

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 906 982**

51 Int. Cl.:

C07D 233/24 (2006.01)

C07D 239/06 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2018** **PCT/JP2018/011728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018** **WO18181001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2018** **E 18776116 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.01.2022** **EP 3604286**

54 Título: **Compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, y método de producción de dichos compuestos o sales de los mismos**

30 Prioridad:

31.03.2017 JP 2017071059

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

21.04.2022

73 Titular/es:

mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

KANBARA, YUTAKA y
NAKANO, EMI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 906 982 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 de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, y método de producción de dichos compuestos o sales de los mismos

Campo técnico

La presente invención se refiere a un compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o a un compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, y a un método de producción de tales compuestos o sales de los mismos.

Técnica anterior

Los compuestos de fenilimidazolina y los compuestos de feniltetrahidropirimidina son compuestos útiles como elementos estructurales para especialidades farmacéuticas puesto que son biológica y/o farmacológicamente activos. Además, estos compuestos son útiles como materias primas o aditivos para polímeros. La fenilimidazolina es un agente de curado y/o acelerador de curado conocido para resinas epoxídicas y es uno de los compuestos importantes que sirven como materias primas para composiciones. Como ejemplos de tales compuestos, el documento de patente 1 describe un compuesto de diamino-s-triazina que tiene un anillo de imidazolina, y el documento no de patente 1 describe 2-fenilimidazol que tiene un anillo de imidazolina. El documento no de patente 2 describe métodos para producir cianofenilimidazolina y cianofeniltetrapirimidina. Mientras tanto, la meta-xilendiamina (MXDA), un compuesto de aminometilbenceno de ejemplo que tiene un grupo aminometilo, se usa como materia prima para poliamidas y poliuretanos, y, en particular, se conoce ampliamente como agente de curado de resina epoxídica. Tal meta-xilendiamina también es uno de los compuestos importantes que sirven como materia prima para composiciones. El documento no de patente 1 describe tal meta-xilendiamina que contiene un grupo aminometilo como agente de curado de resina epoxídica.

Lista de referencias**Bibliografía de patentes**

Documento de patente 1: JPH07-010871 A

Bibliografía no de patentes

Documento no de patente 1: Review of Epoxy Resins, Basics I, págs. 123-125 y 148, The Japan Society of Epoxy Resin Technology

Documento no de patente 2: SYNTHESIS, vol. 45, págs. 2525-2532, 2013

Sumario

Sin embargo, se desconocen un compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo y un compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo. Se espera que estos compuestos o sales de los mismos sean un compuesto importante en la química orgánica de síntesis que puedan usarse como materias primas para polímeros y productos intermedios farmacéuticos, y particularmente como agentes de curado para resinas epoxídicas.

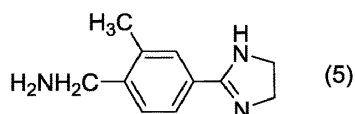
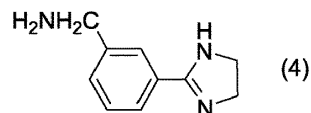
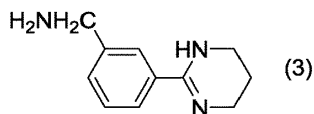
En las circunstancias anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de fenilimidazolina que tenga un grupo aminometilo o una sal del mismo, o un nuevo compuesto de feniltetrahidropirimidina que tenga un grupo aminometilo o una sal del mismo, y proporcionar un método industrialmente ventajoso para producir tales compuestos o sales de los mismos.

Como resultado de estudios intensivos, los presentes inventores han hallado que un compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o un compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, puede producirse a través de la reacción de un compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina o una sal del mismo o con un compuesto de propanodiamina o una sal del mismo, o puede producirse a través de la reducción con hidrógeno de un compuesto de cianofenilimidazolina o una sal del mismo o la reducción con hidrógeno de un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina o una sal del mismo. Con este hallazgo, los presentes inventores han completado la presente invención.

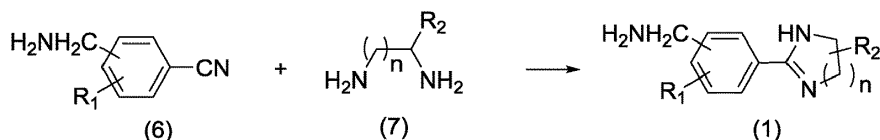
Específicamente, la presente invención es tal como sigue:

[1] Un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo seleccionado de m-

aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) a continuación o una sal de la misma; m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) a continuación o una sal de la misma; y 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) a continuación o una sal de la misma:

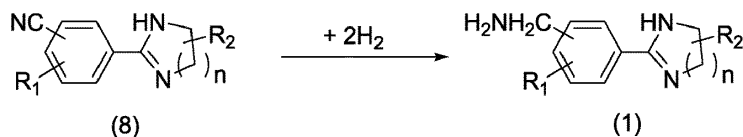


[2] Un método para producir un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo, comprendiendo el método una etapa de reacción de hacer reaccionar un compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) a continuación o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, o con un compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, para obtener un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo:

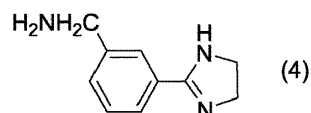
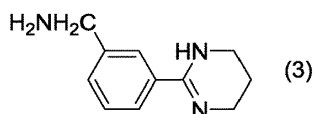


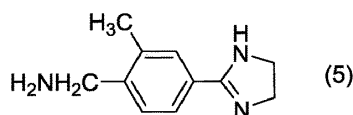
en el que, en la fórmula (1), fórmula (6) y fórmula (7), R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

[3] Un método para producir un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo, comprendiendo el método una etapa de reducción de reducir, con hidrógeno, un compuesto de cianofenilimidazolina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, o un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, en presencia de un catalizador y un disolvente, para obtener un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo:



en el que el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) a continuación o una sal de la misma; m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) a continuación o una sal de la misma; o 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) a continuación o una sal de la misma:





en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofeniltetrahidropirimidina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) o una sal de la misma,

en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) o una sal de la misma, y

en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es 3-metil-4-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) o una sal de la misma.

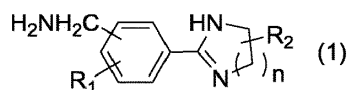
[4] Un agente de curado de resina epoxídica que comprende un compuesto tal como se define en el punto [1] o una sal del mismo.

[5] Una composición de resina epoxídica que comprende:

una resina epoxídica; y

un agente de curado de resina epoxídica tal como se define en el punto [4].

[6] Uso de un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo como agente de curado de resina epoxídica:



en la que R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar un nuevo compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o un nuevo compuesto de feniltetrahidropirimidina o una sal del mismo, y también puede proporcionar un método industrialmente ventajoso para producir tales compuestos o sales de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de ^1H -RMN de p-aminometilfenilimidazolina.

La figura 2 es un gráfico de ^{13}C -RMN de p-aminometilfenilimidazolina.

La figura 3 es un gráfico de IR de p-aminometilfenilimidazolina.

La figura 4 es un gráfico de CG-EM EI+ de p-aminometilfenilimidazolina.

La figura 5 es un gráfico de ^1H -RMN de m-aminometilfeniltetrahidropirimidina.

La figura 6 es un gráfico de ^{13}C -RMN de m-aminometilfeniltetrahidropirimidina.

La figura 7 es un gráfico de IR de m-aminometilfeniltetrahidropirimidina.

La figura 8 es un gráfico de CG-EM EI+ de m-aminometilfeniltetrahidropirimidina.

La figura 9 es un gráfico de ^1H -RMN de m-aminometilfenilimidazolina.

La figura 10 es un gráfico de ^{13}C -RMN de m-aminometilfenilimidazolina.

La figura 11 es un gráfico de IR de m-aminometilfenilimidazolina.

La figura 12 es un gráfico de CG-EM EI+ de m-aminometilfenilimidazolina.

5 La figura 13 es un gráfico de ^1H -RMN de 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina.

La figura 14 es un gráfico de ^{13}C -RMN de 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina.

La figura 15 es un gráfico de IR de 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina.

10

La figura 16 es un gráfico de CG-EM EI+ de 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina.

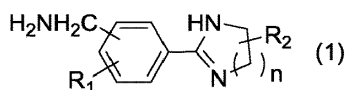
Descripción de las realizaciones

15 A continuación en el presente documento, se describirá con detalle una realización de la presente invención (denominada a continuación en el presente documento la "presente realización").

[Compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo]

20

Un compuesto de fenilimidazolina o compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo usado en la presente invención está representado por la siguiente fórmula (1):



25

En la fórmula (1), R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

30

En la fórmula (1), los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo lineal o ramificado, un grupo butilo lineal o ramificado, un grupo pentilo lineal o ramificado, un grupo hexilo lineal o ramificado, un grupo heptilo lineal o ramificado, un grupo octilo lineal o ramificado, un grupo nonilo lineal o ramificado, un grupo decilo lineal o ramificado y un grupo ciclohexilo cíclico.

35

En la fórmula (1), los ejemplos del grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo lineal o ramificado, un grupo butoxilo lineal o ramificado y un grupo ciclohexiloxilo cíclico.

40

En la fórmula (1), los ejemplos del grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo fenilo y un grupo bencilo.

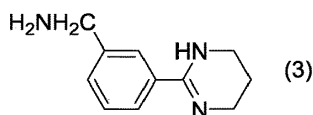
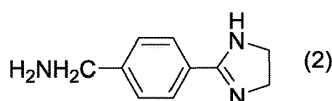
45 En la fórmula (1), los ejemplos del grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo fenoxilo.

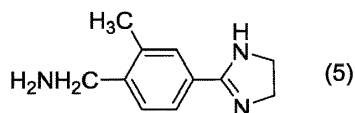
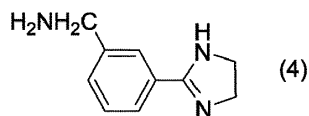
En la fórmula (1), los ejemplos del átomo de halógeno representado por R_1 y R_2 pueden incluir un átomo de cloro, un átomo de flúor y un átomo de bromo.

50

El compuesto representado por la fórmula (1) no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo pueden incluir p-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (2) a continuación, m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) a continuación, m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) a continuación y 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) a continuación:

55





Una sal del compuesto representado por la fórmula (1) anterior no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma pueden incluir sales obtenidas a partir del compuesto representado por la fórmula (1) y un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico. En particular, son preferibles las sales obtenidas a partir del compuesto representado por la fórmula (1) y cualquiera de ácido clorhídrico, ácido carbónico o ácido acético.

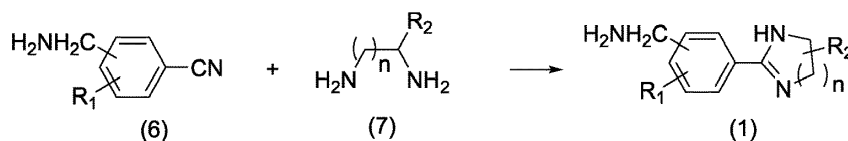
[Método de producción para un compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o un compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo]

En la presente realización, el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente mencionada o una sal del mismo puede producirse mediante un método que incluye una etapa de reacción de hacer reaccionar un compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) a continuación o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, o con un compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, para obtener de ese modo el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo (este método se denominará "método de producción 1"), o un método que incluye una etapa de reducción de reducir, con hidrógeno, un compuesto de cianofenilimidazolina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, o un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, que se describirá a continuación, en presencia de un catalizador y un disolvente, para obtener de ese modo el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo (este método se denominará "método de producción 2").

[Método de producción 1]

[Etapa de reacción]

La etapa de reacción es una etapa de hacer reaccionar un compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) a continuación o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, o con un compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, para obtener de ese modo el compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo. La reacción de un compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina o una sal del mismo o con un compuesto de propanodiamina o una sal del mismo está representada por la siguiente fórmula de reacción:



En la fórmula (1), fórmula (6) y fórmula (7), R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

(Compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo)

En la fórmula (6), los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo lineal o ramificado, un grupo butilo lineal o ramificado, un grupo pentilo lineal o ramificado, un grupo hexilo lineal o ramificado, un grupo heptilo lineal o ramificado, un grupo octilo lineal o ramificado, un grupo nonilo lineal o ramificado, un grupo decilo lineal o ramificado y un grupo ciclohexilo cíclico.

En la fórmula (6), los ejemplos del grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo lineal o ramificado, un grupo butoxilo lineal o ramificado y un grupo ciclohexiloxilo cíclico.

En la fórmula (6), los ejemplos del grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo fenilo.

- 5 En la fórmula (6), los ejemplos del grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono representado por R_1 y R_2 pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un grupo fenoxilo.

En la fórmula (6), los ejemplos del átomo de halógeno representado por R_1 y R_2 pueden incluir un átomo de cloro, un átomo de flúor y un átomo de bromo. Además, también puede usarse en la etapa de reacción una sal obtenida neutralizando el grupo amino de un compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo con un ácido, tal como ácido clorhídrico.

Los ejemplos del compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, o-cianobencilamina, m-cianobencilamina, p-cianobencilamina, 3,5-bis(aminometil)benzonitrilo, 2,5-bis(aminometil)benzonitrilo y 2,4-bis(aminometil)benzonitrilo.

Una sal del compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma pueden incluir sales obtenidas a partir del compuesto de cianobencilamina y un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico. En particular, son preferibles las sales obtenidas a partir del compuesto de cianobencilamina y cualquiera de ácido clorhídrico, ácido carbónico y ácido acético.

(Compuesto de etilendiamina o una sal del mismo, o compuesto de propanodiamina o una sal del mismo)

En el compuesto de etilendiamina o compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) anterior, un átomo de carbono puede estar con o sin un sustituyente. Los ejemplos del compuesto en el que n es 1 ($n=1$) pueden incluir etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,2-butanodiamina, 3,4-butanodiamina y sales de los mismos, y entre estos es preferible la etilendiamina. Los ejemplos del compuesto en el que n es 2 ($n=2$) pueden incluir 1,3-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 2,4-pentanodiamina y sales de los mismos, y entre estos es preferible la 1,3-propanodiamina.

Una sal del compuesto de etilendiamina o compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma incluyen sales con un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico. En particular, son preferibles las sales con cualquiera de ácido clorhídrico, ácido carbónico y ácido acético.

La cantidad del compuesto de etilendiamina o compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) o una sal del mismo usado puede seleccionarse según sea apropiado, dependiendo de las condiciones de reacción. Tal cantidad es preferiblemente de 0,05 a 50 moles, más preferiblemente de 0,1 a 10 moles, y todavía más preferiblemente de 0,2 a 5 moles, por mol del compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) o una sal del mismo.

(Catalizador)

Puede usarse un catalizador en la reacción del compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo con el compuesto de etilendiamina o una sal del mismo, o con el compuesto de propanodiamina o una sal del mismo. Los ejemplos de tal catalizador usado pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, azufre elemental y compuestos de azufre, así como compuestos metálicos, tales como compuestos de cobre, zinc, hierro, cobalto, manganeso, aluminio, estaño, mercurio, cromo y cadmio. Entre estos, se usan de manera adecuada los compuestos de cobre, zinc o cobalto.

Tales compuestos de cobre, zinc o cobalto no están particularmente limitados, y los ejemplos de los mismos pueden incluir hidróxidos, fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, óxidos, sulfuros, carbonatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos, nitratos y sales de ácido orgánico, tales como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Entre estos, es preferible el acetato de cobre, ya que es económico y se encuentra fácilmente disponible.

La cantidad del catalizador usado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,00010 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,0010 a 10 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 0,0050 a 5 partes en masa, basándose en una (1) parte en masa del compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo. La reacción tiende a avanzar de manera más eficiente cuando la cantidad del catalizador usado es de 0,00010 partes en masa o más. La reacción tiende a ser económicamente más ventajosa cuando la cantidad del catalizador usado es de 100 partes en masa o menos.

(Disolvente)

Puede usarse un disolvente en la reacción del compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo con el compuesto de etilendiamina o una sal del mismo, o con el compuesto de propanodiamina o una sal del mismo. Los ejemplos de tal disolvente usado pueden incluir, pero no se limitan particularmente a: agua; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol y butanol; hidrocarburos, tales como hexano, benceno, tolueno y xileno; éteres, tales como tetrahidrofurano; amidas, tales como dimetilformamida; y aminas, tales como bencilamina y xilendiamina. Pueden usarse dos o más de

estos en combinación. Entre estos, son preferibles los xilenos ya que son adecuados para la separación de amoniaco y tienen una alta temperatura de reflujo.

La cantidad del disolvente usado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,010 a 1.000 partes en masa, más preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 1,0 a 50 partes en masa, basándose en la cantidad total del compuesto de cianobencilamina o una sal del mismo como materia prima y del compuesto de etilendiamina o compuesto de propanodiamina, o una sal de los mismos, como materia prima. La reacción tiende a avanzar de manera más eficiente cuando la cantidad del disolvente usado es de 0,010 partes en masa o más. La reacción tiende a ser económicamente más ventajosa cuando la cantidad del disolvente usado es de 1.000 partes en masa o menos.

Una atmósfera de la reacción no está particularmente limitada. Por ejemplo, puede emplearse una atmósfera de nitrógeno y una atmósfera de gas noble que sean estables en el sistema de reacción.

Para el sistema de reacción, puede seleccionarse un sistema dado, tal como un sistema discontinuo o un sistema de flujo continuo. Cuando se selecciona un sistema discontinuo, puede seleccionarse un orden dado de adición de materias primas.

El compuesto representado por la fórmula (1) anterior o una sal del mismo puede recuperarse fácilmente a partir de la disolución de reacción usando un método rutinario, por ejemplo, destilación, recristalización, extracción, etc. Entre estos, la separación por destilación es un método sencillo y, por tanto, es particularmente preferible.

La presión de reacción no está particularmente limitada, y la reacción puede realizarse de manera adecuada bajo una condición de reflujo a presión reducida o presión atmosférica, o en un recipiente sellado a la presión del propio disolvente.

La temperatura de reacción puede ajustarse según sea apropiado según la razón de alimentación de materias primas y las condiciones de la reacción. La temperatura de reacción es preferiblemente de 20 a 300°C, más preferiblemente de 50 a 250°C, y todavía más preferiblemente de 70 a 200°C.

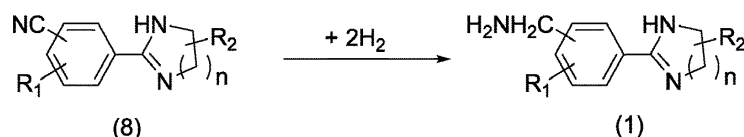
El tiempo de reacción puede ajustarse según sea apropiado según la razón de alimentación de materias primas y las condiciones de la reacción. En el caso de un sistema discontinuo, el tiempo de reacción es preferiblemente de 1 minuto a 100 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 50 horas, y todavía más preferiblemente de 10 minutos a 10 horas.

[Método de producción 2]

[Etapas de reducción]

La etapa de reducción es una etapa de reducir, con hidrógeno, un compuesto de cianofenilimidazolina representado por la fórmula (8) o una sal del mismo, o un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina representado por la fórmula (8) o una sal del mismo, en presencia de un catalizador y un disolvente, para obtener de ese modo el compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo representado por la fórmula (1) o una sal del mismo, o el compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo representado por la fórmula (1) o una sal del mismo, en la que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofeniltetrahidropirimidina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) o una sal de la misma, en la que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) o una sal de la misma, y en la que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es 3-metil-4-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) o una sal de la misma.

La reacción de reducción con hidrógeno del compuesto de cianofenilimidazolina o una sal del mismo o la reacción de reducción con hidrógeno del compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina o una sal del mismo es tal como se describe a continuación. El método de reducción con hidrógeno no está particularmente limitado. Por ejemplo, la reducción con hidrógeno puede llevarse a cabo alimentando la materia prima (es decir, un compuesto de cianofenilimidazolina o una sal del mismo, o un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina o una sal del mismo) al recipiente de reacción junto con el catalizador, disolvente e hidrógeno, con el fin de provocar la reacción.



(Catalizador)

En la reducción con hidrógeno, puede usarse sin limitación cualquier catalizador que tenga actividad de reducción con hidrógeno, y los ejemplos de tal catalizador pueden incluir: catalizadores de metales nobles, tales como níquel, cobalto, paladio y platino, fijados en un soporte, tal como sílice, alúmina, zircona, titania y magnesia, a una alta tasa de dispersión; y catalizadores de metales tipo esponja obtenidos desarrollando aleaciones de níquel-aluminio o cobalto-aluminio con un álcali. Entre estos, los catalizadores de metales tipo esponja de níquel son relativamente económicos y tienen una actividad relativamente alta, y por tanto se usan preferiblemente. Estos catalizadores pueden usarse solos o en una combinación de dos o más.

Estos catalizadores pueden estar en forma de polvo o granular y usarse en un reactor de lecho en suspensión. Alternativamente, tales catalizadores pueden estar en forma de gránulos o pulverizados y usarse en un reactor de lecho fijo.

La cantidad del catalizador usado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,00010 a 1.000 partes en masa, más preferiblemente de 0,0010 a 10 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 0,010 a 1,0 partes en masa, basándose en una (1) parte en masa del compuesto de cianofenilimidazolina o compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina, o una sal de los mismos. La reacción tiende a avanzar de manera más eficiente cuando la cantidad del catalizador usado es de 0,00010 partes en masa o más. La reacción tiende a ser económicamente más ventajosa cuando la cantidad del catalizador usado es de 1.000 partes en masa o menos.

(Disolvente)

El disolvente usado en la reducción con hidrógeno no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo pueden incluir: agua; alcoholes, tales como metanol, etanol y propanol; hidrocarburos, tales como hexano, benceno, tolueno y xileno; éteres, tales como tetrahidrofurano; amidas, tales como dimetilformamida; amoniaco y similares; y aminas, tales como bencilamina y xilendiamina. Entre estos, el metil-Cellosolve (2-metoxietanol) es particularmente preferible ya que proporciona una alta solubilidad para las materias primas y el producto resultante. Los disolventes pueden usarse solos o en una combinación de dos o más.

La cantidad del disolvente usado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,10 a 1.000 partes en masa, más preferiblemente de 1,0 a 100 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 5,0 a 50 partes en masa, basándose en una (1) parte en masa del compuesto de cianofenilimidazolina o compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina, o una sal de los mismos. Cuando la cantidad del disolvente usado es de 0,10 partes en masa o más, las materias primas y el producto resultante se vuelven más solubles, de modo que la reacción tiende a avanzar de manera más eficiente. Cuando la cantidad del disolvente usado es de 1.000 partes en masa o menos, la reacción tiende a ser económicamente más ventajosa.

Puede añadirse un compuesto básico, tal como un compuesto de metal alcalino, un compuesto de metal alcalinotérreo y un compuesto de amina, a los disolventes anteriormente descritos con el fin de aumentar la selectividad. Entre tales compuestos básicos, son preferibles el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio en cuanto al efecto de tal adición y a la eficiencia económica. Tales compuestos básicos pueden usarse solos o en una combinación de dos o más.

La cantidad del compuesto básico usado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,00010 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,001 a 10 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 0,0050 a 5 partes en masa, basándose en una (1) parte en masa del compuesto de cianofenilimidazolina o compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina, o una sal de los mismos. La reacción tiende a avanzar de manera más eficiente cuando la cantidad del compuesto básico usado es de 0,00010 partes en masa o más. La reacción tiende a ser económicamente más ventajosa cuando la cantidad del compuesto básico usado es de 100 partes en masa o menos.

(Hidrógeno)

La cantidad del hidrógeno usado para la reducción con hidrógeno no está particularmente limitada. Habitualmente, el hidrógeno se usa en un gran exceso en relación con el compuesto de cianofenilimidazolina o compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina, o una sal de los mismos. El hidrógeno puede usarse después de diluirse con nitrógeno, un gas inerte, etc., que sea estable en las condiciones de reacción.

Para el sistema de reacción, puede seleccionarse un sistema dado, tal como un sistema discontinuo o un sistema de flujo continuo. Cuando se selecciona un sistema discontinuo, puede seleccionarse cualquier orden de adición de materias primas.

El compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo, o una sal del mismo, o el compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo, o una sal del mismo, puede recuperarse fácilmente a partir de la disolución de reacción usando un método rutinario, por ejemplo, destilación, recristalización, extracción, etc.

La presión de reacción no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0 a 100 MPa, más preferiblemente de 1 a 50 MPa, y todavía más preferiblemente de 2 a 10 MPa.

La temperatura de reacción puede ajustarse según sea apropiado según la razón de alimentación de materias primas y las condiciones de la reacción. La temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 200°C, más preferiblemente de 10 a 150°C, y todavía más preferiblemente de 20 a 100°C.

El tiempo de reacción puede ajustarse según sea apropiado según la razón de alimentación de materias primas y las condiciones de la reacción. En el caso de un sistema discontinuo, el tiempo de reacción es preferiblemente de 1 minuto a 5.000 minutos, más preferiblemente de 5 minutos a 1.000 minutos, y todavía más preferiblemente de 10 minutos a 500 minutos.

[Uso de un compuesto de fenilimidazolina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo, o un compuesto de feniltetrahidropirimidina que tiene un grupo aminometilo o una sal del mismo]

El compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita, o una sal del mismo, puede usarse como materia prima para polímeros y como producto intermedio para productos farmacéuticos, y es particularmente útil como agente de curado para resinas epoxídicas.

[Composición de resina]

La composición de resina según la presente realización es una composición de resina epoxídica que incluye: una resina termoendurecible (en particular, una resina epoxídica); y el compuesto anteriormente descrito representado por la fórmula (1) anterior, o una sal del mismo, como agente de curado para la resina epoxídica.

El contenido del compuesto representado por la fórmula (1) anterior, o una sal del mismo, que sirve como agente de curado de resina epoxídica, en la composición de resina de la presente realización no está particularmente limitado. Preferiblemente, el número de moles de hidrógeno en el grupo amino que está contenido en el compuesto representado por la fórmula (1) anterior, o una sal del mismo, y que va a reaccionar con el grupo epoxi contenido en la resina epoxídica, está preferiblemente en una razón molar de 0,01 a 100 en relación con un mol del grupo epoxi en la resina epoxídica. La razón molar anterior es más preferiblemente de 0,05 a 50, y todavía más preferiblemente de 0,1 a 10. Cuando el contenido se encuentra dentro del intervalo descrito anteriormente, la resina epoxídica presenta propiedades curables adicionalmente mejoradas, y también puede mejorarse adicionalmente la resistencia al calor del producto curado resultante. Además, también pueden mejorarse las propiedades de secado de un recubrimiento de la composición de resina.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más específicamente usando los ejemplos y ejemplos comparativos expuestos a continuación. Sin embargo, los ejemplos a continuación no limitan en modo alguno la presente invención.

Las materias primas usadas eran reactivos comercialmente disponibles (fabricados por Wako Pure Chemical Industries, Ud., Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Sigma-Aldrich Co., LLC, y Ark Pharm, Inc.). Se identificó cada componente a partir de los espectros de RMN (con DMSO deuterado o metanol deuterado como disolventes), IR y CG-EM. Se analizó cada disolución de reacción mediante cromatografía de gases basándose en un método de patrón interno. Cabe destacar que el valor del rendimiento se representa en porcentaje molar.

[Ejemplo de síntesis 1 (síntesis de 4-cianobencilamina)]

Se colocaron clorhidrato de 4-cianobencilamina (12,8 g), agua purificada (73,1 g) e hidróxido de sodio (3,1 g) en un matraz cónico de 200 ml, para provocar la precipitación de un sólido. Se extrajo el disolvente usando acetato de etilo y luego se retiró usando un evaporador, para obtener de ese modo 4-cianobencilamina con un rendimiento del 74%.

[Ejemplo de síntesis 2 (síntesis de m-cianofenilimidazolina)]

Se alimentaron isoftalonitrilo (10,4 g), etilendiamina (6,0 g), acetato de cobre (1,5 g) y meta-xileno (49,2 g) a un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una camisa termométrica y un condensador de reflujo, y se calentaron a reflujo a 134°C durante 9 horas mientras se agitaba a presión atmosférica. Después de eso, se dejó enfriar la mezcla resultante en el matraz y se filtró para obtener el cristal precipitado. Se lavó el cristal obtenido con una pequeña cantidad de meta-xileno y luego se secó a vacío, para obtener de ese modo m-cianofenilimidazolina con un rendimiento del 60%.

[Ejemplo de síntesis 3 (síntesis de 3-metil-4-cianofenilimidazolina)]

Se alimentaron 2-metilteftalonitrilo (5,0 g), etilendiamina (2,8 g), acetato de cobre (0,7 g) y meta-xileno (25,2 g) a un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con una camisa termométrica y un condensador de reflujo, y se calentaron a reflujo a 134°C durante 19 horas mientras se agitaba a presión atmosférica. Después de eso, se dejó enfriar la mezcla resultante en el matraz para obtener un precipitado sólido, que luego se disolvió en tetrahidrofurano. Se filtró

la disolución resultante para separar el catalizador. Además, se concentró el disolvente usando un evaporador, seguido de destilación sencilla usando un aparato de Kugelrohr, para obtener de ese modo 3-metil-4-cianofenilimidazolina con un rendimiento del 76%.

5 [Ejemplo 1 (p-aminometilfenilimidazolina)]

Se alimentaron la 4-cianobencilamina (5,0 g) obtenida en el ejemplo de síntesis 1, etilendiamina (3,0 g), acetato de cobre (0,7 g) y meta-xileno (25,0 g) a un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con una camisa termométrica y un condensador de reflujo, y se calentaron a reflujo a 134°C durante 5,7 horas mientras se agitaba a presión atmosférica. Después de eso, se extrajo el componente de interés con acetato de etilo y se concentró el disolvente usando un evaporador, seguido de destilación sencilla usando un aparato de Kugelrohr, para obtener de ese modo 0,3 g de un sólido amarillo. Se confirmó que este sólido amarillo era p-aminometilfenilimidazolina basándose en los gráficos de ¹H- y ¹³C-RMN (figuras 1 y 2), el gráfico de IR (figura 3) y el gráfico de CG-EM EI+ (figura 4). Además, se analizó la disolución de reacción después de la separación del catalizador y la materia insoluble por filtración mediante cromatografía de gases, para hallar que el rendimiento de la p-aminometilfenilimidazolina era del 49%.

En la identificación, se hallaron los siguientes picos, etc., en los gráficos de RMN e IR.

RMN (d₄-metanol): ¹H δ 7,38-7,74, 4H (anillo de benceno), 3,8, 2H (-CH₂-Ph), 3,72, 4H (-CH₂-CH₂- del anillo de imidazolina), ¹³C δ 166 (C del anillo de imidazolina), 127-146 (anillo de benceno), 49,0 (-CH₂-CH₂- del anillo de imidazolina), 45,1 (NH₂-CH₂-Ph) ppm

IR (método de ATR): ν 3174, 2924, 2855, 1599, 1465, 1269, 979, 820, 625 cm⁻¹

25 [Ejemplo 2 (m-aminometilfeniltetrahidropirimidina)]

Se alimentaron 3-cianobencilamina (5,0 g), 1,3-propanodiamina (3,7 g), acetato de cobre (0,7 g) y meta-xileno (25,0 g) a un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con una camisa termométrica y un condensador de reflujo, y se calentaron a reflujo a 134°C durante 4,5 horas mientras se agitaba a presión atmosférica. Después de eso, se dejó enfriar la mezcla resultante en el matraz para obtener un precipitado sólido, que luego se disolvió en tetrahidrofurano. Se filtró la disolución resultante para separar el catalizador. Además, se concentró el disolvente usando un evaporador, seguido de destilación sencilla usando un aparato de Kugelrohr, para obtener de ese modo 1,6 g de un sólido amarillo. Se confirmó que este sólido amarillo era m-aminometilfeniltetrahidropirimidina basándose en los gráficos de ¹H- y ¹³C-RMN (figuras 5 y 6), el gráfico de IR (figura 7) y el gráfico de CG-EM EI+ (figura 8). Además, se analizó la disolución de reacción después de la separación del catalizador y la materia insoluble por filtración mediante cromatografía de gases, para hallar que el rendimiento de la m-aminometilfeniltetrahidropirimidina era del 78%.

En la identificación, se hallaron los siguientes picos, etc., en los gráficos de RMN e IR.

RMN (d₄-metanol): ¹H δ 7,33-7,57, 4H (anillo de benceno), 3,77, 2H (-CH₂-Ph), 3,41-3,43, 4H (-CH₂-(CH₂)-CH₂- del anillo de tetrahidropirimidina), 1,83, 2H (-CH₂)-CH₂-(CH₂- del anillo de tetrahidropirimidina), ¹³C δ 159 (C del anillo de tetrahidropirimidina), 126-144 (anillo de benceno), 46,6 (-CH₂-(CH₂)-CH₂- del anillo de tetrahidropirimidina), 42,8 (NH₂-CH₂-Ph), 21,5 (-CH₂)-CH₂-(CH₂- del anillo de tetrahidropirimidina) ppm

IR (método de ATR): ν 3169, 2924, 2849, 1619, 1529, 1365, 1307, 800, 775, 699 cm⁻¹

[Ejemplo 3 (m-aminometilfenilimidazolina)]

Se alimentaron la m-cianofenilimidazolina (3,0 g) obtenida en el ejemplo de síntesis 2, hidróxido de sodio (0,1 g), un catalizador de níquel tipo esponja comercialmente disponible (0,5 g; R-200 fabricado por Nikko Rica Corporation) y 2-metoxietanol (30 g) como disolvente a un recipiente resistente a la presión de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 100 ml y estaba equipado con una camisa termométrica y un manómetro. Después de sustituir el interior del reactor por nitrógeno, se presurizó el reactor con hidrógeno a 5 MPa y se selló. Luego se calentó el recipiente mientras se agitaba y se mantuvo a 50°C durante 1,5 horas. Después de enfriar y disminuir la presión, se filtró la disolución de reacción para separar el catalizador. Además, se concentró el disolvente usando un evaporador, seguido de destilación sencilla usando un aparato de Kugelrohr, para obtener de ese modo 2,1 g de un líquido amarillo, transparente. Se confirmó que este líquido amarillo era m-aminometilfenilimidazolina basándose en los gráficos de ¹H- y ¹³C-RMN (figuras 9 y 10), el gráfico de IR (figura 11) y el gráfico de CG-EM EI+ (figura 12). Además, se analizó la disolución de reacción después de la separación del catalizador y la materia insoluble por filtración mediante cromatografía de gases, para hallar que el rendimiento de la m-aminometilfenilimidazolina era del 80%.

En la identificación, se hallaron los siguientes picos, etc., en los gráficos de RMN e IR.

RMN (d₆-DMSO): ¹H δ 7,29-7,78, 4H (anillo de benceno), 3,72, 2H (-CH₂-Ph), 3,56, 4H (-CH₂-CH₂- del anillo de imidazolina), ¹³C δ 164 (C del anillo de imidazolina), 125-144 (anillo de benceno), 49,5 (-CH₂-CH₂- del anillo de

imidazolina), 46,1 (NH₂-CH₂-Ph) ppm

IR (método de ATR): ν 3170, 2924, 2854, 1572, 1464, 1273, 982, 793, 698 cm⁻¹

5 [Ejemplo 4 (3-metil-4-aminometilfenilimidazolina)]

Se alimentaron la 3-metil-4-cianofenilimidazolina (3,0 g) obtenida en el ejemplo de síntesis 3, un catalizador de níquel tipo esponja comercialmente disponible (0,5 g; Raney 6800 fabricado por W.R. Grace and Company) y 2-metoxietanol (50,0 g) como disolvente a un recipiente resistente a la presión de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 200 ml y estaba equipado con una camisa termométrica y un manómetro. Después de sustituir el interior del reactor por nitrógeno, se presurizó el reactor con hidrógeno a 5 MPa y se selló. Luego se calentó el recipiente mientras se agitaba y se mantuvo a 50-70°C durante 5,4 horas. Después de enfriar y disminuir la presión, se filtró la disolución de reacción para separar el catalizador y la materia insoluble. Además, se concentró el disolvente usando un evaporador, para obtener de ese modo un líquido amarillo. Se confirmó que este líquido amarillo era 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina basándose en los gráficos de ¹H- y ¹³C-RMN (figuras 13 y 14), el gráfico de IR (figura 15) y el gráfico de CG-EM EI+ (figura 16). Además, se analizó la disolución de reacción después de la separación del catalizador y la materia insoluble por filtración mediante cromatografía de gases, para hallar que el rendimiento de la 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina era del 76%.

20 En la identificación, se hallaron los siguientes picos, etc., en los gráficos de RMN e IR.

IR (método de ATR): ν 3163, 2927, 2862, 1601, 1450, 1271, 980, 981, 833, 724 cm⁻¹

25 RMN (d₄-metanol): ¹H δ 7,30-7,54, 3H (anillo de benceno), 3,75, 2H (-CH₂-Ph), 3,66, 4H (-CH₂-CH₂- del anillo de imidazolina), 2,29, 3H (metilo del anillo de benceno), ¹³C δ 167(C del anillo de imidazolina), 126-145 (anillo de benceno), 50,4 (-CH₂-CH₂- del anillo de imidazolina), 43,8 (NH₂-CH₂-Ph), 18,9 (metilo del anillo de benceno) ppm

[Ejemplo 5]

30 Se añadió la p-aminometilfenilimidazolina (0,11 g) obtenida en el ejemplo 1 a una resina epoxídica (0,32 g; JER828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitó para el mezclado. Luego se mantuvo la mezcla obtenida en un baño de temperatura constante a 23°C y el 50% de humedad durante 24 horas para el curado, para obtener de ese modo una resina semicurada, transparente, de color amarillo claro. Se curó por completo la resina semicurada obtenida a través de DSC (velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min; temperatura de medición: 50-300°C; atmósfera de nitrógeno). Se analizó de nuevo la resina resultante mediante DSC en las mismas condiciones para determinar la temperatura de transición vítrea, que se halló que era de 98°C. El resultado se muestra en la tabla 1 a continuación. Este resultado muestra que el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita según la presente invención, o una sal del mismo, es útil como agente de curado de resina epoxídica.

40 [Ejemplo 6]

Se añadió la m-aminometilfeniltetrahidropirimidina (0,11 g) obtenida en el ejemplo 2 a una resina epoxídica (0,31 g; JER828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitó para el mezclado. Luego se mantuvo la mezcla resultante en un baño de temperatura constante a 23°C y el 50% de humedad durante 24 horas para el curado, para obtener de ese modo una resina semicurada, transparente, de color amarillo. Se curó por completo la resina semicurada obtenida a través de DSC (velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min; temperatura de medición: 50-300°C; atmósfera de nitrógeno). Se analizó de nuevo la resina resultante mediante DSC en las mismas condiciones para determinar la temperatura de transición vítrea, que se halló que era de 94°C. El resultado se muestra en la tabla 1 a continuación. Este resultado muestra que el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita según la presente invención, o una sal del mismo, es útil como agente de curado de resina epoxídica.

[Ejemplo 7]

55 Se añadió la m-aminometilfenilimidazolina (1,15 g) obtenida en el ejemplo 3 a una resina epoxídica (3,7 g; JER828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitó para el mezclado. Luego se mantuvo la mezcla resultante en un baño de temperatura constante a 23°C y el 50% de humedad durante 24 horas para el curado, para obtener de ese modo una resina semicurada, transparente, de color amarillo claro. Se curó por completo la resina semicurada obtenida a través de DSC (velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min; temperatura de medición: 50-300°C; atmósfera de nitrógeno). Se analizó de nuevo la resina resultante mediante DSC en las mismas condiciones para determinar la temperatura de transición vítrea, que se halló que era de 120°C. El resultado se muestra en la tabla 1 a continuación. Este resultado muestra que el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita según la presente invención, o una sal del mismo, es útil como agente de curado de resina epoxídica.

65 Se evaluaron las composiciones de resina epoxídica obtenidas en lo que se refiere al secado del recubrimiento según el método expuesto a continuación. Se aplicó la resina epoxídica después de la agitación y el mezclado a una placa

de vidrio (25 mm × 300 mm × 2 mm) usando un aplicador de 76 µm, y se colocó en las condiciones de 23°C y el 50% de HR para medir el recubrimiento tanto seco al tacto (es decir, el tiempo hasta que se creó una marca de aguja en el recubrimiento) como semiseco (es decir, el tiempo hasta que no se hizo ninguna marca de aguja en la placa de vidrio subyacente) usando un dispositivo de medición del tiempo de secado de tipo RC (fabricado por TP GIKEN). Los resultados de este ensayo de secado de recubrimiento fueron de una hora y 24 minutos para el tiempo de seco al tacto y de 9 horas y 30 minutos para el tiempo de semiseco.

[Ejemplo 8]

Se añadió la 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina (0,12 g) obtenida en el ejemplo 4 a una resina epoxídica (0,36 g; JER828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitó para el mezclado. Luego se mantuvo la mezcla resultante en un baño de temperatura constante a 23°C y el 50% de humedad durante 24 horas para el curado, para obtener de ese modo una resina semicurada, transparente, de color amarillo. Se curó por completo la resina semicurada obtenida a través de DSC (velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min; temperatura de medición: 50-300°C; atmósfera de nitrógeno). Se analizó de nuevo la resina resultante mediante DSC en las mismas condiciones para determinar la temperatura de transición vítrea, que se halló que era de 115°C. El resultado se muestra en la tabla 1 a continuación. Este resultado muestra que el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita según la presente invención, o una sal del mismo, es útil como agente de curado de resina epoxídica.

[Tabla 1]

Ejemplo	Número de ejemplo de materia prima	Amina como materia prima	Temperatura de transición vítrea
5	1	p-aminometilfenilimidazolina	98°C
6	2	m-aminometilfeniltetrahidropirimidina	94°C
7	3	m-aminometilfenilimidazolina	120°C
8	4	3-metil-4-aminometilfenilimidazolina	115°C

[Ejemplo comparativo 1]

Se añadió 2-fenilimidazolina (1,02 g; fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a una resina epoxídica (1,28 g; JER828 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitó para el mezclado. Luego se mantuvo la mezcla resultante en un baño de temperatura constante a 23°C y el 50% de humedad durante 24 horas. Después de eso, se presionó la superficie de la mezcla con una cuchara medicinal y se halló que era pegajosa y se deformaba. Se presionó de manera similar la superficie de la resina semicurada obtenida en cada uno de los ejemplos 5 a 8 con una cuchara medicinal, pero no se observó deformación ni pegajosidad. Por consiguiente, se confirmó que la mezcla no se curaba en las condiciones anteriores del ejemplo comparativo 1. Este resultado también muestra que el compuesto representado por la fórmula (1) anteriormente descrita según la presente invención o una sal del mismo es útil como agente de curado de resina epoxídica.

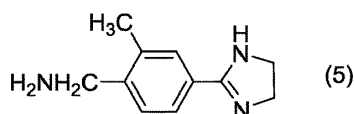
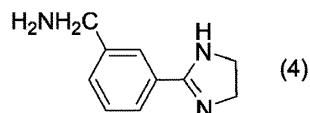
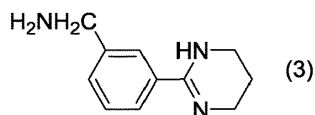
A partir de los ejemplos descritos anteriormente, se ha confirmado que un compuesto según la presente invención, es decir, un compuesto representado por la fórmula (1) anterior, o una sal del mismo, puede usarse como agente de curado de resina epoxídica. Por consiguiente, la presente invención es importante en la producción de resinas termoendurecibles y composiciones de tales resinas y, por tanto, es de una importancia considerable.

Aplicabilidad industrial

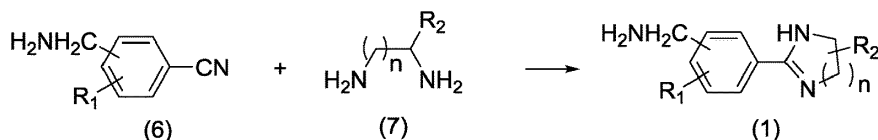
El compuesto representado por la fórmula (1) anterior según la presente invención o una sal del mismo es industrialmente aplicable como materias primas, aditivos, productos intermedios farmacéuticos, agentes de curado de resina epoxídica, agentes de recubrimiento, agentes adhesivos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto o sal del mismo seleccionado de m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) a continuación o una sal de la misma; m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) a continuación o una sal de la misma; y 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) a continuación o una sal de la misma:

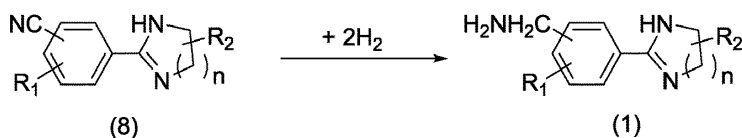


2. Método para producir un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo, comprendiendo el método una etapa de reacción de hacer reaccionar un compuesto de cianobencilamina representado por la fórmula (6) a continuación o una sal del mismo con un compuesto de etilendiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, o con un compuesto de propanodiamina representado por la fórmula (7) a continuación o una sal del mismo, para obtener un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo:

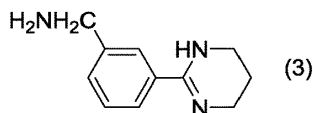


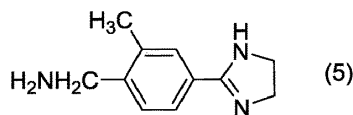
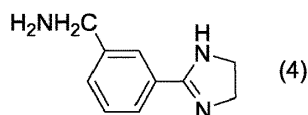
en el que, en la fórmula (1), fórmula (6) y fórmula (7), R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

3. Método para producir un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo, comprendiendo el método una etapa de reducción de reducir, con hidrógeno, un compuesto de cianofenilimidazolina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, o un compuesto de cianofeniltetrahidropirimidina representado por la fórmula (8) a continuación o una sal del mismo, en presencia de un catalizador y un disolvente, para obtener un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo:



en el que el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) a continuación o una sal de la misma; m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) a continuación o una sal de la misma; o 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) a continuación o una sal de la misma:





en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofeniltetrahidropirimidina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfeniltetrahidropirimidina representada por la fórmula (3) o una sal de la misma,

en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es m-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es m-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (4) o una sal de la misma, y

en el que el compuesto representado por la fórmula (8) o una sal del mismo es 3-metil-4-cianofenilimidazolina o una sal de la misma cuando el compuesto representado por la fórmula (1) o una sal del mismo es 3-metil-4-aminometilfenilimidazolina representada por la fórmula (5) o una sal de la misma.

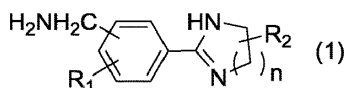
4. Agente de curado de resina epoxídica que comprende un compuesto según la reivindicación 1 o una sal del mismo.

5. Composición de resina epoxídica que comprende:

una resina epoxídica; y

un agente de curado de resina epoxídica según la reivindicación 4.

6. Uso de un compuesto representado por la fórmula (1) a continuación o una sal del mismo como agente de curado de resina epoxídica:



en la que R_1 y R_2 representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amida y un átomo de halógeno; y n es un número entero de 1 ó 2.

FIG.1

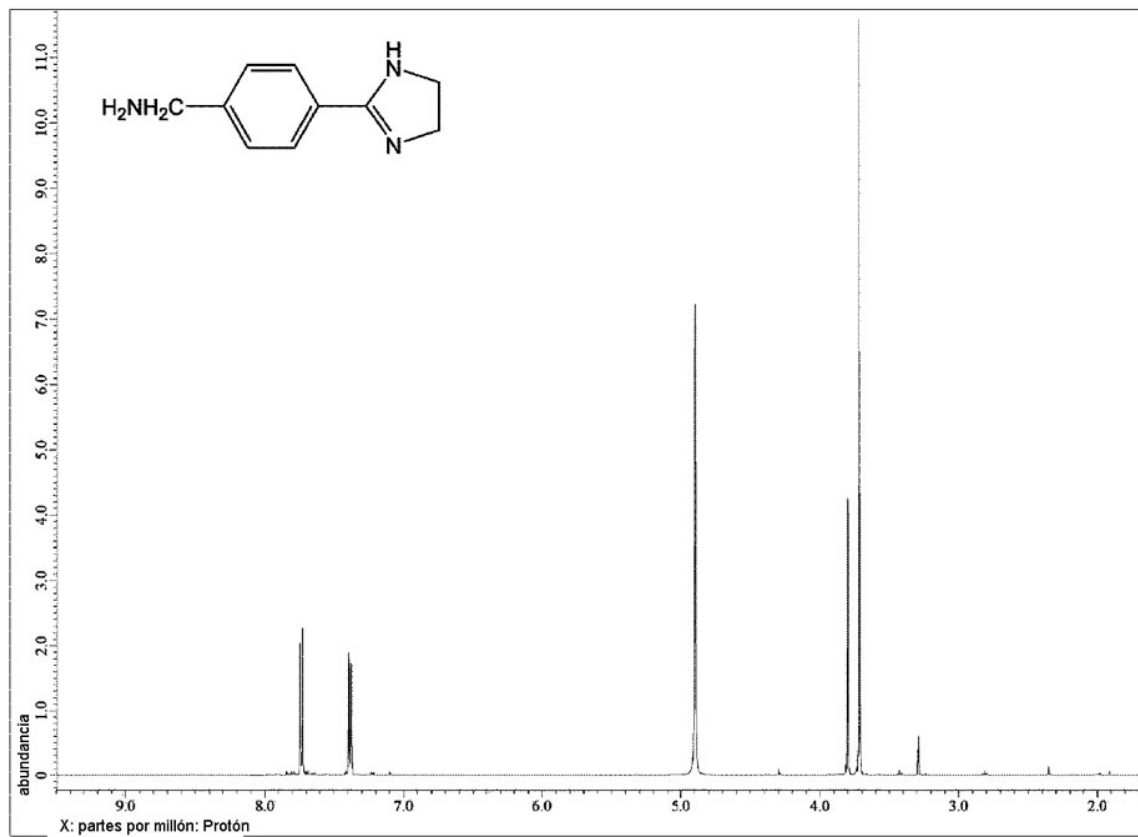


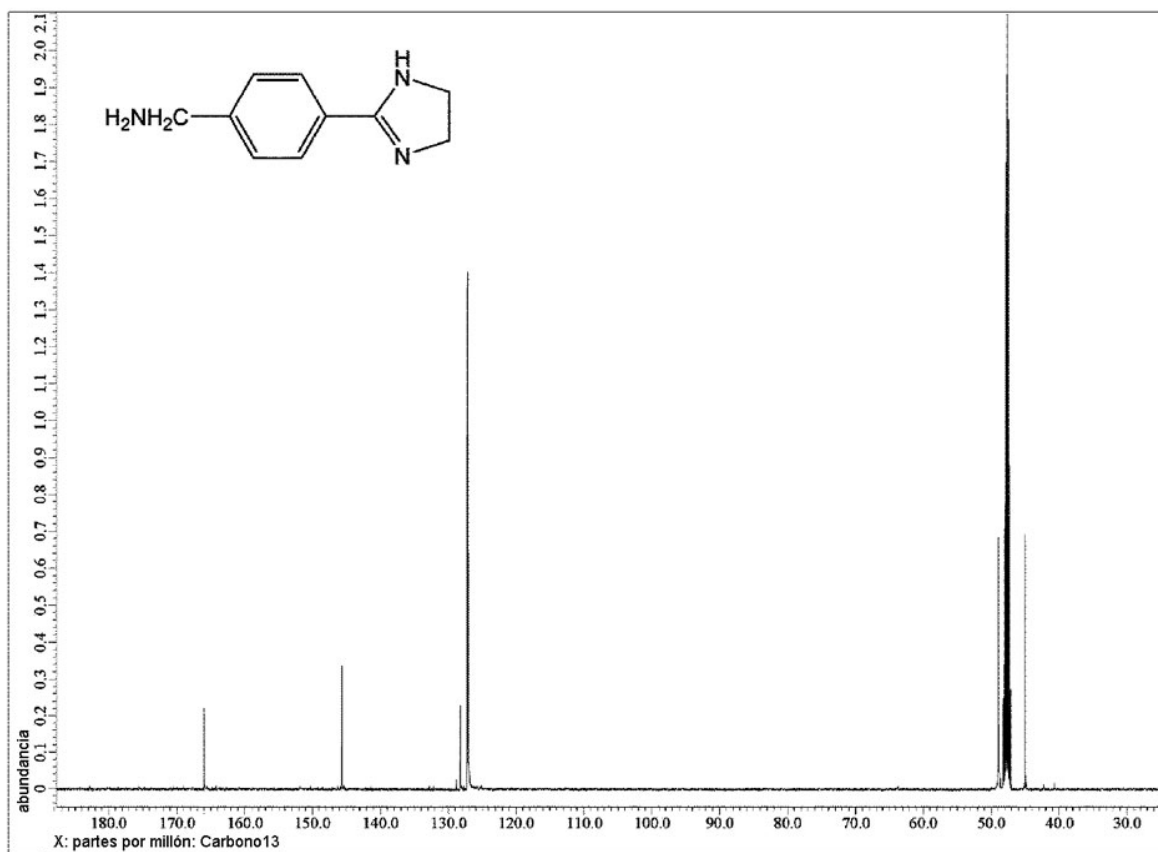
FIG.2

FIG.3

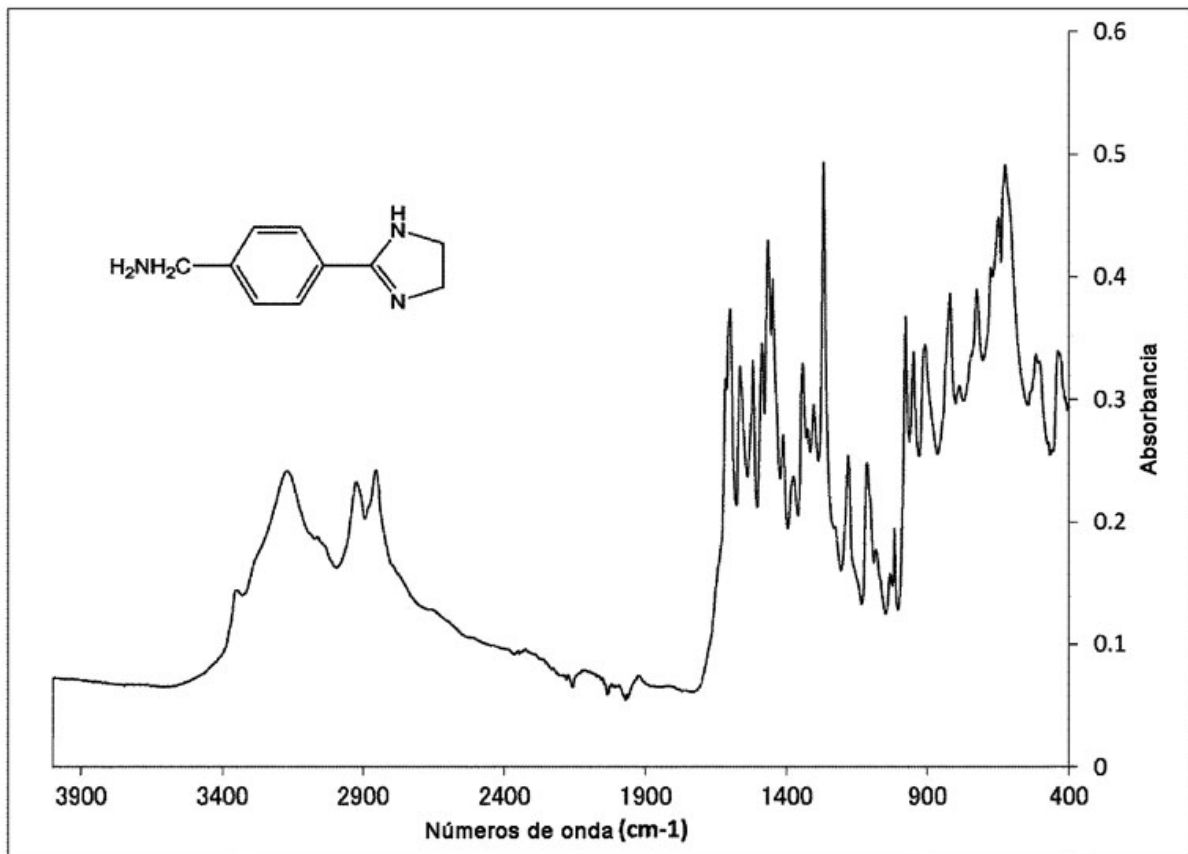


FIG.4

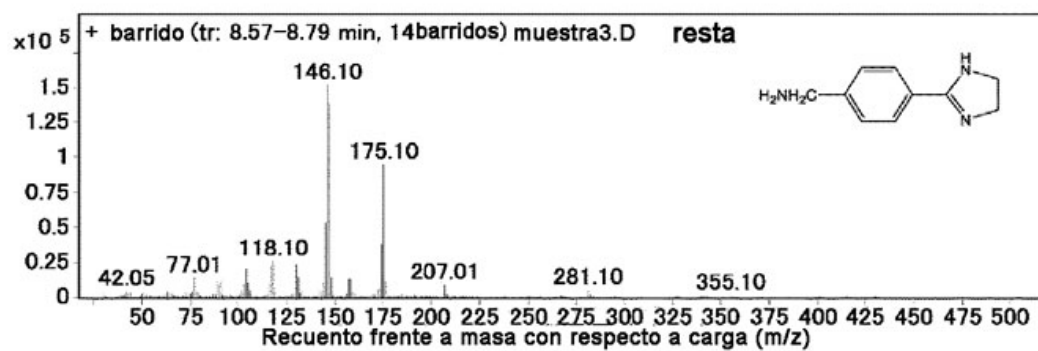


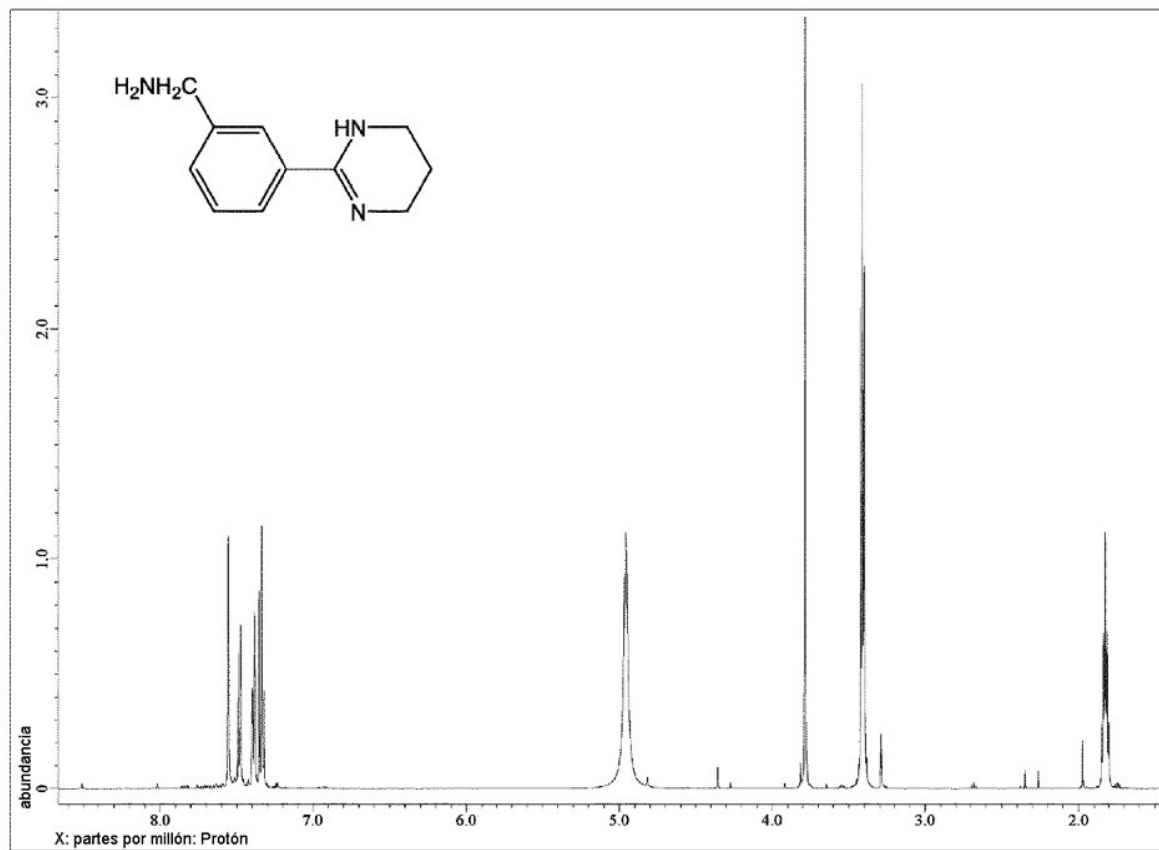
FIG.5

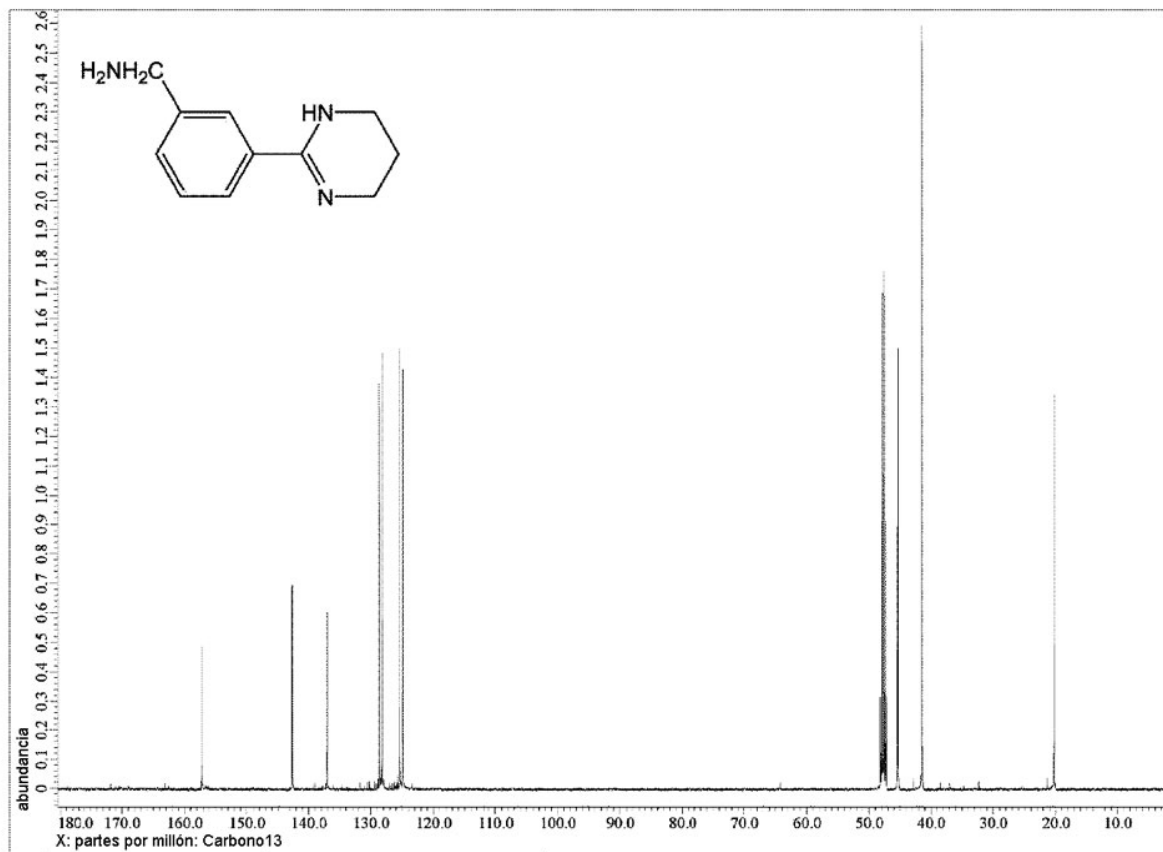
FIG.6

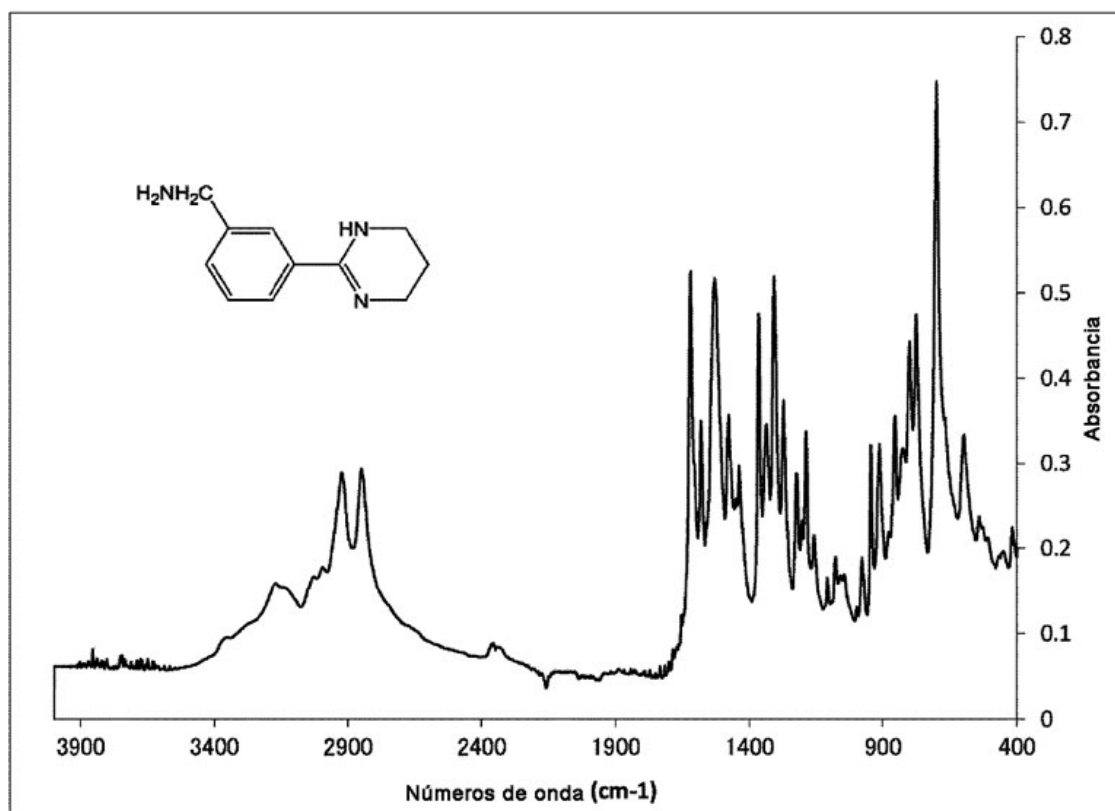
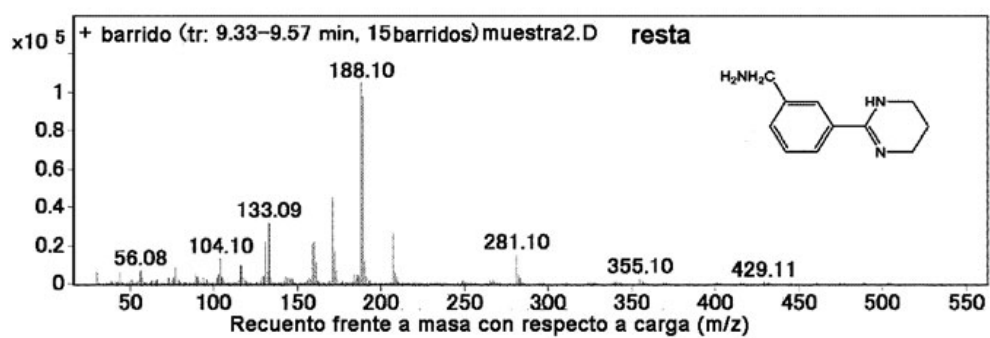
FIG.7**FIG.8**

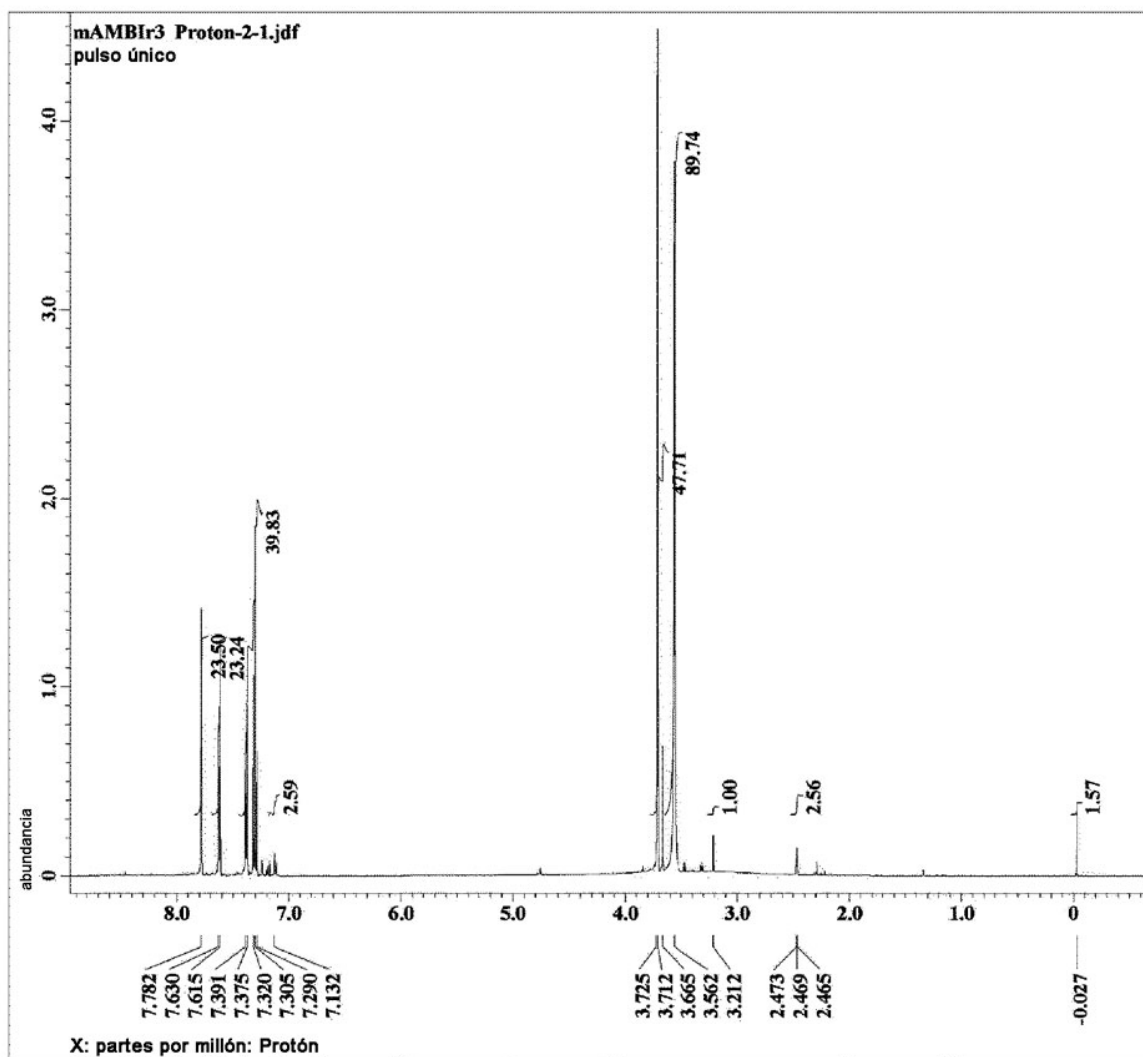
FIG.9

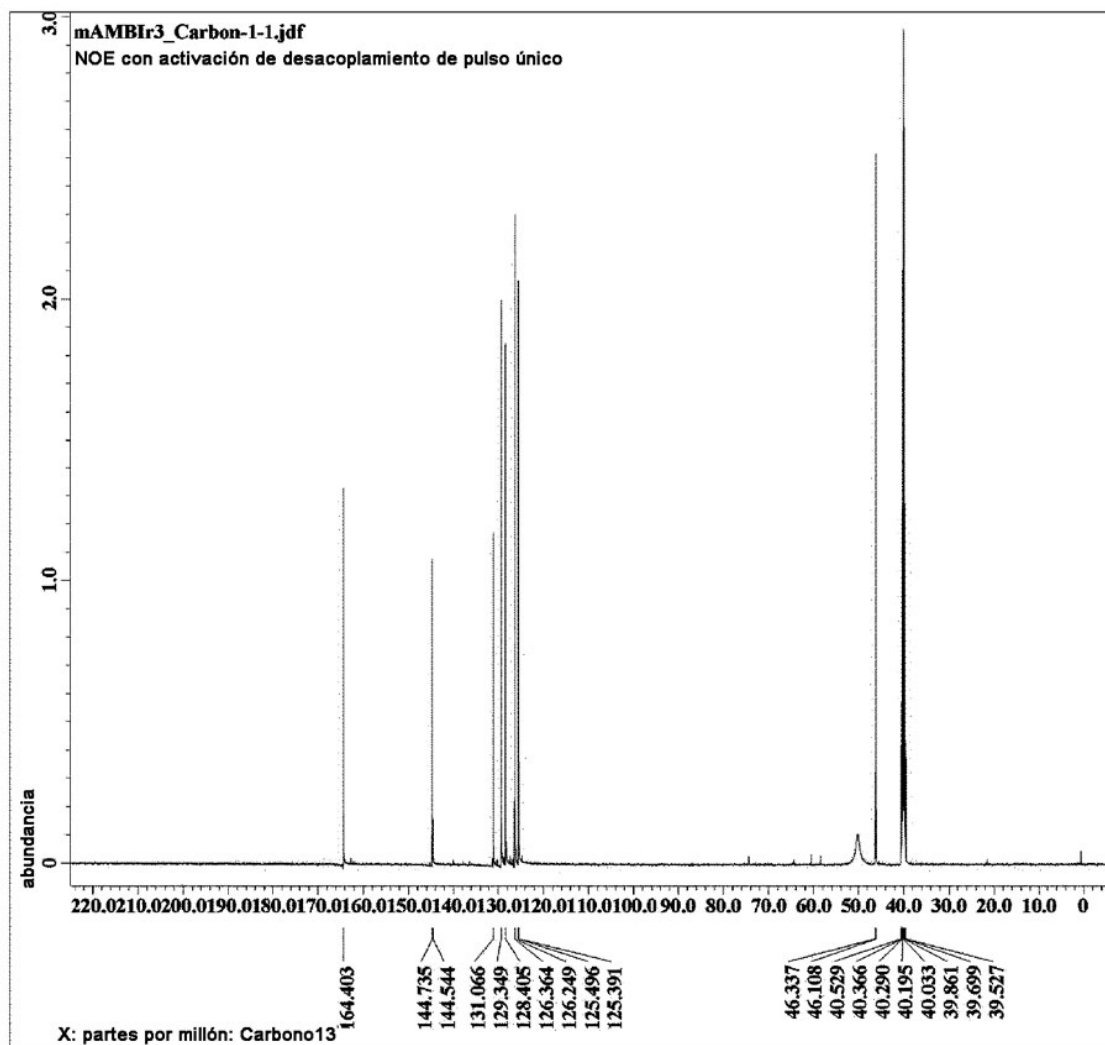
FIG.10

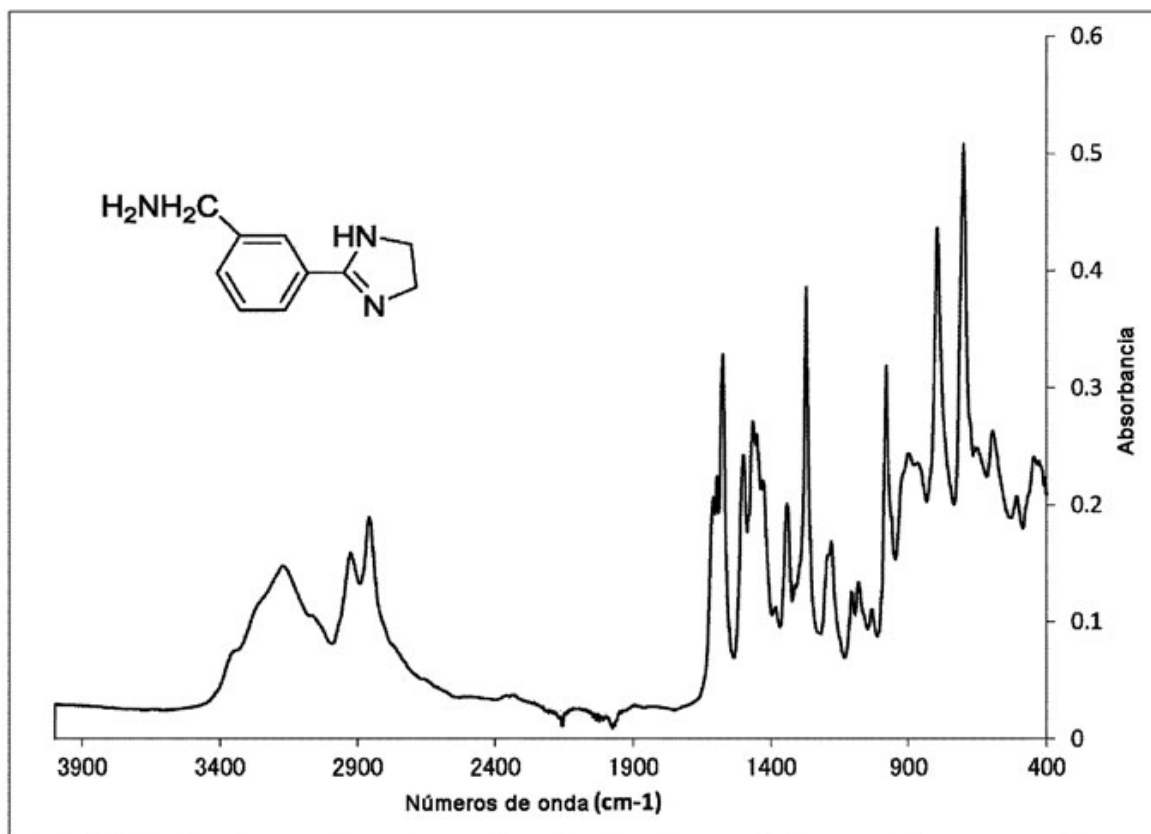
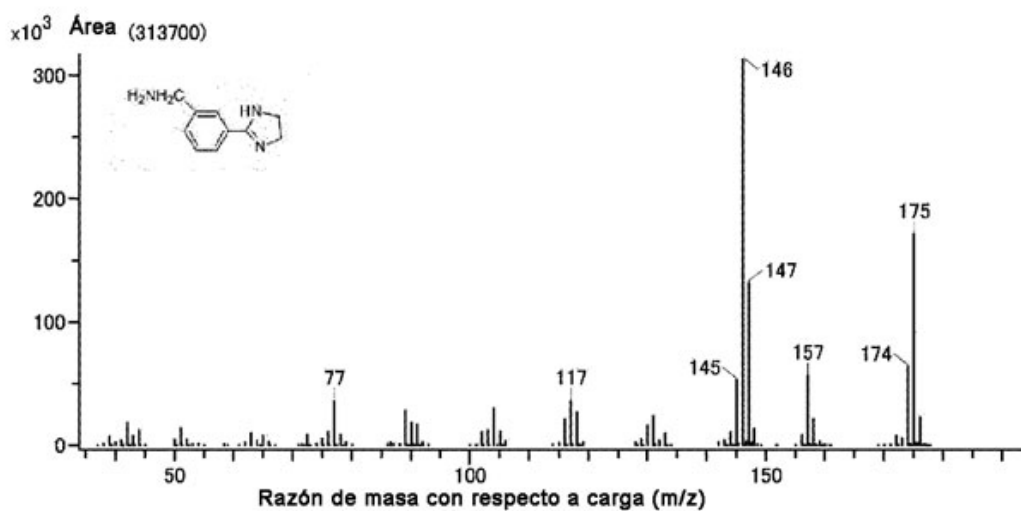
FIG.11**FIG.12**

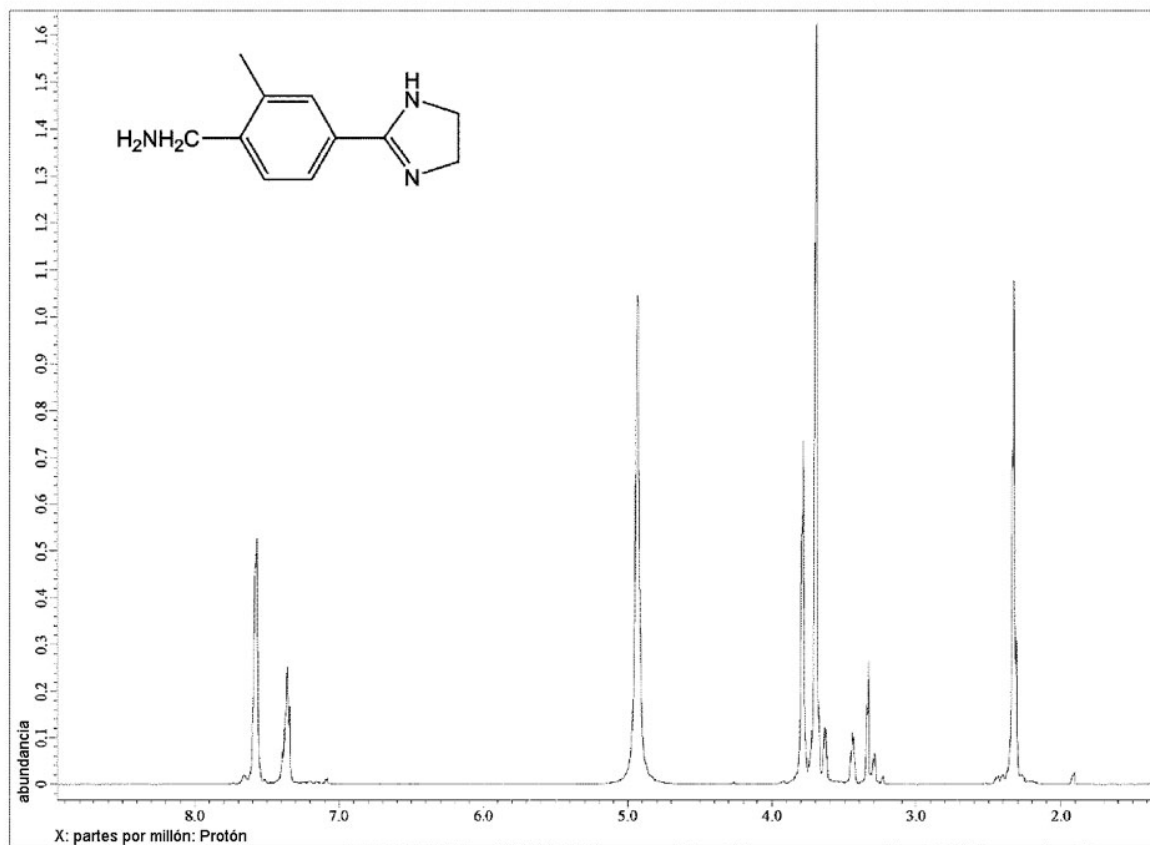
FIG.13

FIG.14

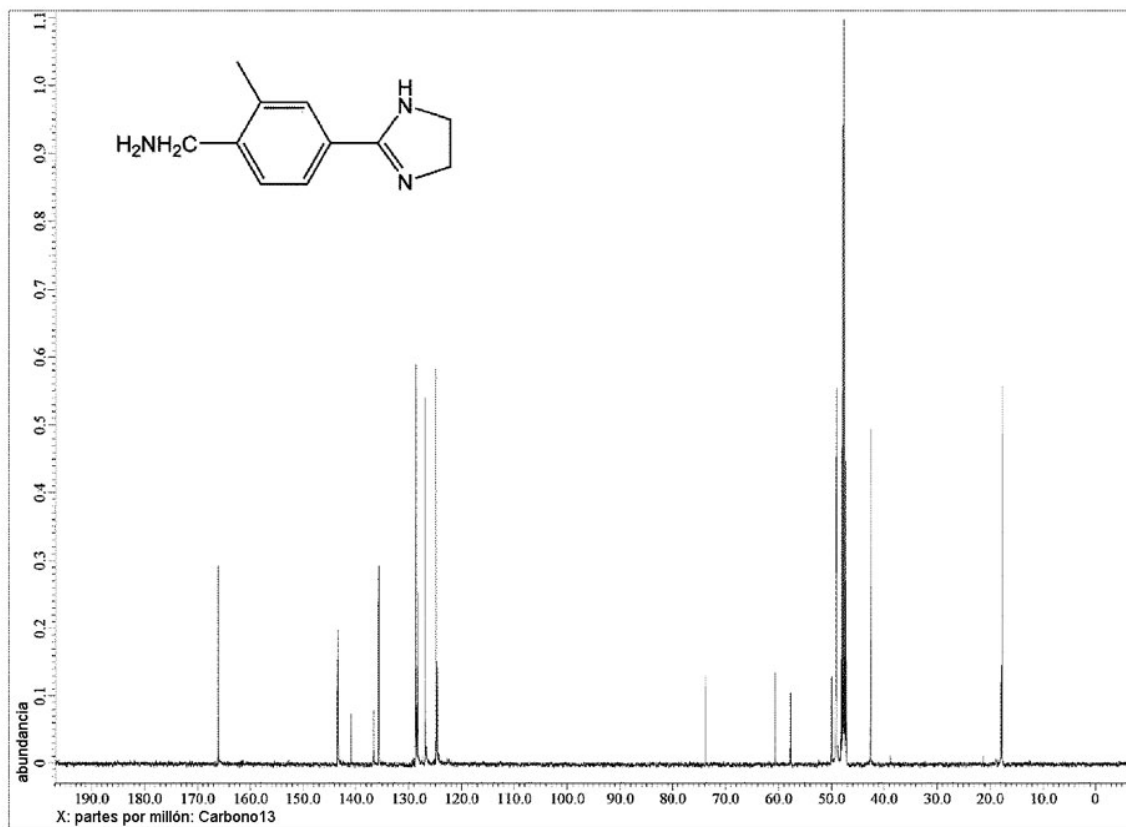


FIG.15

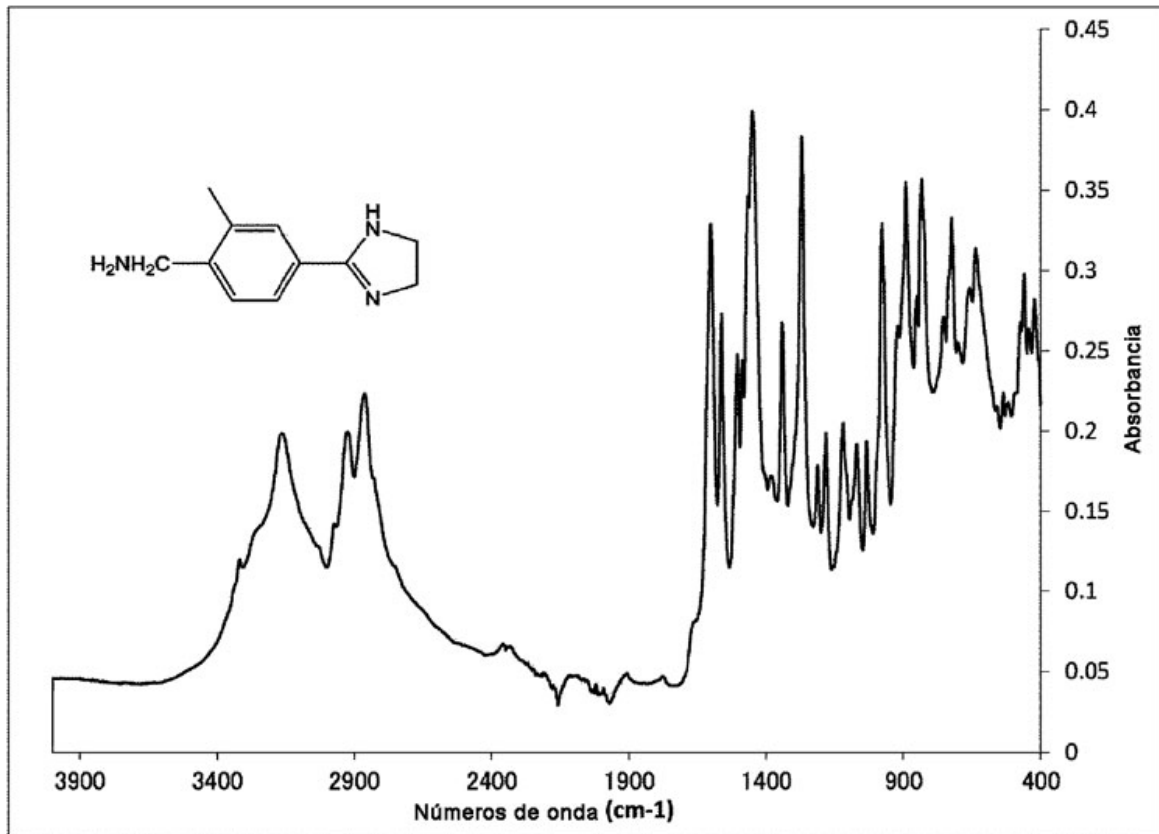


FIG.16

