



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201629280 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：105101277

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*C30B29/54 (2006.01)**C30B29/60 (2006.01)**C08G59/40 (2006.01)**C08L63/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/01/19

日本

2015-008063

(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小野和男 ONO, KAZUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：7 共 23 頁

(54)名稱

晶籠化合物之結晶多型、含有其之硬化性組合物、及硬化物

(57)摘要

本發明提供一種包含 5-羥基間苯二甲酸及 2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比 1：1)之新穎結晶多型。

藉由使利用先前已知之方法所獲得之結晶進而再結晶等，可獲得於利用 CuK α 射線測定之粉末 X 射線繞射圖案中於 14.68°、16.96°、20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及 29.56°之繞射角 (2 θ)具有繞射峰之包含 5-羥基間苯二甲酸及 2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比 1：1)之新穎之結晶多型。

發明摘要

※ 申請案號：105101277

C30B 29/54 (2006.01)

※ 申請日：105.1.15

C30B 29/60 (2006.01)

※IPC 分類：C08G 59/40 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

【發明名稱】

晶籠化合物之結晶多型、含有其之硬化性組合物、及硬化物

【中文】

本發明提供一種包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之新穎結晶多型。

藉由使利用先前已知之方法所獲得之結晶進而再結晶等，可獲得於利用CuK α 射線測定之粉末X射線繞射圖案中於14.68°、16.96°、20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及29.56°之繞射角(2 θ)具有繞射峰之包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之新穎之結晶多型。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

晶籠化合物之結晶多型、含有其之硬化性組合物、及硬化物

【技術領域】

本發明係關於一種晶籠化合物之新穎之結晶多型、含有其之硬化性組合物、及硬化物。本申請案對於在2015年1月19日提出申請之日本專利申請案第2015-8063號主張優先權，將其內容援用至本文中。

【先前技術】

關於環氧樹脂，由於其硬化物於機械特性、電特性、及熱特性等方面具有優異性能，故用於塗料、電子材料、接著劑等廣泛用途。

近年來，尤其於電子材料用途，要求兼具室溫以下之保存穩定性及短時間硬化性之一液性硬化組合物，故開發有各種混合於環氧樹脂之潛在性硬化劑或潛在性硬化促進劑。

例如，專利文獻1中記載：若使用至少含有間苯二甲酸化合物及咪唑化合物之晶籠化合物作為硬化觸媒，則抑制環氧樹脂組合物於低溫下之硬化而一液穩定性提高，且樹脂藉由加熱處理而有效地硬化。

又，專利文獻2中例示5-羥基間苯二甲酸(以下有時簡稱為HIPA)及2-乙基-4-甲基咪唑(以下有時簡稱為2E4MZ)以1：1之莫耳比形成晶籠之晶籠化合物作為預浸體用環氧樹脂組合物之硬化觸媒。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]WO2008/075427說明書

[專利文獻2]日本專利特開2013-213168號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之問題]**

上述專利文獻中所獲得之任一晶籠化合物均無關於結晶多型之記載，又，含有上述晶籠化合物之環氧樹脂組合物之保存穩定性並不充分。本發明之課題在於提供一種5-羥基間苯二甲酸與2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物之新穎之結晶多型。

[解決問題之技術方法]

本發明者等人為了解決上述問題已進行努力研究，結果發現：藉由使先前之晶籠化合物(以下有時簡稱為結晶A)再結晶所獲得之新晶籠化合物(以下有時簡稱為結晶B)帶來一液穩定性更優異之環氧樹脂組合物，從而完成本發明。

即，本發明係關於：

(1)一種結晶多型，其係包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之結晶多型，且其利用CuK α 射線測定之粉末X射線繞射圖案中於14.68°、16.96°、20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及29.56°之繞射角(2 θ)具有繞射峰；

(2)一種如(1)記載之結晶多型之製造方法，其包括如下步驟：使於利用CuK α 射線測定之粉末X射線繞射圖案中於16.32°、18.56°、21.84°、22.52°、23.84°及27.56°之繞射角(2 θ)具有繞射峰之包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之結晶進行再結晶；及

(3)一種如(1)記載之結晶多型之製造方法，其包括如下步驟：使包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)自含有5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之醇溶液或懸浮液進行晶析。

進而，關於

(4)一種環氧樹脂用硬化劑或環氧樹脂用硬化促進劑，其含有如(1)記載之結晶多型；及

(5)一種硬化性組合物及其硬化物，其含有環氧樹脂及如(4)記載之環氧樹脂用硬化劑或環氧樹脂用硬化促進劑。

[發明之效果]

本發明之包含HIPA及2E4MZ之晶籠化合物為新穎之結晶多型，含有本發明之晶籠化合物之環氧樹脂組合物與含有先前之晶籠化合物之環氧樹脂組合物相比，於一液穩定性方面優異。

【圖式簡單說明】

圖1係實施例1所獲得之晶籠化合物之粉末X射線繞射圖(有時稱為XRD)。

圖2係實施例1所獲得之晶籠化合物進行熱重量測定、示差掃描熱量測定(有時稱為TG-DSC)之結果之圖。

圖3係基於實施例1所獲得之晶籠化合物之X射線結晶構造解析之結果而作圖所得的結晶之立體配置圖。

圖4係比較例1所獲得之晶籠化合物之粉末X射線繞射圖(有時稱為XRD)。

圖5係表示對比較例1所獲得之晶籠化合物之TG-DSC測得之結果之圖。

圖6係基於比較例1所獲得之晶籠化合物之X射線結晶構造解析之結果而作圖所得的結晶之立體配置圖。

圖7係實施例10、比較例2～3所獲得之環氧樹脂組合物進行示差掃描熱量測定(有時稱為DSC)之結果之圖。

【實施方式】

本發明之包含HIPA及2E4MZ之晶籠化合物(HIPA：2E4MZ以莫耳比計為1：1)為於粉末X射線繞射中於繞射角(2 θ)14.68°、16.96°、

20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及29.56°具有波峰之結晶多型。

此處，所謂晶籠化合物，為由可單獨穩定地存在之2種以上化學種構成之化合物，其中之一化學種形成分子規模之空間，將形狀及尺寸適於該空間作為第一要件而將另一化學種納入(收入晶籠)，藉此形成特定之結晶結構。將提供空間側之化學種稱作主體，將收入晶籠側之化學種稱作客體。主體與客體間藉由氫鍵、凡得瓦耳力、離子鍵等共價鍵以外之相互作用而鍵結。若為離子鍵結性之晶籠化合物，則亦可稱形成離子結晶、鹽結構。

本發明之結晶B例如可藉由使利用專利文獻2所記載之方法獲得之結晶A溶解於溶劑並再結晶而獲得。結晶A等可完全溶解於溶劑，亦可使一部分溶解後使用經過濾之溶液。作為用於再結晶之溶劑，較佳可例示碳數1~4之醇，作為此種醇，具體而言，可例示：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇等，其中，可較佳地例示甲醇。使結晶A等溶解之溫度並無特別限制，若為自室溫至溶劑之沸點之範圍，則可為任意溫度。再結晶之方法並無特別限制，具體而言，可例示：進行加熱使其溶解並於其後冷卻之方法；溶解於溶劑並將溶劑緩緩地蒸餾去除而使結晶析出之方法；對溶液添加結晶之貧溶劑之方法；或該等之組合方法等，其中，較佳為使結晶溶解後將溶劑緩緩地蒸餾去除至溶劑飽和濃度以下而使結晶析出之方法。使結晶析出後，進行過濾乾燥，藉此可獲得目標結晶B。

又，關於本發明之結晶B，亦可將約1莫耳之HIPA及約1莫耳之2E4MZ混合於溶劑，進行加熱後加以冷卻，藉此進行晶析而獲得。作為用於晶析之溶劑，可列舉上述例示之碳數1~4之醇，其中，尤佳為甲醇。HIPA及2E4MZ溶解或懸浮於溶劑中，較佳為兩者均溶解於溶

劑。於溶解於溶劑之情形時，無需其全部量溶解於溶劑，只要至少極少一部分溶解於溶劑即可。

將HIPA、2E4MZ及溶劑混合之方法並無特別限制，可將HIPA及2E4MZ同時添加至溶劑中，可將2E4MZ添加至HIPA與溶劑之混合物中，進而亦可將HIPA添加至溶劑與2E4MZ之混合物中。其中，較佳為向HIPA與溶劑之混合物中將溶解於上述溶劑之2E4MZ溶液一面滴下一面添加之方法。加熱溫度為所使用之溶劑之沸點附近即可，較佳為使其加熱回流。加熱可自將HIPA、2E4MZ及溶劑混合之時間點起進行，亦可於混合後進行。

關於加熱後之步驟，亦可藉由僅停止加熱而使結晶析出，但較佳為於加熱後於室溫下放置一晚。使結晶析出後，進行過濾乾燥，藉此可獲得目標結晶B。

所獲得之晶籠化合物之結構可藉由NMR、固體NMR圖譜、紅外吸收圖譜(IR)、質譜、X射線繞射(XRD)圖案、X射線結構解析等公知之分析方法而確認。又，所獲得之晶籠化合物之組成可藉由熱分析、¹H-NMR圖譜、高效液相層析法(HPLC)、TG-DSC、元素分析等而確認。

本發明之硬化性組合物為含有環氧樹脂、及作為硬化劑或硬化促進劑之結晶B之組合物。

作為環氧樹脂，較佳為使用於1分子中具有2個以上環氧基之環氧樹脂(以下亦稱為「多官能環氧樹脂」)。此處，所謂環氧樹脂，意指硬化前之預聚物，包含單體及低聚物。

具體而言，可列舉：

將使選自由苯酚、苯甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚A、雙酚F等苯酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成之群中之至少一種酚性化合物、與甲醛、乙醛、丙醛等脂肪

族醛化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得之酚醛清漆樹脂環氧化而成之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂；

將使上述酚性化合物、與苯甲醛、柳醛等芳香族醛化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得之三苯甲烷型酚樹脂環氧化而成之三苯甲烷型環氧樹脂；

將使上述苯酚化合物及萘酚化合物、與醛化合物於酸性觸媒下共縮合而獲得之酚醛清漆樹脂環氧化而成之共聚型環氧樹脂；

作為雙酚A、雙酚F等之二縮水甘油醚之二苯甲烷型環氧樹脂；

作為烷基取代或未取代之聯苯酚之二縮水甘油醚之聯苯型環氧樹脂；

作為萘系酚化合物之二縮水甘油醚之萘型環氧樹脂；

作為雙酚S等之二縮水甘油醚的含硫原子之環氧樹脂；

作為丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類之縮水甘油醚之環氧樹脂；

鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸等多元羧酸化合物之縮水甘油酯型環氧樹脂；

利用縮水甘油基取代苯胺、二胺基二苯甲烷、異三聚氰酸等之鍵結於氮原子之活性氫而得的縮水甘油胺型環氧樹脂；

將二環戊二烯與酚化合物之共縮合樹脂環氧化而成之二環戊二烯型環氧樹脂；

使分子內之烯烴鍵環氧化而獲得之二氧化乙烷基環己烯、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧)環己基-5,5-螺(3,4-環氧)環己烷-間二噁烷等脂環型環氧樹脂；

對二甲苯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

間二甲苯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

萘烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

二環戊二烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

環戊二烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

多環芳香環改性酚樹脂之縮水甘油醚；

作為含萘環之酚樹脂之縮水甘油醚的萘型環氧樹脂；

鹵化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂；

對苯二酚型環氧樹脂；

三羥甲基丙烷型環氧樹脂；

利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而獲得之線狀脂肪族環氧樹脂；

二苯甲烷型環氧樹脂；

作為苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂之環氧化物的芳烷基型環氧樹脂；等。

該等可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

關於本發明之硬化性組合物所含之結晶B之調配比率，換算為結晶所含之2E4MZ，2E4MZ與環氧樹脂組合物中通常所含之量為相同量即可，具體而言，相對於組合物中所含之環氧樹脂100重量份，較佳為0.1～10重量份之範圍，進而較佳為1～5重量份之範圍。

本發明之硬化性組合物視需要可調配其他硬化劑、其他硬化促進劑、塑化劑、有機溶劑、反應性稀釋劑、增量劑、填充劑、補強劑、顏料、阻燃化劑、增黏劑及脫模劑等各種添加劑。

本發明之硬化性組合物及其硬化物可適當地用於例如接著劑、半導體密封材、印刷配線板用積層板、清漆、粉體塗料、澆鑄材料、墨水、纖維強化複合材料等用途。

本發明之硬化性組合物可藉由將環氧樹脂、結晶B及視需要調配之添加劑直接混合或者於溶劑中混合而獲得。為了形成充分之混合狀

態，亦可加熱至60～100℃左右並進行混合。混合方法並無特別限定，例如，可較佳地使用行星式攪拌裝置、擠出機、均質機、機械化學攪拌機、雙輥研磨機、班布里混合機等。

硬化物可藉由對硬化性組合物進行加熱處理而獲得，例如，可列舉藉由將上述組合物塗裝或塗佈於基材而獲得之硬化膜等。加熱處理可於50℃～250℃下進行15分鐘～50小時，較佳為於60℃～200℃下進行2小時～24小時。上述組合物之塗裝或塗佈可藉由公知之方法進行。

[實施例]

以下，表示實施例而詳細地說明本發明，但本發明並不受實施例限定。

[分析方法]

<粉末X射線繞射(XRD)>

將結晶填充於玻璃試驗板之試樣填充部，使用粉末X射線繞射裝置(Ultima IV、RIGAKU股份有限公司製造)依照以下條件進行測定。

X射線源：Cu、40 kV-40 mA

測定方法：集中法

過濾器：K β 過濾器

掃描速度：5°/min

<X射線結晶構造解析>

結晶A之X射線結晶構造解析係使用成像板單結晶X射線構造解析裝置(R-AXIS RAPID、RIGAKU股份有限公司製造)，以X射線源CuK α ($\lambda=0.71075$ Å)、-150℃進行測定。

結晶B之X射線結晶構造解析係使用桌上型電腦單結晶X射線構造解析裝置(XtaLAB mini、RIGAKU股份有限公司製造)，以X射線源CuK α ($\lambda=0.71073$ Å)、30-100℃進行測定。

<熱重量測定、示差掃描熱量測定(TG-DSC)>

使用熱重量測定裝置(製品名：TGA-DSC1、Mettler-Toledo公司製造)，於鋁容器內設置約3 mg之結晶，於氮氣沖洗下(氮氣之流速50 mL/min)以升溫速度20°C/min於30～500°C之溫度範圍進行測定。

<示差掃描熱量測定(DSC)>

使用示差掃描熱量測定裝置(製品名：DSC1、Mettler-Toledo公司製造)，於鋁容器內設置約8 mg之結晶，於氮氣沖洗下(氮氣之流速50 mL/min)以升溫速度10°C/min於30°C～350°C之溫度範圍內進行測定。
[實施例1]～[實施例5]

於燒瓶中添加3.04 g(16.7 mmol)之HIPA及表1所示之量之溶劑，進行攪拌。向其中於室溫下滴加事先溶解於少量溶劑之1.84 g(16.7 mmol)之2E4MZ(製品名：2E4MZ、四國化成工業股份有限公司製造)，一面攪拌一面進行3小時加熱回流。冷卻後，進行過濾、乾燥，獲得莫耳比(HIPA：2E4MZ)=1：1之晶籠化合物。

[表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
HIPA (上段：g、下段：mmol)		3.04 (16.7)	3.04 (16.7)	3.04 (16.7)	3.04 (16.7)	3.04 (16.7)
2E4MZ (上段：g、下段：mmol)		1.84 (16.7)	1.84 (16.7)	1.84 (16.7)	1.84 (16.7)	1.84 (16.7)
溶劑	甲醇(ml)	10	-	-	-	-
	乙醇(ml)	-	10	-	-	-
	2-丙醇(ml)	-	-	30	-	-
	1-丁醇(ml)	-	-	-	30	-
	2-丁醇(ml)	-	-	-	-	30
晶籠化合物(結晶B)之獲得量(g)		3.34	4.47	4.29	4.28	4.06
回收率(%)		68	92	88	88	83

測定實施例1所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，將其結果分別示於圖1及圖2。根據圖1可知，上述晶籠化合物為於繞射角

(20)：14.68°、16.96°、20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及29.56°具有特徵性繞射峰之結晶多型(結晶B)。又，可知，2E4MZ之釋出溫度為189℃。關於實施例2～5亦獲得相同測定結果。就上述結晶進行X射線構造解析，特定出其立體構造。將所獲得之結晶資料示於表2，將基於該結晶資料作圖所得之結晶之立體配置圖示於圖3。

[表2]

識別碼	shelx
實驗式	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₅
式量	292.29
溫度	173(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	正方晶系
空間群	I 4 ₁ c d
單位晶格尺寸	a=13.748(3) Å b=13.748(3) Å c=29.301(4) Å
體積	5538(3) Å ³
Z值	16
密度(計算值)	1.402 Mg/m ³
吸收係數	0.108 mm ⁻¹
F(000)	2464
結晶尺寸	0.355×0.296×0.246 mm ³
用於資料收集之θ範圍	3.274至27.476°
指數範圍	-17≤h≤17，-17≤k≤17，-38≤l≤38
收集之反射數	27235
獨立反射數	3169[R(int)=0.0491]
相對於θ=25.24°之完全性	99.8%
吸收修正	根據等價物半經驗性地
最大及最小透過率	0.974及0.822
精密化法	F ² 之完全行列最小平方法
資料/束縛/參數	3169/1/207
F ² 之適合度	1.063
最終R指數[I>2Sigma(I)]	R1=0.0382，wR2=0.0917
R指數(全部資料)	R1=0.0428，wR2=0.0938
絕對構造參數	0.0(13)
衰減係數	n/a
最大繞射峰及穀	0.191及-0.173 e.Å ⁻³

[比較例1]

依照專利文獻2所記載之方法製造HIPA及2E4MZ之晶籠化合物，獲得晶籠化合物。測定所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，將其結果分別示於圖4及圖5。根據圖4，上述晶籠化合物為於繞射角(2 θ)：16.32°、18.56°、21.84°、22.52°、23.84°及27.56°具有特徵性繞射峰之結晶多型(結晶A)。又，根據圖5之結果可知，2E4MZ之釋出溫度為173℃。對於上述結晶，進行X射線構造解析，特定出其立體構造。將所獲得之結晶資料示於表3，將基於該結晶資料作圖而得之結晶之立體配置圖示於圖6。

根據以上之結果可知，實施例1及比較例1所獲得之各晶籠化合物為不同結晶多型。

[表3]

識別碼	shelx
實驗式	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₅
式量	292.29
溫度	123.15 K
波長	0.71075 Å
結晶系	單斜晶系
空間群	C 2/c
單位晶格尺寸	a=14.3743(18) Å b=8.0216(10) Å β=92.212(3) c=25.180(3) Å
體積	2901.2(6) Å ³
Z值	8
密度(計算值)	1.338 Mg/m ³
吸收係數	0.103 mm ⁻¹
F(000)	1232
結晶尺寸	0.35×0.32×0.28 mm ³
用於資料收集之θ範圍	3.00至27.47°
指數範圍	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 10, -32 ≤ l ≤ 32
收集之反射數	13605
獨立反射數	3315[R(int)=0.0819]
相對於θ=27.47°之完全性	99.4%
吸收修正	根據等價物半經驗性地
最大及最小透過率	0.9288及0.3297
精密化法	F ² 之完全行列最小平方法
資料/束縛/參數	3315/0/255
F ² 之適合度	1.047
最終R指數[I > 2Sigma(I)]	R1=0.0756, wR2=0.2030
R指數(全部資料)	R1=0.0998, wR2=0.2244
最大繞射峰及穀	0.449及-0.451 e.Å ⁻³

[實施例6]

向燒瓶中添加11.3 g(103 mmol)之2E4MZ及甲醇40 ml，進行攪拌。向其中添加18.7 g(103 mmol)之HIPA，一面攪拌一面進行3小時加熱回流。冷卻後，進行過濾、乾燥，以回收率81%獲得24.3 g之晶籠化合物。測定所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，獲得與實施例1相同之結果。

[實施例7]

向燒杯中添加比較例1所獲得之晶籠化合物之結晶30 g(0.1 mol)及甲醇40 ml，一面加熱一面使結晶完全溶解。其後，冷卻至室溫，使結晶析出、過濾，藉此以回收率83%獲得25 g之晶籠化合物。測定所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，獲得與實施例1相同之結果。

[實施例8]

向燒杯中添加比較例1所獲得之晶籠化合物之結晶30 g(0.1 mol)及甲醇240 ml，使結晶完全溶解。直接於室溫下於開放下靜置，使甲醇緩緩蒸發，使結晶析出，藉此獲得晶籠化合物之結晶(結晶B)。測定所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，獲得與實施例1相同之結果。

[實施例9]

向燒杯中添加3.04 g(16.7 mmol)之HIPA、1.84 g(16.7 mmol)之2E4MZ、及甲醇，使結晶完全溶解。直接於室溫下於開放下靜置，使甲醇緩緩蒸發，使結晶析出，進行過濾，藉此獲得晶籠化合物。測定所獲得之晶籠化合物之XRD及TG-DSC，獲得與實施例1相同之結果。

[實施例10]及[比較例2]～[比較例3]

以表4所示之調配比率，將硬化劑以利用2E4MZ換算相對於環氧樹脂成為4 phr之方式混合於環氧樹脂，獲得環氧樹脂組合物。

[表4]

組成		實施例10	比較例2	比較例3
環氧樹脂(* 1)(g)		2.5	2.5	2.5
硬化劑	2E4MZ(g)	-	0.10	-
	結晶A(g)	-	-	0.27
	結晶B(g)	0.27	-	-

* 1：雙酚A型環氧樹脂(製品名：Epotohto(註冊商標))

YD-128、新日鐵住金化學股份有限公司製造、環氧當量184-194 g/eq)

以40℃保存所獲得之環氧樹脂組合物，測定以目視確認固化為止之天數，藉此進行保存穩定性之評價。將其結果示於表5。進而，測定上述環氧樹脂組合物之DSC。將硬化開始溫度及反應熱之峰值溫度示於表5，將DSC圖示於圖7。

[表5]

		實施例10	比較例2	比較例3
保存穩定性 (固化為止之天數)		8天後固化	1天後固化	6天後固化
DSC	硬化開始溫度(℃)	155.4	117.4	153.6
	反應熱之峰值溫度(℃)	161.7	127.1	159.8

根據表5之結果可知，若將結晶B用作硬化劑，則與使用結晶A之晶籠化合物或2E4MZ之情形相比，環氧樹脂組合物之固化為止之天數延長，且硬化開始溫度及反應熱之峰值溫度上升，故一液穩定性提高。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種結晶多型，其係包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之結晶多型，且其於利用CuK α 射線測定之粉末X射線繞射圖案中，於14.68°、16.96°、20.36°、23.48°、25.92°、26.52°、27.84°及29.56°之繞射角(2 θ)具有繞射峰。
2. 一種如請求項1之結晶多型之製造方法，其包括如下步驟：使於利用CuK α 射線測定之粉末X射線繞射圖案中於16.32°、18.56°、21.84°、22.52°、23.84°及27.56°之繞射角(2 θ)具有繞射峰之包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)之結晶進行再結晶。
3. 一種如請求項1之結晶多型之製造方法，其包括如下步驟：使包含5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之晶籠化合物(莫耳比1：1)自含有5-羥基間苯二甲酸及2-乙基-4-甲基咪唑之醇溶液或懸浮液進行晶析。
4. 一種環氧樹脂用硬化劑或環氧樹脂用硬化促進劑，其含有如請求項1之結晶多型。
5. 一種硬化性組合物及其硬化物，其含有環氧樹脂及如請求項4之環氧樹脂用硬化劑或環氧樹脂用硬化促進劑。

圖式

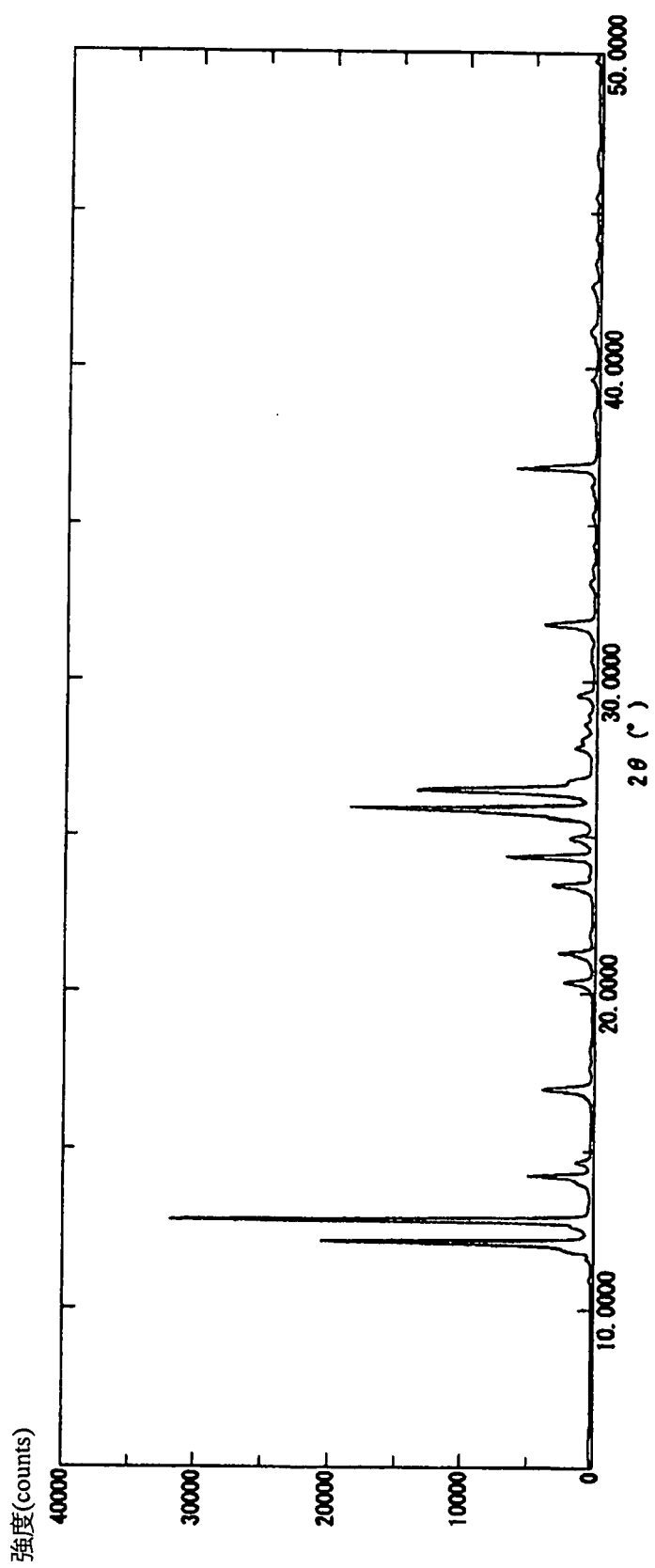


圖1

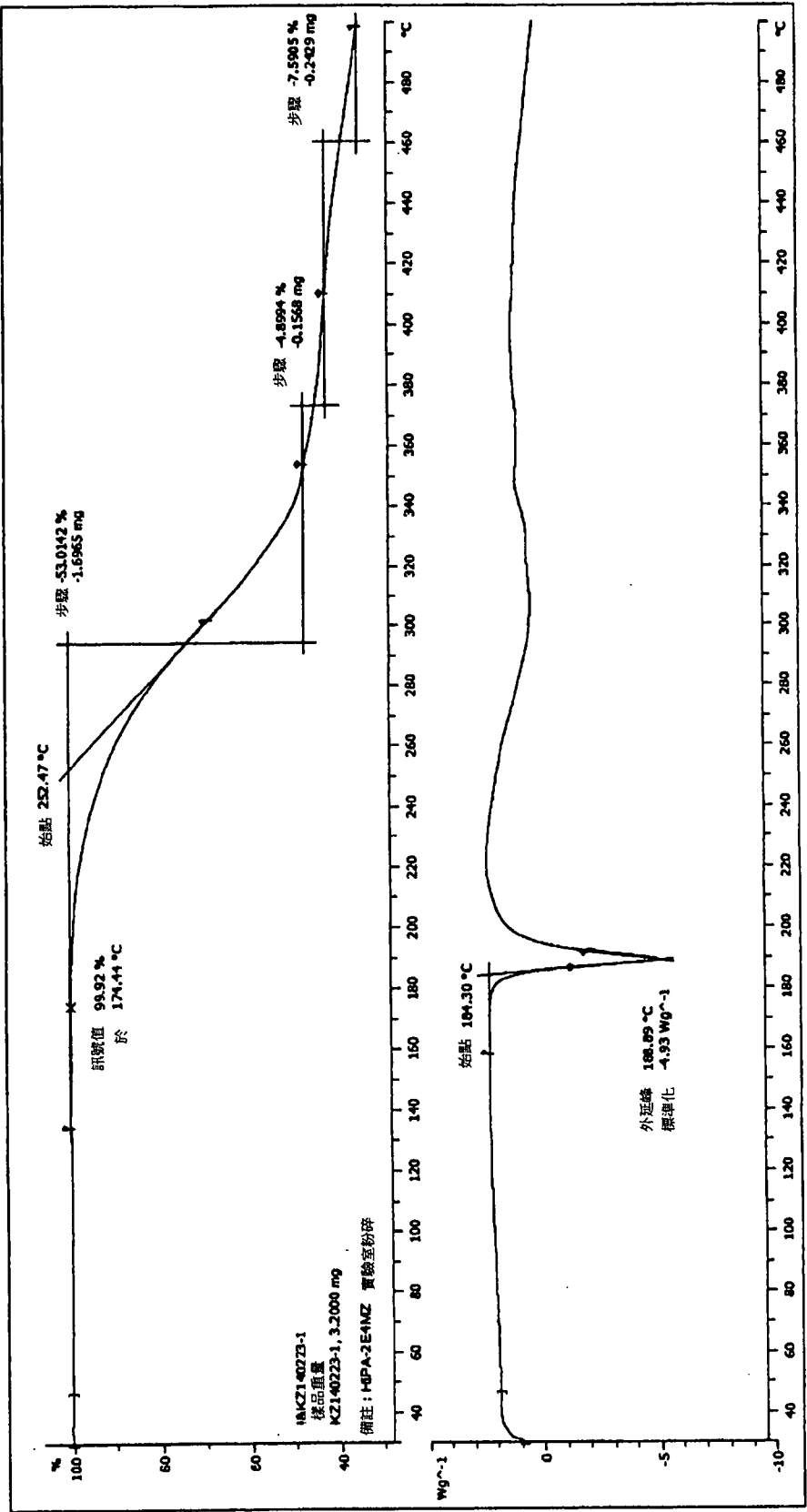


圖2

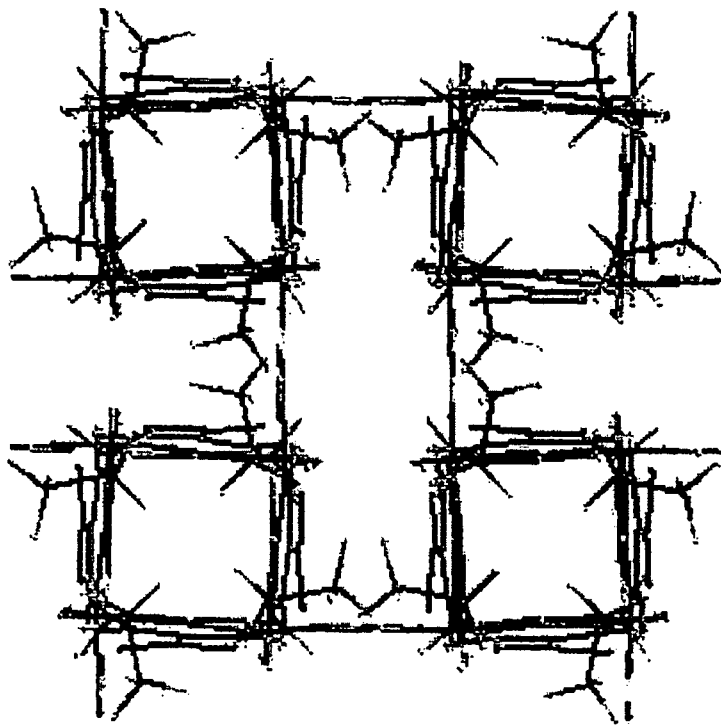


圖3

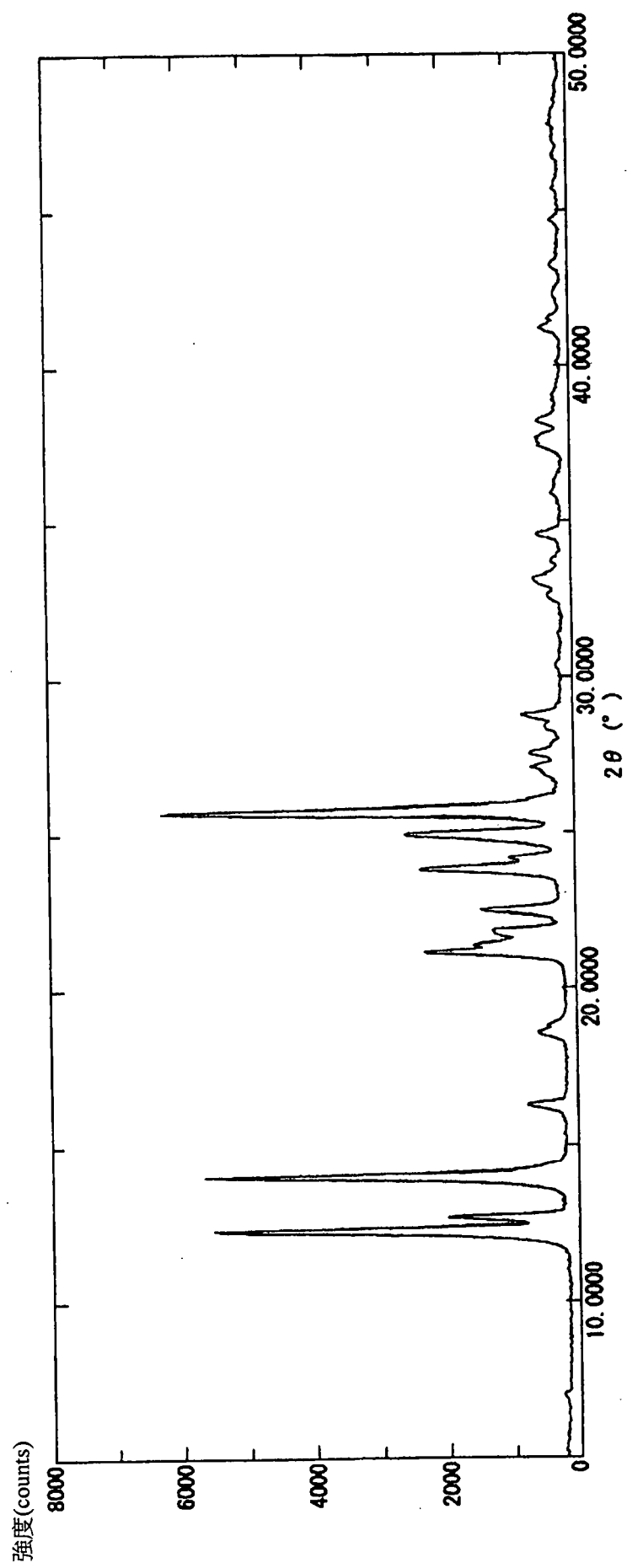


圖4

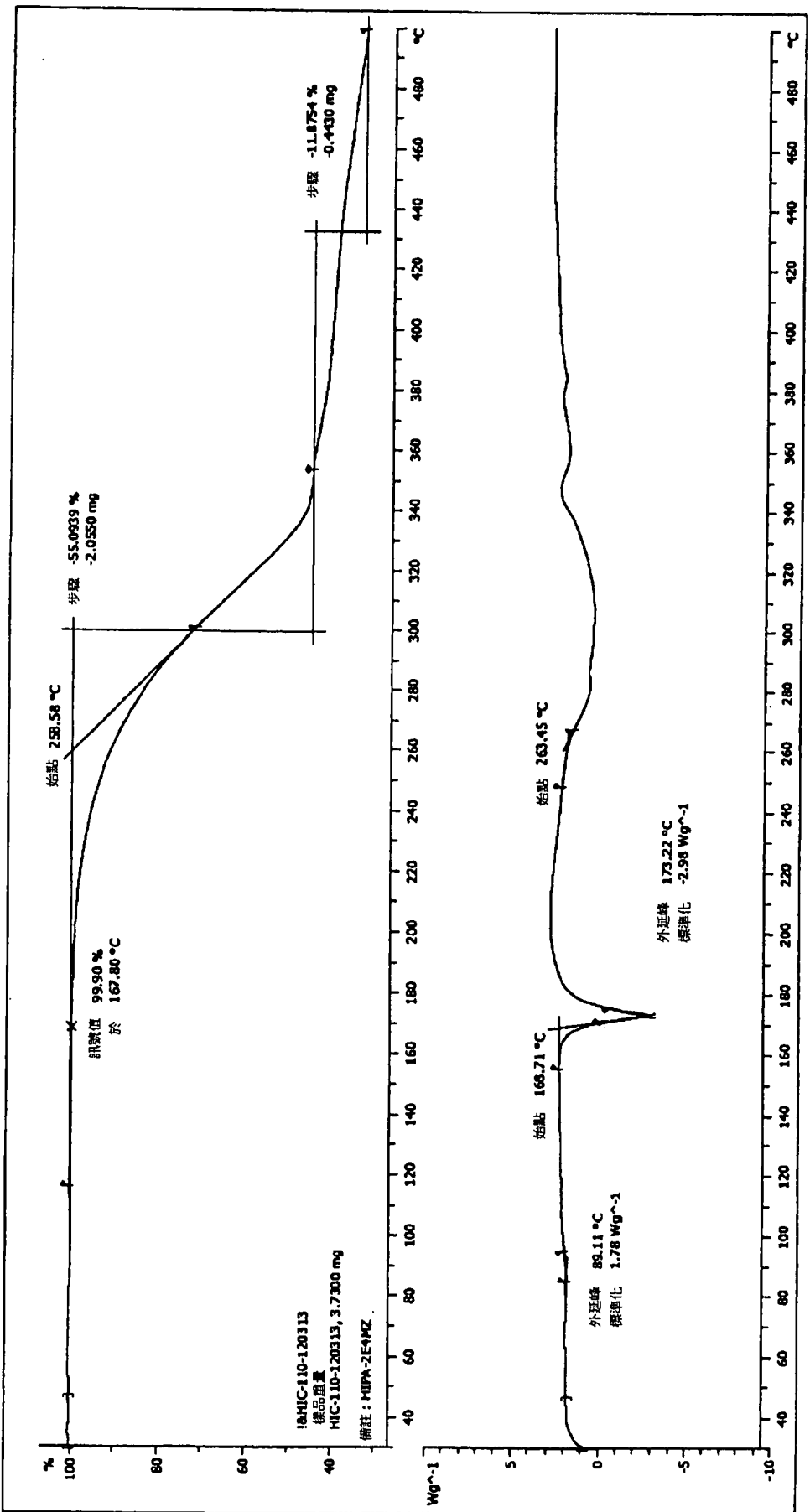


圖5



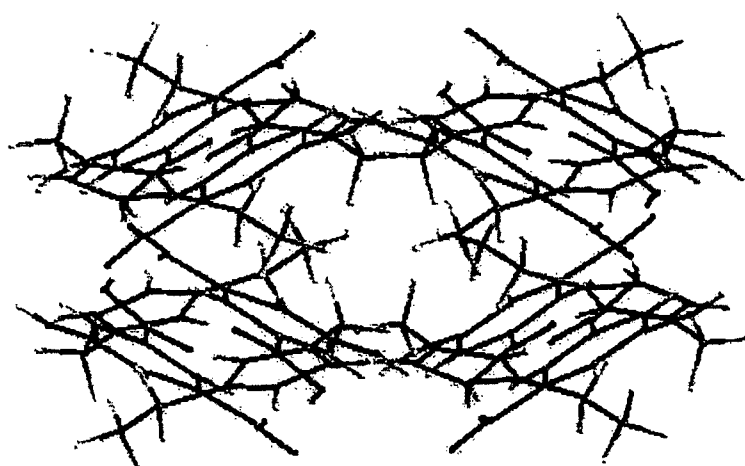


圖6

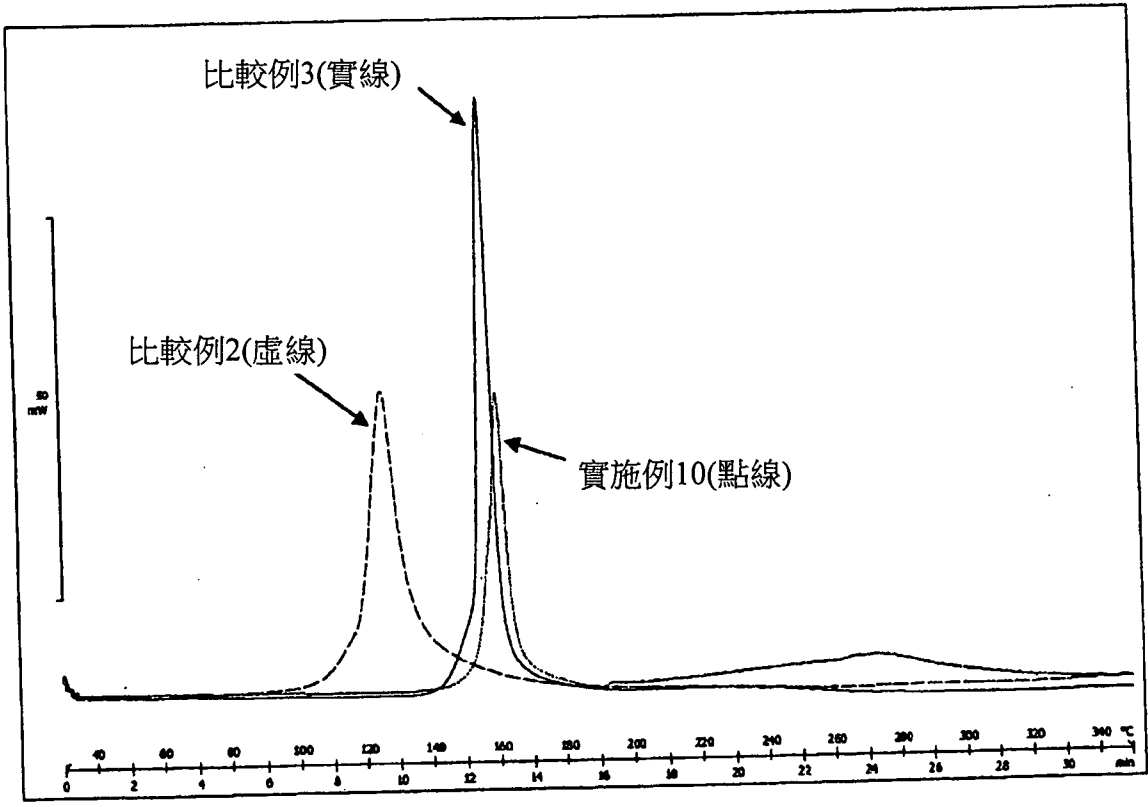


圖7