de estabilidad de adherencia)

- 30 **[0046]** Un cuerpo compuesto cable de acero - caucho de un estado sin vulcanizar formado mediante revestimiento de los cables de acero con cada una de las composiciones de caucho se deja reposar en una cámara de humedad y temperatura constantes de 40°C y 80% RH durante 7 días y después es vulcanizado a 160°C durante 15 minutos para medir la adherencia inicial como indicador de la estabilidad de adherencia.

(Ejemplo comparativo 1)

- 35 **[0047]** Se prepara una composición de caucho según la misma fórmula de composición que en los ejemplos de referencia excepto que la composición según la invención no se usa como compuesto de ensayo y se evalúan las propiedades de la misma. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 2)

- 40 **[0048]** Se prepara una composición de caucho según la misma fórmula de composición que en los ejemplos de referencia excepto que se combinan dos partes en masa de resorcina en la formulación de caucho base como compuesto de ensayo y se evalúan las propiedades de la misma. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 3)

- 45 **[0049]** Se prepara una composición de caucho según la misma fórmula de composición que en los ejemplos de referencia excepto que se combinan dos partes en masa de resina RF en la formulación de caucho base como compuesto de ensayo y se evalúan las propiedades de la misma. Se muestran los resultados en la Tabla 4. Además, la resina RF se prepara por el siguiente método.

[0050] En primer lugar, se cargan 1100 g de agua, 1100 g (10 mol) de resorcina y 1,72 g (10 mmol) de ácido p-toluenosulfónico en un matraz de cuatro cuellos equipado con un tubo de enfriamiento, un agitador, un termómetro, un embudo de decantación y un tubo para la introducción de nitrógeno, y después se calienta a

70°C. Se añaden 477 g (5,9 mol) de solución de formalina 37% gota a gota durante 2 horas y la temperatura se mantiene durante 5 horas para completar la reacción. Tras la finalización de la reacción, se añaden 4 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio 10% y se neutraliza, y a continuación, el dispositivo de enfriamiento es sustituido con un condensador de reflujo de tipo Dean-Stack. A continuación, se eleva la temperatura a 150°C al tiempo que se elimina por destilación el agua, y se elimina más agua bajo una presión reducida de 20 mmHg durante 1 hora para obtener la resina RF. La resina RF así obtenida tiene un punto de reblandecimiento de 124°C y un contenido de resorcina residual de 17%.

(Ejemplo comparativo 4)

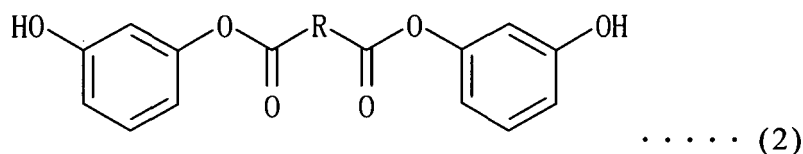
- 10 **[0051]** Se prepara una composición de caucho según la misma fórmula de composición que en los ejemplos de referencia excepto que se combinan dos partes en masa de un poliéster mixto descrito en JP-A-7-118621 en la formulación de caucho base como compuesto de ensayo y se evalúan las propiedades de la misma. Se muestran los resultados en la Tabla 4. Además, se prepara poliéster mixto según el Ejemplo 1 de la publicación antes descrita.
- 15 **[0052]** En un matraz de cuatro cuellos de 300 ml equipado con un condensador de reflujo y un termómetro se cargan 108,9 g (0,99 mol) de resorcina, 131,4 g (0,90 mol) de ácido adípico, 222,0 g (2,175 mol) de anhídrido acético y 0,54 g (0,5% en peso a resorcina) de piridina, y el interior del matraz es purgado con nitrógeno, y después la mezcla se remueve a temperatura ambiente durante 15 minutos y se calienta a 100°C y es acetilada a esta temperatura durante 2 horas. A continuación, el sistema es calentado al tiempo que se elimina por destilación un ácido acético subproducto del sistema, y madurado a 140°C durante 1 hora y en mayor medida a 20 240°C durante dos horas. A continuación, se continúa la maduración a 240°C bajo una presión reducida (50 mmHg). La mezcla de reacción resultante es descargada en un plato de porcelana para obtener 195,6 g de cuerpo tipo caramelo ocre. El cuerpo de tipo caramelo es cristalizado de manera gradual amasando con una varilla de vidrio. Como resultado del análisis, el cristal contiene un 0,1% en peso de resorcina, 0,5% en peso de monoacetato de resorcina y 0,8% en peso de diacetato de resorcina. Como resultado de la medición en el peso 25 molecular a través de cromatografía de permeación sobre gel (GPC), el peso molecular medio en peso es aproximadamente 30000 (conversión a PS).

Tabla 4

	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4	Ejemplo de referencia 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Formulación de caucho	Caucho natural								
	Negro de humo (N326)								
	Azufre								
	Blanco de zinc								
	Acelerador de vulcanización ¹⁾								
	Antioxidante ²⁾								
	Compuesto de cobalto ³⁾								
	Compuesto/ composición de ensayo								
	Resistencia a eflorescencia ML1+4(130°C)								
	Adherencia inicial								
Resultado	Adherencia curada por humedad								
	Estabilidad de adherencia								
1); N,N'-diciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida fabricado por OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., nombre comercial : NOCCLEL DZ]									
2); N-fenil-N'-1,3-dimetilbutil-p-fenilenedamina [Fabricado por OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., nombre comercial : NOCRAC 6C]									
3); Fabricado por OMG, nombre comercial : MANOBOND C22.5, contenido de cobalto =22,5 % en masa									

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

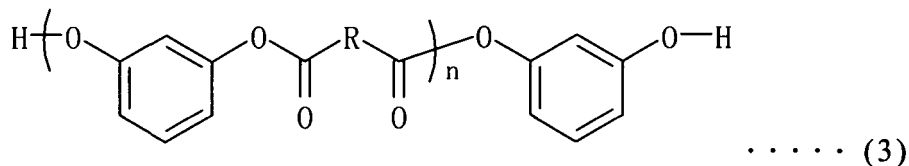


(donde R representa un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16).

2. Un compuesto según la reivindicación 1, donde R en la fórmula general (2) es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2-10.

3. Un compuesto según la reivindicación 1, donde R en la fórmula general (2) es grupo etileno, grupo butileno o grupo octileno.

4. Una composición que comprende un 60-100% en peso del compuesto representado por la fórmula general (2), un 0-20% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 2, un 0-10% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 3 y un 0-10% en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3) en la que n es 4-6:



(donde R es un grupo alifático divalente que tiene un número de carbonos de 1-16 y n es un número entero de 2-6).

5. Una composición según la reivindicación 4, donde R en la fórmula general (2) y la fórmula general (3) es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2-10.

6. Una composición según la reivindicación 4, donde R en la fórmula general (2) y la fórmula general (3) es grupo etileno, grupo butileno o grupo octileno.