(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118176238 A
(43)申请公布日 2024.06.11

(21)申请号 202280073164.X
(22)申请日 2022.11.02
(30)优先权数据
2021-179434 2021.11.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/040975 2022.11.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/080153 JA 2023.05.11
(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 须藤健 菅浩一 千贺实 伊藤健太
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王铭浩
(51)Int.Cl.
C08G 65/40(2006.01)
C08K 7/04(2006.01)
C08L 71/08(2006.01)
C08J 5/04(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)

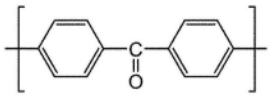
权利要求书2页 说明书20页

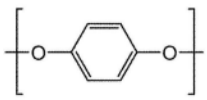
(54)发明名称

芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料

(57)摘要

一种芳香族聚醚，其包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元，将上述芳香族聚醚在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述芳香族聚醚在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件。

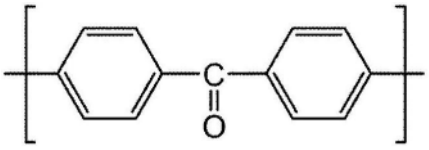

(1)


(2)

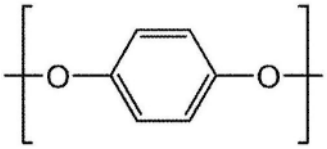
CN 118176238 A

1.一种芳香族聚醚,其包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,

将所述芳香族聚醚在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将所述芳香族聚醚在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件,

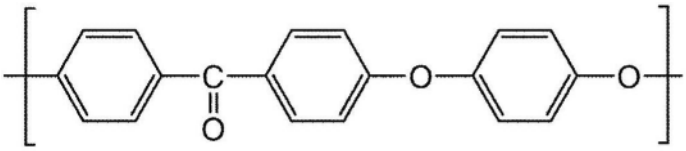


(1)



(2)　　。

2.根据权利要求1所述的芳香族聚醚,其包含下述式(3)所示的结构单元,



(3)。

3.根据权利要求1或2所述的芳香族聚醚,其满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,

(A)氟原子的含量a小于2mg/kg,

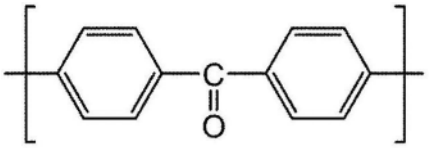
(B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

4.一种组合物,其包含权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚。

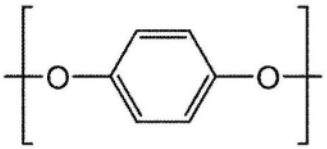
5.一种组合物,其包含芳香族聚醚,

所述芳香族聚醚包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,

将所述组合物在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将所述组合物在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件,

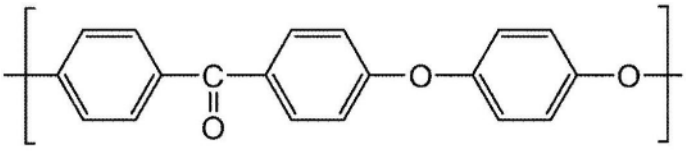


(1)



(2)　　。

6.根据权利要求5所述的组合物,其中,所述芳香族聚醚包含下述式(3)所示的结构单元,



(3)　。

7.根据权利要求5或6所述的组合物,其满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,

(A)氟原子的含量a小于2mg/kg,

(B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

8.一种膜,其包含权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚或权利要求4～7中任一项所述的组合物。

9.一种粉体,其包含权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚或权利要求4～7中任一项所述的组合物。

10.一种粒料,其包含权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚或权利要求4～7中任一项所述的组合物。

11.根据权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚、权利要求4～7中任一项所述的组合物、权利要求8所述的膜、权利要求9所述的粉体或权利要求10所述的粒料,其用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

12.权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚、权利要求4～7中任一项所述的组合物、权利要求8所述的膜、权利要求9所述的粉体或权利要求10所述的粒料用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料的用途。

13.一种复合材料的制造方法,其使用权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚、权利要求4～7中任一项所述的组合物、权利要求8所述的膜、权利要求9所述的粉体或权利要求10所述的粒料、以及连续纤维来制造复合材料。

14.根据权利要求1 3所述的复合材料的制造方法,其包括

将所述芳香族聚醚、所述组合物、所述膜、所述粉体或所述粒料、

与所述连续纤维复合的工序。

15.根据权利要求13所述的复合材料的制造方法,其包括在加热下对所述芳香族聚醚、所述组合物、所述膜、所述粉体或所述粒料、以及所述连续纤维进行压制的步骤。

16.一种复合材料,其是使用权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚、权利要求4～7中任一项所述的组合物、权利要求8所述的膜、权利要求9所述的粉体或权利要求10所述的粒料、以及连续纤维而制造的。

17.一种复合材料,其包含权利要求1～3中任一项所述的芳香族聚醚或权利要求4～7中任一项所述的组合物、以及连续纤维。

芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料。

[0002] 具体而言,本发明涉及机械强度优异的芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料。

背景技术

[0003] 已知有通过碳纤维、玻璃纤维等连续纤维对树脂进行了增强而得到的复合材料。近年来,这样的复合材料还被用于航空器的外饰等,被用作金属的替代物。

[0004] 作为这样的复合材料的树脂,通常使用环氧树脂、酚醛树脂等那样的热固性树脂。然而,对于使用了热固性树脂的复合材料而言,该复合材料彼此的接合困难,需要一次性形成部件形状整体。另外,热固性树脂需要固化时间,因此生产率的提高也存在极限。

[0005] 因此,尝试使用热塑性树脂来代替热固性树脂。作为使用了作为热塑性树脂的芳香族聚醚的复合材料的例子,可举出专利文献1~3。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平2-247229号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2015-17343号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2020/040121号

发明内容

[0011] 然而,对于以专利文献1为代表的现有技术的芳香族聚醚,从提高机械强度、特别是包含连续纤维和芳香族聚醚的复合材料的机械强度的观点出发,也发现了进一步改善的余地。

[0012] 本发明的目的之一在于提供机械强度优异的芳香族聚醚、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料。

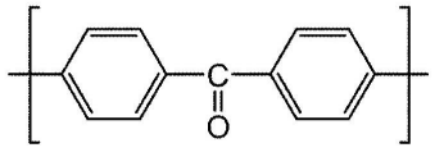
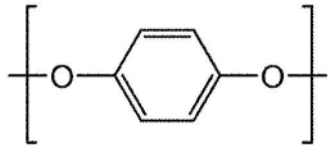
[0013] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,具有特定的熔融特性的芳香族聚醚的机械强度优异,特别是能够提高包含连续纤维和芳香族聚醚的复合材料的机械强度,从而完成了本发明。

[0014] 根据本发明,能够提供以下的芳香族聚醚等。

[0015] 1.一种芳香族聚醚,其包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,

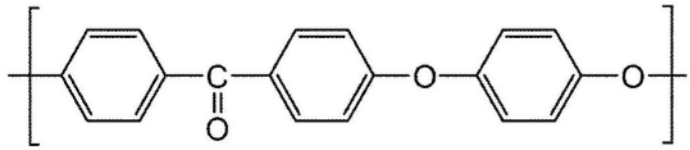
[0016] 将上述芳香族聚醚在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述芳香族聚醚在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件。

[0017] 【化学式1】

[0018] 
（1）

（2）

[0019] 2.根据1中记载的芳香族聚醚,其包含下述式(3)所示的结构单元。

[0020] 【化学式2】

[0021] 
（3）

[0022] 3.根据1或2中记载的芳香族聚醚,其满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

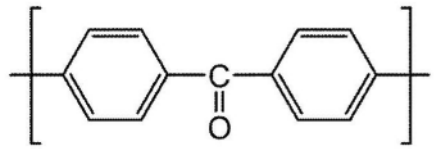
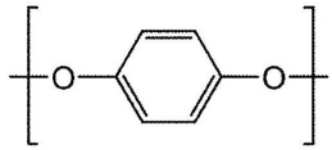
[0023] (A)氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0024] (B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0025] 4.一种组合物,其包含1～3中任一项记载的芳香族聚醚。

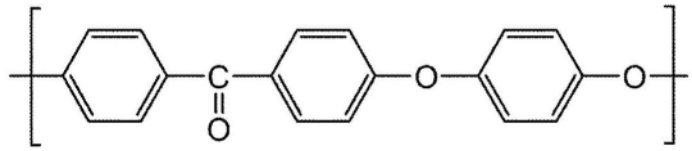
[0026] 5.一种组合物,其包含芳香族聚醚,上述芳香族聚醚包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,将上述组合物在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述组合物在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。

[0027] 【化学式3】

[0028] 
（1）

（2）

[0029] 6.根据5中记载的组合物,其中,上述芳香族聚醚包含下述式(3)所示的结构单元。

[0030] 【化学式4】

[0031] 
（3）

[0032] 7.根据5或6中记载的组合物,其满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

[0033] (A)氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0034] (B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0035] 8.一种膜,其包含1～3中任一项记载的芳香族聚醚或4～7中任一项记载的组合

物。

[0036] 9.一种粉体,其包含1～3中任一项记载的芳香族聚醚或4～7中任一项记载的组合物。

[0037] 10.一种粒料,其包含1～3中任一项记载的芳香族聚醚或4～7中任一项记载的组合物。

[0038] 11.根据1～3中任一项记载的芳香族聚醚、4～7中任一项记载的组合物、8中记载的膜、9中记载的粉体或10中记载的粒料,其用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

[0039] 12.1～3中任一项记载的芳香族聚醚、4～7中任一项记载的组合物、8中记载的膜、9中记载的粉体或10中记载的粒料用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料的用途。

[0040] 13.一种复合材料的制造方法,其使用1～3中任一项记载的芳香族聚醚、4～7中任一项记载的组合物、8中记载的膜、9中记载的粉体或10中记载的粒料、以及连续纤维来制造复合材料。

[0041] 14.根据13中记载的复合材料的制造方法,其包括将上述芳香族聚醚、上述组合物、上述膜、上述粉体或上述粒料、以及上述连续纤维复合的工序。

[0042] 15.根据13中记载的复合材料的制造方法,其包括在加热下对上述芳香族聚醚、上述组合物、上述膜、上述粉体或上述粒料、以及上述连续纤维进行压制的步骤。

[0043] 16.一种复合材料,其是使用1～3中任一项记载的芳香族聚醚、4～7中任一项记载的组合物、8中记载的膜、9中记载的粉体或10中记载的粒料、以及连续纤维而制造的。

[0044] 17.一种复合材料,其包含1～3中任一项记载的芳香族聚醚或4～7中任一项记载的组合物、以及连续纤维。

[0045] 根据本发明,能够提供机械强度优异的芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料。

具体实施方式

[0046] 以下,对本发明的芳香族聚醚、组合物、膜、粉体、粒料、复合材料的制造方法和复合材料进行详述。

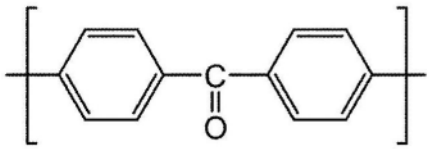
[0047] 需要说明的是,在本说明书中,“x～y”表示“x以上且y以下”的数值范围。关于数值范围记载的上限值和下限值可以任意组合。

[0048] 1.芳香族聚醚

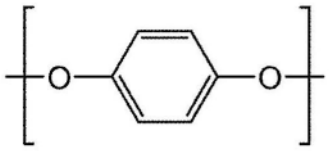
[0049] 本发明的一个方式的芳香族聚醚包含下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,

[0050] 将上述芳香族聚醚在380℃下预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述PEEK在380℃下预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件。

[0051] 【化学式5】

[0052] 

（1）



（2）

[0053] 本方式的芳香族聚醚的机械强度优异，特别是能够对包含该芳香族聚醚和连续纤维的复合材料（以下，也称为“芳香族聚醚/连续纤维复合材料”。）赋予优异的机械强度。

[0054] 发挥这样的效果的理由未必明确，但推测为以下等。

[0055] 即，通常的芳香族聚醚为$MFR_4/MFR_{30}=1.0$。这意味着在380℃下预热后，芳香族聚醚的熔融流动性实质上没有变化。与此相对，本方式的芳香族聚醚满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。这意味着在380℃下预热后，芳香族聚醚的熔融流动性降低。显示出这样的熔融流动性的降低的芳香族聚醚通过由加热引起的增粘而发挥优异的机械强度。作为产生这样的熔融流动性的降低的原因，例如可举出交联结构的形成等。

[0056] 例如在制造芳香族聚醚/连续纤维复合材料时，使用使加热而熔融的芳香族聚醚浸渗于连续纤维的集合体中的连续纤维间的间隙的方法。通过该加热，从而芳香族聚醚增粘，能够对芳香族聚醚/连续纤维复合材料赋予优异的机械强度。

[0057] 芳香族聚醚的MFR_4和MFR_{30}如果满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件则没有特别限定。

[0058] 在一个实施方式中，MFR_4/MFR_{30}的值为10.0以下、8.0以下、6.0以下、4.0以下或3.0以下。

[0059] 在一个实施方式中，芳香族聚醚的MFR_4在满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件的范围内为0.0001～1500.0g/10min、0.0005～500.0g/10min、0.001～100.0g/10min、0.01～100.0g/10min、3.5～50.0g/10min、5～50.0g/10min或5.0～15.0g/10min。

[0060] 在一个实施方式中，芳香族聚醚的MFR_{30}在满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件的范围内为0.0001～1500.0g/10min、0.0005～500.0g/10min、0.001～100.0g/10min、0.01～100.0g/10min或0.1～12.0g/10min。

[0061] MFR_4和MFR_{30}是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0062] 需要说明的是，在本说明书中，“芳香族聚醚满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件”是指芳香族聚醚单独（完全分离纯化的状态）满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件的情况、芳香族聚醚与其他共存成分一起满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件的情况。在存在其他共存成分的情况下，也可以说芳香族聚醚与其他共存成分一起构成了组合物，也可以说包含芳香族聚醚的组合物满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。

[0063] 在一个实施方式中，通过调整芳香族聚醚中共存的碱的量，从而芳香族聚醚能够满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。在使碱共存于芳香族聚醚中的情况下，可以在芳香族聚醚中配合碱作为添加物，也可以刻意地使芳香族聚醚的合成时使用的作为碱的碳酸钾残留于芳香族聚醚中。

[0064] 在一个实施方式中，可以在100质量份的芳香族聚醚（上述“100质量份”为芳香族聚醚单独的量，不包括碳酸钾等其他成分的量。）中添加0.02～0.18质量份的碳酸钾。上述

添加的碳酸钾的量更优选为0.02～0.09质量份、0.02～0.06质量份或0.02～0.04质量份。由此,能够适宜地满足MFR_4/MFR_{30}≥1.1的条件。

[0065] 在一个实施方式中,将清洗芳香族聚醚时的pH调整为超过7.0且为10以下,更优选为8.0～10,进一步优选为8.0～9.5。在此,“清洗芳香族聚醚时”是指例如合成芳香族聚醚后的清洗时,在进行多次芳香族聚醚的清洗的情况下,是最终的清洗时。由此,能够适宜地满足MFR_4/MFR_{30}≥1.1的条件。换言之,通过将芳香族聚醚粉碎并浸渗于水时的pH超过7.0且为10以下的芳香族聚醚,能够适宜地满足MFR_4/MFR_{30}≥1.1的条件。

[0066] 得到满足MFR_4/MFR_{30}≥1.1的条件的芳香族聚醚的方法不限定于使用碱等这样的共存成分的方法,例如,也可以使用向芳香族聚醚中导入能够使该芳香族聚醚彼此交联(例如在380℃的加热下能够交联)的官能团的方法等。可以选择导入到芳香族聚醚中的官能团以使得芳香族聚醚满足MFR_4/MFR_{30}≥1.1的条件。

[0067] 在一个实施方式中,芳香族聚醚满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

[0068] (A)氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0069] (B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0070] 需要说明的是,“氟原子的含量a”是氟原子的质量[mg]相对于芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]的比例。

[0071] 另外,“氯原子的含量b”是氯原子的质量[mg]相对于芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]的比例。

[0072] 在一个实施方式中,芳香族聚醚中的氟原子的含量a小于2mg/kg。由此,良好地发挥本发明的效果。下限没有特别限定,例如可以为0mg/kg。

[0073] 在此,芳香族聚醚中的氟原子的含量a是芳香族聚醚的分子结构中所包含的氟原子的含量a1与作为不包含在芳香族聚醚的分子结构中的成分(游离成分)而含有的氟原子的含量a2的合计。

[0074] 在一个实施方式中,通过在合成芳香族聚醚时不使用包含氟原子的原料(例如4,4’-二氟二苯甲酮等)或者减少合成芳香族聚醚时的包含氟原子的原料的使用量,能够使芳香族聚醚中的氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0075] 在一个实施方式中,氟原子的含量a2中的上述游离成分为氟化钾和4,4’-二氟二苯甲酮中的一者或两者。

[0076] 在一个实施方式中,芳香族聚醚中的氯原子的含量b为2mg/kg以上、10mg/kg以上、100mg/kg以上、500mg/kg以上、700mg/kg以上、1000mg/kg以上、2000mg/kg以上、33000mg/kg以上或4000mg/kg以上。由此,良好地发挥本发明的效果。上限没有特别限定,例如可以为10000mg/kg以下、9000mg/kg以下、8000mg/kg以下、7000mg/kg以下或6000mg/kg以下。

[0077] 另外,芳香族聚醚中的氯原子的含量b例如为2～10000mg/kg,优选为700～9000mg/kg,更优选为1000～8000mg/kg。

[0078] 在此,氯原子的含量b是芳香族聚醚的分子结构中所包含的氯原子的含量b1与作为不包含在芳香族聚醚的分子结构中的成分(游离成分)而含有的氯原子的含量b2的合计。

[0079] 在一个实施方式中,通过在芳香族聚醚合成时的原料中包含4,4’-二氯二苯甲酮,能够使芳香族聚醚中的氯原子的含量b为2mg/kg以上。另外,通过使用4,4’-二氯二苯甲酮和对苯二酚作为芳香族聚醚合成时的原料,增大4,4’-二氯二苯甲酮的使用量相对于对苯

二酚的使用量的比例,能够在2mg/kg以上的范围内增大芳香族聚醚的氯原子的含量b。

[0080] 在一个实施方式中,氯原子的含量b1为0mg/kg以上、100mg/kg以上、200mg/kg以上、或400mg/kg以上。上限没有特别限定,例如可以为10000mg/kg以下、9000mg/kg以下、8000mg/kg以下或7000mg/kg以下。

[0081] 在一个实施方式中,氯原子的含量b2为0mg/kg以上、2mg/kg以上、5mg/kg以上或10mg/kg以上。上限没有特别限定,例如可以为500mg/kg以下、400mg/kg以下或300mg/kg以下。

[0082] 在一个实施方式中,上述氯原子的含量b2中的上述游离成分为氯化钾和4,4'-二氯二苯甲酮中的一者或两者。

[0083] 芳香族聚醚中以作为游离成分的氯化钾的形式含有的氯原子通过以下的方法进行定量。

[0084] <芳香族聚醚中以作为游离成分的氯化钾的形式含有的氯原子的测定方法>

[0085] 将固体试样(芳香族聚醚)在混合器中粉碎,依次用丙酮、水清洗,并在180℃的防爆干燥机中干燥。需要说明的是,在将生成芳香族聚醚的反应刚结束后的反应混合物(产物)用作试样的情况下,在反应结束后,将产物冷却固化而制成上述固体试样。所使用的混合器没有特别限定,例如可以使用WARING公司制7010HS。

[0086] 称量干燥的试样约1g,向其中加入超纯水100ml(1:升),在液温50℃下搅拌20分钟,放置冷却后,进行过滤,由此分离成固体成分和水溶液。通过离子色谱法分析水溶液,并基于由已知浓度的参比制成的标准曲线对水溶液中的氯化物离子进行定量。离子色谱的条件如下所述。

[0087] <离子色谱>

[0088] 分析装置:Metrohm 940IC Vario

[0089] 柱:将作为保护柱的(Metrosep A Supp 5Guard)和作为分离柱的(Metrosep A Supp 4)连结而使用(柱均为Metrohm公司制)

[0090] 洗脱液:Na_2CO_3(1.8mmol/l)+NaHCO(1.7mmol/l)

[0091] 流速:1.0ml/min

[0092] 柱温:30℃

[0093] 测定模式:抑制方式

[0094] 检测器:电导率检测器

[0095] 芳香族聚醚中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子通过以下的方法进行定量。

[0096] <芳香族聚醚中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的测定方法>

[0097] 将固体试样(芳香族聚醚)在混合器中粉碎,依次用丙酮、水清洗,并在180℃的防爆干燥机中干燥。需要说明的是,在将生成芳香族聚醚的反应刚结束后的反应混合物(产物)用作试样的情况下,在反应结束后,将产物冷却固化而制成上述固体试样。所使用的混合器没有特别限定,例如可以使用WARING公司制7010HS。

[0098] 在茄形烧瓶中称量干燥后的试样约1g,向其中加入丙酮10ml和沸腾石,在水浴中加热回流5小时。放置冷却至室温后,通过过滤除去固体成分。利用蒸发仪使所得到的丙酮

溶液干固后,利用全容吸移管加入丙酮10ml进行再溶解。利用气相色谱法对其进行测定,由此算出试样中的4,4'-二氯二苯甲酮的量(mg/kg)。芳香族聚醚中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的量(mg/kg)通过以下的计算式进行换算。

[0099] 芳香族聚醚中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的量(mg/kg)=试样中的4,4'-二氯二苯甲酮的量(mg/kg)÷251.11(4,4'-二氯二苯甲酮的分子量)×35.45(氯的原子量)×2

[0100] 4,4'-二氯二苯甲酮的定量值基于由已知浓度的参比制成的标准曲线而求出。以下示出测定条件。

[0101] <气相色谱>

[0102] 分析装置:Agilent Technologies 7890B

[0103] GC柱:Agilent Technologies DB-5MS(长度30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm)

[0104] 注入口温度:250℃

[0105] 烘箱温度:100℃(1min)→30℃/min→250℃(10min)

[0106] 流速:1ml/min

[0107] 注入量:1μl

[0108] 分流比:40:1

[0109] 检测器:FID

[0110] 检测器温度:250℃

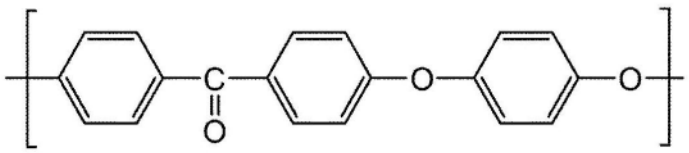
[0111] 在一个实施方式的芳香族聚醚中,对于式(1)所示的结构单元而言,末端结构键合于该结构单元,从而配置于分子链的1个以上的末端。在该情况下,与该结构单元键合的末端结构可以为氯原子(Cl)。

[0112] 在一个实施方式的芳香族聚醚中,对于式(2)所示的结构单元而言,末端结构键合于该结构单元,从而配置于分子链的1个以上的末端。在该情况下,与该结构单元键合的末端结构例如可以为氢原子(H)等(末端结构为氢原子(H)时,与该结构单元中的氧原子(O)一起形成羟基。)。

[0113] 芳香族聚醚的末端结构例如可以是上述的氯原子(Cl)、羟基被氢原子(H)等取代而成的结构等。需要说明的是,末端结构并不限定于这些例子,可以是任意的结构。

[0114] 在一个实施方式中,芳香族聚醚包含下述式(3)所示的结构单元。包含式(3)所示的结构单元的芳香族聚醚也被称为聚醚醚酮(简称"PEEK")。

[0115] 【化学式6】

[0116] 

(3)

[0117] 在一个实施方式中,芳香族聚醚不包含式(3)所示的结构单元以外的其他结构单元。其中,在分子链的末端可以如上所述具有末端结构。

[0118] 在一个实施方式中,相对于

[0119] (i)从PEEK整体中除去末端结构后的部分、或

[0120] (ii)构成PEEK的全部结构单元的合计,

[0121] 式(3)所示的结构单元的比例(质量%)为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或100质量%。

[0122] 在一个实施方式中,在PEEK中,式(1)所示的结构单元与式(2)所示的结构单元的mol比([1A]:[2A])为47.5:52.5～52.5:47.5、48.0:52.0～52.0:48.0、48.5:51.5～51.5:48.5、49.0:51.0～51.0:49.0或49.5:50.5～50.5:49.5。

[0123] 在PEEK中,式(1)所示的结构单元的mol数可以大于式(2)所示的结构单元的mol数,也可以小于式(2)所示的结构单元的mol数,还可以与式(2)所示的结构单元的mol数相同。

[0124] 如果构成PEEK的全部单体中所含的式(1)和式(2)所示的结构单元的合计的比例为100质量%,则通常上述的mol比为1:1。

[0125] 以下,对PEEK的制造方法进行详细说明。

[0126] 在一个实施方式中,PEEK例如可以通过使4,4'-二卤代二苯甲酮与对苯二酚进行反应来制造。

[0127] 4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚是用于聚合得到芳香族聚醚的单体。

[0128] 经过使4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚反应的工序,作为这些化合物(单体单元)的共聚物,能够得到芳香族聚醚。

[0129] 4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚能够容易地合成,另外,也能够作为市售品获得。

[0130] 4,4'-二卤代二苯甲酮没有特别限定,2个卤素原子彼此可以相同也可以不同。2个卤素原子可以各自独立地为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。作为4,4'-二卤代二苯甲酮的具体例,例如可举出4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮等,其中,优选4,4'-二氯二苯甲酮。

[0131] 在以下的说明中,"反应混合物"是指从4,4'-二卤代二苯甲酮与对苯二酚的反应开始到反应结束为止的反应体系,优选为除了这些单体以外还包含后述的溶剂的溶液的形态。反应混合物的组成可以随着反应的进行而变化。通常,随着反应的进行,反应混合物中的反应物(4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚)的浓度减少,产物(芳香族聚醚)的浓度上升。

[0132] 另外,反应混合物的"最高温度"是指在从4,4'-二卤代二苯甲酮与对苯二酚的反应开始到反应结束为止的过程中反应混合物所达到的最高温度(最高到达温度)。

[0133] 反应混合物的最高温度没有特别限定,例如为260～360℃、优选超过290℃且为360℃以下,更优选为295～360℃,进一步优选为295～320℃。

[0134] 在一个实施方式中,本方式的芳香族聚醚的制造方法包括将反应混合物在180～220℃下保持0.5～2小时、优选0.6～1.8小时、更优选0.7～1.5小时的步骤(以下,也称为"温度保持(i)")。由此,能够一边抑制原料的挥发一边促进反应,能够得到更高分子量的芳香族聚醚。

[0135] 在一个实施方式中,本方式的芳香族聚醚的制造方法包括将反应混合物在230～270℃下保持0.5～2小时、优选0.6～1.8小时、更优选0.7～1.5小时的步骤(以下,也称为"温度保持(ii)")。由此,能够一边抑制原料的挥发一边促进反应,能够得到更高分子量的芳香族聚醚。

[0136] 在一个实施方式中,本方式的芳香族聚醚的制造方法包括将反应混合物在280～360℃下保持1～8小时、优选2小时以上、3小时以上、4小时以上、5小时以上、8小时以下、6小时以下、例如3小时以上且6小时以下(上限和下限可以任意组合)的步骤(以下,也称为“温度保持(iii)”)。由此,能够得到所期望的分子量的芳香族聚醚。

[0137] 在一个实施方式中,本方式的芳香族聚醚的制造方法可以包含选自上述的温度保持(i)～(iii)中的2种或3种。2种或3种温度保持优选从温度低的温度开始依次实施。2种或3种温度保持之间可以包括将反应混合物升温。

[0138] 将反应混合物升温时的升温速度没有特别限定,例如可以为0.1～15℃/min、0.1～10℃/min、0.1～8℃/min或0.1～5℃/min。由此,能够一边抑制原料的挥发一边促进反应,能够得到更高分子量的芳香族聚醚。

[0139] 在一个实施方式中,本方式的芳香族聚醚的制造方法中,从反应混合物的温度达到150℃的时刻起至达到最高温度的时刻为止的时间为2.0～10小时。

[0140] 在一个实施方式中,反应混合物包含溶剂。包含溶剂的反应混合物可以是溶液的形态。溶液可以包含溶解在溶剂中的4,4’-二氯二苯甲酮和对苯二酚。

[0141] 溶剂没有特别限定,例如可以使用中性极性溶剂。作为中性极性溶剂,例如可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二丙基乙酰胺、N,N-二甲基苯甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-异丙基-2-吡咯烷酮、N-异丁基-2-吡咯烷酮、N-正丙基-2-吡咯烷酮、N-正丁基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N-甲基-3-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-3-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基-3,4,5-三甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基-2-哌啶酮、N-乙基-2-哌啶酮、N-异丙基-2-哌啶酮、N-甲基-6-甲基-2-哌啶酮、N-甲基-3-乙基哌啶酮、二甲基亚砜、二乙基亚砜、1-甲基-1-氧代环丁砜、1-乙基-1-氧代环丁砜、1-苯基-1-氧代环丁砜、N,N’-二甲基咪唑啉酮、二苯基砜等。其中,特别优选二苯基砜。

[0142] 在一个实施方式中,反应混合物包含二苯基砜等那样的芳香族砜,相对于上述芳香族砜100质量份,沸点为270～330℃的溶剂的含量为0质量份以上且小于1质量份。由此,反应温度的控制变得容易。

[0143] 反应混合物可以包含1种或2种以上的溶剂。特别优选反应混合物仅包含一种溶剂(单一溶剂)作为溶剂,由此能够简化工艺。

[0144] 在一个实施方式中,反应混合物包含碳酸钾。由此,促进反应。

[0145] 在一个实施方式中,反应混合物包含碳酸钾以外的其他碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐等碱金属盐。这些碱金属盐可以与碳酸钾组合使用。例如,也可以组合使用碳酸钾和碳酸钠。

[0146] 作为碱金属碳酸盐,可举出碳酸锂、碳酸铷、碳酸铯等。

[0147] 作为能够与碳酸钾组合使用的碱金属碳酸氢盐,例如可举出碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷、碳酸氢铯等。

[0148] 这些碱金属盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0149] 反应混合物中的碱金属盐(包括碳酸钾和上述其他碱金属盐)的合计浓度没有特别限定。

[0150] 在一个实施方式中,相对于配合到反应混合物中的对苯二酚100mol份,反应混合

物中的碱金属盐的合计配合量为100mol份以上,另外,为180mol份以下、160mol份以下、140mol份以下或120mol份以下。如果碱金属盐的合计配合量为100mol份以上,则能够缩短反应时间。如果碱金属盐的合计配合量为180mol份以下,则能够抑制凝胶成分的生成。另外,相对于配合到反应混合物中的对苯二酚100mol份,反应混合物中的碱金属盐的合计配合量例如为100～180mol份,优选为100～140mol份,更优选为100～120mol份。

[0151] 在一个实施方式中,以上述的配合量配合碳酸钾作为碱金属盐。

[0152] 在一个实施方式中,反应混合物不含氟化钠、氟化钾、氟化铷和氟化铯中的任何一种。在本方式中,即使不包含这些化合物,也能够得到高分子量的芳香族聚醚。另外,通过不含这些化合物,能够避免这些化合物残留在所得到的芳香族聚醚中,能够削减纯化成本。由此,能够以低成本制造通过配合无机化合物而能够发挥优异的机械强度的芳香族聚醚。

[0153] 供于反应的4,4'-二卤代二苯甲酮(DHBP)与对苯二酚(HQ)的mol比([DHBP]:[HQ])没有特别限定。

[0154] mol比([DHBP]:[HQ])可以出于控制所得到的芳香族聚醚的分子量等目的而适当调整。

[0155] 在一个实施方式中,mol比([DHBP]:[HQ])为47.5:52.5～52.5:47.5、48.0:52.0～52.0:48.0、48.5:51.5～51.5:48.5、49.0:51.0～51.0:49.0或49.5:50.5～50.5:49.5。

[0156] 4,4'-二卤代二苯甲酮(DHBP)的mol数可以大于对苯二酚(HQ)的mol数,也可以小于对苯二酚(HQ)的mol数,还可以与对苯二酚(HQ)的mol数相同。

[0157] 在一个实施方式中,反应混合物中的4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚的合计浓度(以配合量为基准计)没有特别限定,例如为1.0mol/l以上、1.2mol/l以上、1.3mol/l以上、1.4mol/l以上或1.5mol/l以上,另外,为6.0mol/l以下、5.0mol/l以下或4.0mol/l以下。另外,反应混合物中的4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚的合计浓度(以配合量为基准计)例如为1.0～6.0mol/l,优选为1.3～5.0mol/l,更优选为1.5～4.0mol/l。

[0158] 在一个实施方式中,作为供于上述反应的单体,不使用除4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚以外的其他单体。

[0159] 在一个实施方式中,在上述反应中,在不损害本发明效果的范围内组合使用除4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚以外的其他单体。

[0160] 在一个实施方式中,以供于反应的全部单体为基准计,4,4'-二卤代二苯甲酮和对苯二酚的合计的比例(质量%)为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或100质量%。

[0161] 在一个实施方式中,反应开始时的反应混合物的70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上、99.9质量%以上或实质上100质量%为:

[0162] 4,4'-二卤代二苯甲酮、对苯二酚、碱金属盐和溶剂,或者

[0163] 4,4'-二卤代二苯甲酮、对苯二酚、选自碳酸钾和碳酸钠中的1种以上的碱金属盐以及二苯基砜,或者

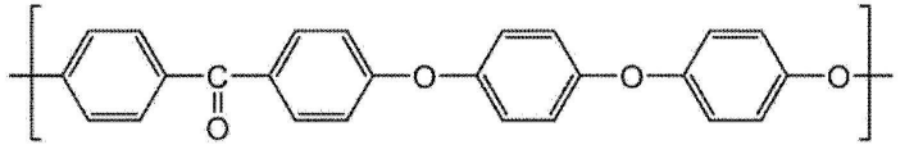
[0164] 4,4'-二卤代二苯甲酮、对苯二酚、碳酸钾和二苯基砜。

[0165] 需要说明的是,在为"实质上100质量%"的情况下,也可以包含不可避免的杂质。

[0166] 4,4'-二卤代二苯甲酮与对苯二酚的反应可以在非活性气体气氛中实施。非活性气体没有特别限定,例如可举出氮、氩气等。

[0167] 在一个实施方式中,芳香族聚醚包含下述式(4)所示的结构单元。包含式(4)所示的结构单元的芳香族聚醚也被称为聚醚醚醚酮(简称"PEEEK")。

[0168] 【化学式7】

[0169] 

(4)

[0170] 需要说明的是,式(3)所示的结构单元与式(4)所示的结构单元彼此不同,在芳香族聚醚中,相当于式(4)所示的结构单元的局部结构视为式(4)所示的结构单元,不视为式(3)所示的结构单元。

[0171] 在一个实施方式中,芳香族聚醚不包含式(4)所示的结构单元以外的其他结构单元。但是,在分子链的末端可以如上所述具有末端结构。

[0172] 在一个实施方式中,包含式(4)所示的结构单元的芳香族聚醚的制造方法除了使用4,4'-二羟基二苯醚来代替对苯二酚以外,与PEEK的制造方法相同,沿用对PEEK的制造方法的说明。

[0173] 在一个实施方式中,芳香族聚醚包含式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元。包含式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的芳香族聚醚也被称为聚醚醚酮/聚醚醚醚酮共聚物(简称"PEEK/PEEEK共聚物")。

[0174] PEEK/PEEEK共聚物中所含的式(4)所示的结构单元的摩尔数相对于式(3)所示的结构单元的摩尔数和式(4)所示的结构单元的摩尔数的合计的比例[mol%]没有特别限定,例如为超过0%且小于100%,优选为0.1~99.9mol%,更优选为0.1~50.0mol%,更优选为0.1~10.0mol%,更优选为0.1~5.0mol%。

[0175] 在一个实施方式中,芳香族聚醚不包含除式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元以外的其他结构单元。但是,在分子链的末端可以如上所述具有末端结构。

[0176] 在一个实施方式中,包含式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的芳香族聚醚的制造方法除了将对苯二酚的一部分代替为4,4'-二羟基二苯醚(组合使用对苯二酚和4,4'-二羟基二苯醚)以外,与PEEK的制造方法相同,沿用对PEEK的制造方法的说明。

[0177] 在一个实施方式中,芳香族聚醚不包含除式(1)和式(2)所示的结构单元以外的其他结构单元。但是,在分子链的末端可以如上所述具有末端结构。

[0178] 在一个实施方式中,芳香族聚醚在不损害本发明效果的范围内包含除式(1)和式(2)所示的结构单元以外的其他结构单元。

[0179] 在一个实施方式中,以供于反应的全部单体为基准计,全部单体中所含的式(1)和式(2)所示的结构单元的合计的比例(质量%)为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或100质量%。

[0180] 2.组合物

[0181] 本发明的第1方式的组合物包含本发明的一个方式的芳香族聚醚。

[0182] 根据第1方式的组合物,其机械强度优异,特别是能够对芳香族聚醚/连续纤维复合材料赋予优异的机械强度。

[0183] 本发明的第2方式的组合物包含芳香族聚醚,上述芳香族聚醚包含式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元,将上述组合物在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述组合物在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。

[0184] 第2方式的组合物的机械强度也优异,特别是能够对芳香族聚醚/连续纤维复合材料赋予优异的机械强度。

[0185] 关于第2方式的组合物中所含的芳香族聚醚,沿用关于本发明的一个方式的芳香族聚醚的说明。其中,对于第2方式的组合物中所含的芳香族聚醚而言,将上述芳香族聚醚在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述芳香族聚醚在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]可以满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件,另外,也可以不满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。即,第2方式的组合物只要将上述组合物在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述组合物在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件即可。

[0186] 关于组合物的熔融粘度MFR_4和MFR_{30},沿用关于它们的优选的范围的说明在内的、关于芳香族聚醚的MFR_4和MFR_{30}的说明。组合物的MFR_4和MFR_{30}的测定方法除了使用组合物代替芳香族聚醚作为试样以外,与芳香族聚醚的MFR_4和MFR_{30}的测定方法相同。

[0187] 在第2方式的一个实施方式中,组合物满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

[0188] (A)氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0189] (B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0190] 需要说明的是,“氟原子的含量a”是氟原子的质量[mg]相对于芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]的比例。在此,芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]相当于组合物整体的质量[kg]。

[0191] 另外,“氯原子的含量b”是氯原子的质量[mg]相对于芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]的比例。在此,芳香族聚醚(不含其他共存成分)与其他共存成分的合计的质量[kg]相当于组合物整体的质量[kg]。

[0192] 组合物中的氟原子的含量a和氯原子的含量b的测定方法除了使用组合物代替芳香族聚醚作为试样以外,与芳香族聚醚中的氟原子的含量a和氯原子的含量b的测定方法相同。

[0193] 在以下的说明中,有时将本发明的第1方式的组合物和本发明的第2方式的组合物统称为“本发明的一个方式的组合物”。

[0194] 本发明的一个方式的组合物中所含的芳香族聚醚以外的成分没有特别限定。

[0195] 本发明的一个方式的组合物例如适宜地用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

[0196] 3.膜

[0197] 本发明的一个方式的膜包含本发明的一个方式的芳香族聚醚或本发明的一个方式的组合物。

[0198] 本发明的一个方式的膜例如适宜地用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

[0199] 4.粉体

[0200] 本发明的一个方式的粉体包含本发明的一个方式的芳香族聚醚或本发明的一个方式的组合物。

[0201] 本发明的一个方式的粉体例如适宜地用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

[0202] 5.粒料

[0203] 本发明的一个方式的粒料包含本发明的一个方式的芳香族聚醚或本发明的一个方式的组合物。

[0204] 本发明的一个方式的粒料例如适宜地用于制造包含芳香族聚醚和连续纤维的复合材料。

[0205] 在一个实施方式中,本发明的一个方式的组合物、膜、粉体或粒料包含芳香族聚醚和其他成分。

[0206] 其他成分没有特别限定,可举出碳酸钾、不为芳香族聚醚的其他树脂等。作为其他树脂,例如可举出聚四氟乙烯等氟树脂等。作为其他成分,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0207] 在一个实施方式中,本发明的一个方式的组合物、膜、粉体或粒料的50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或实质上100质量%为:

[0208] 芳香族聚醚,或者

[0209] 芳香族聚醚和选自上述其他成分中的1种以上。

[0210] 需要说明的是,在为“实质上100质量%”的情况下,也可以包含不可避免的杂质。

[0211] 上述的本发明的一个方式的膜、粉体和粒料可以以各自的构成成分作为材料,利用本技术领域中已知的方法来形成。

[0212] 6.复合材料

[0213] 本发明的第1方式的复合材料是使用本发明的一个方式的芳香族聚醚、本发明的一个方式的组合物、本发明的一个方式的膜、本发明的一个方式的粉体或本发明的一个方式的粒料、以及连续纤维而制造的。

[0214] 第1方式的复合材料发挥优异的机械强度。

[0215] 第1方式的复合材料中所含的芳香族聚醚可以是本发明的一个方式的芳香族聚醚,也可以不是本发明的一个方式的芳香族聚醚。即,对于第1方式的复合材料中所含的芳香族聚醚而言,将上述芳香族聚醚在380℃预热4分钟后测定的MFR_4[g/10min]与将上述芳香族聚醚在380℃预热30分钟后测定的MFR_{30}[g/10min]可以满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件,也可以不满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。优选满足$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件。

[0216] 本发明的第2方式的复合材料包含本发明的一个方式的芳香族聚醚或本发明的一个方式的组合物和连续纤维。

[0217] 第2方式的复合材料也发挥优异的机械强度。

[0218] 在以下的说明中,有时将本发明的第1方式的复合材料和本发明的第2方式的复合材料统称为“本发明的一个方式的复合材料”。

[0219] 以下,更详细地对本发明的一个方式的复合材料进行说明。

[0220] 在本说明书中,“连续纤维”是指构成织物的纤维、或构成沿一个方向并丝的单向纤维的纤维。

[0221] 在一个实施方式中,连续纤维以织物或单向纤维的形态包含在复合材料中。

[0222] 织物和单向纤维没有特别限定,只要包含连续纤维即可。在一个实施方式中,织物和单向纤维由以面状配置的连续纤维构成。

[0223] 复合材料中所含的连续纤维优选为选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上。

[0224] 连续纤维的形状没有特别限定,可以具有选自粗纱、由粗纱形成的织物中的1种以上的形状。

[0225] 另外,在包含连续纤维的构件具有织物或单向材料的形态的情况下,可以使用将连续纤维沿单向捆扎而成的材料(纤维束)。包含该连续纤维的构件可以直接使用将作为纤维束的由纤维制造商供给的纤维的单纤维3000根(3K)、6000根(6K)、12000根(12K)、24000根(24K)或60000根(60K)等捆扎而成的制品,也可以使用将它们进一步捆扎而成的制品。纤维束可以为无捻纱、有捻纱、退捻纱中的任一种。该纤维束可以以开纤的状态包含在成形体中,有时也可以不开纤而作为纤维束包含在成形体中。在包含连续纤维的构件为织物或单向材料的情况下,可以通过使树脂浸渍于该构件而得到成形体。

[0226] 碳纤维的种类没有特别限定,可以使用以聚丙烯腈为原料的PAN系、以石油、煤中的煤焦油沥青为原料的沥青系、以热固性树脂、例如酚醛树脂为原料的酚醛系等各种碳纤维。

[0227] 碳纤维可以是通过气相生长法得到的碳纤维,也可以为再生碳纤维(RCF)。这样,碳纤维没有特别限定,优选为选自PAN系碳纤维、沥青系碳纤维、热固化系碳纤维、酚醛系碳纤维、气相生长碳纤维、再生碳纤维(RCF)中的至少1种碳纤维。

[0228] 可以使用碳纤维的平均纤维直径优选为3~15μm、更优选为5~7μm的单纤维。碳纤维的平均纤维直径由依据JIS R 7607:2000测定的值的算术平均求出。

[0229] 碳纤维可以在表面附着有上浆剂。在使用附着有上浆剂的碳纤维的情况下,该上浆剂的种类可以根据碳纤维的种类适当选择,没有特别限定。碳纤维已经被制成用环氧系上浆剂、氨基甲酸酯系上浆剂、聚酰胺系上浆剂进行了处理的碳纤维、或不含上浆剂的碳纤维等各种制品,但在本发明中,无论上浆剂的种类、上浆剂的有无,均可以使用。另外,上述上浆剂可以组合使用氨基硅烷、异氰酸酯基硅烷、丙烯酸系硅烷等硅烷偶联剂。

[0230] 玻璃纤维的种类没有特别限定,例如可以根据目的、用途选择并使用E玻璃、低介电玻璃、二氧化硅玻璃等这样的各种组成的玻璃纤维。

[0231] 可以使用玻璃纤维的平均纤维直径优选为5~20μm、更优选为7~17μm的单纤维。玻璃纤维的平均纤维直径由依据JIS R 7607:2000测定的值的算术平均求出。

[0232] 玻璃纤维可以在表面附着有上浆剂。在使用附着有上浆剂的玻璃纤维的情况下,该上浆剂的种类可以根据玻璃纤维的种类而适当选择,没有特别限定。玻璃纤维已经被制成用环氧系上浆剂、氨基甲酸酯系上浆剂、乙酸乙烯酯系上浆剂进行了处理的玻璃纤维、或不含上浆剂的玻璃纤维等各种制品,但在本发明中,无论上浆剂的种类、上浆剂的有无,均可以使用。另外,上述上浆剂可以组合使用氨基硅烷、异氰酸酯基硅烷、丙烯酸系硅烷等硅烷偶联剂。

[0233] 在一个实施方式中,连续纤维(例如碳纤维或玻璃纤维)的平均纤维长度为25mm以

上、50mm以上或100mm以上,另外,为100km以下、10km以下、1km以下或100m以下。连续纤维的平均纤维长度通过算术平均求出。

[0234] 在一个实施方式中,复合材料包含连续纤维和浸渗在上述连续纤维间的间隙的芳香族聚醚。这样的复合材料例如可以包含由上述连续纤维构成的织物或单向纤维、和浸渗于上述连续纤维间的间隙的芳香族聚醚。

[0235] 在一个实施方式中,复合材料包含连续纤维和作为基质的芳香族聚醚。这样的复合材料可以是所谓的纤维增强热塑性塑料(FRTP)。例如,通过使用单向纤维作为连续纤维,能够得到单向纤维增强塑料。

[0236] 复合材料可以为1片,也可以为将2片以上层叠而成的层叠体。在复合材料为层叠体的情况下,芳香族聚醚也能够有助于复合材料彼此的粘结。

[0237] 复合材料除了芳香族聚醚和连续纤维以外还可以包含其他成分。作为其他成分,可举出对本发明的一个方式的膜、粉体和粒料进行了说明的成分。

[0238] 在一个实施方式中,复合材料的50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或实质上100质量%为:

[0239] 芳香族聚醚和连续纤维,或者

[0240] 芳香族聚醚、连续纤维和选自上述其他成分中的1种以上。

[0241] 需要说明的是,在为“实质上100质量%”的情况下,可以包含不可避免的杂质。

[0242] 上述复合材料的制造方法没有特别限定。

[0243] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括使连续纤维与本发明的一个方式的芳香族聚醚接触并一体化的步骤。

[0244] 在一个实施方式中,可以使将本发明的一个方式的芳香族聚醚溶解于适当的溶剂而得到的溶液、将本发明的一个方式的芳香族聚醚混合于适当的载体物质(日文原文:ビヒクル)而得到的混合物、或者本发明的一个方式的芳香族聚醚的熔融物与连续纤维接触并一体化。

[0245] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括用由包含芳香族聚醚的上浆剂捆扎的连续纤维制作复合材料的步骤。

[0246] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括将本发明的一个方式的芳香族聚醚、本发明的一个方式的组合物、本发明的一个方式的膜、本发明的一个方式的粉体或本发明的一个方式的粒料与连续纤维进行复合的工序。

[0247] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括在加热下对本发明的一个方式的芳香族聚醚、本发明的一个方式的组合物、本发明的一个方式的膜、本发明的一个方式的粉体或本发明的一个方式的粒料、以及连续纤维进行压制的步骤。

[0248] 在此,“在加热下进行压制”是指在以芳香族聚醚、组合物、膜、粉体或粒料熔融的方式进行了加热的状态下进行压制,以下也称为“熔融压制”。

[0249] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括使本发明的一个方式的膜与由连续纤维构成的织物或单向纤维接触后进行熔融压制的工序。

[0250] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括使本发明的一个方式的粉末与由连续纤维构成的织物或单向纤维接触后进行熔融压制的工序。

[0251] 在一个实施方式中,复合材料的制造方法包括使本发明的一个方式的粒料熔融,与由连续纤维构成的织物或单向纤维接触后进行熔融压制的工序。

[0252] 以上,在关于复合材料的制造方法的说明中,可以将本发明的一个方式的芳香族聚醚与织物或单向纤维交替地配置2层以上,制造层叠体形态的复合材料。

[0253] 在一个实施方式中,复合材料在整个面上是平面状的(片材)。

[0254] 在一个实施方式中,对复合材料赋予了三维形状。在复合材料的形状为“三维的”情况下,例如,复合材料可以为包含弯曲部分(弯折部分)的片材。

[0255] 被赋予了三维形状的片材的制造方法没有特别限定。

[0256] 在一个实施方式中,被赋予了三维形状的片材的制造方法包括使被赋予了三维形状的织物或单向纤维浸渗芳香族聚醚的步骤。

[0257] 在一个实施方式中,被赋予了三维形状的片材的制造方法包括使布浸渗芳香族聚醚而得到片材(例如平面状的片材)后,以对上述片材赋予三维形状的方式实施成形的步骤。成形例如可以通过在加热下对片材施加压力来进行。

[0258] 本发明的一个方式的芳香族聚醚、膜、粉体、粒料和复合材料的用途没有特别限定,可以广泛用于各种用途。本发明的一个方式的芳香族聚醚、膜、粉体、粒料和复合材料例如适合作为航空航天用部件、齿轮、轴承等那样的滑动构件、3D打印机用长丝等。

[0259] 【实施例】

[0260] 以下,对本发明的实施例进行说明,但本发明不受这些实施例限定。

[0261] 1.关于$MFR_4/MFR_{30}\geq1.1$的条件的试验

[0262] (实施例1)

[0263] 在4口的2L可分离式烧瓶中安装搅拌叶片、搅拌机、热电偶、氮导入管、冷凝管和接收器,从而组装成反应器。

[0264] 将485.14g(2.22mol)的二苯基砜(Sino-High公司制)投入到反应器中,使反应器内为氮气氛,用覆套式加热器进行加热,使二苯基砜熔融。

[0265] 接下来,将144.23g(0.574mol)的4,4’-二氯二苯甲酮(Sino-High公司制)和61.70g(0.560mol)的对苯二酚(富士胶片和光纯药公司制,特级)投入到反应器中,使其熔融。

[0266] 接下来,在熔融的混合物的温度达到150℃时,将89.06g(0.644mol)的碳酸钾(纯正化学公司制,特级)投入到反应器中,以1℃/分钟的升温速度升温至200℃。

[0267] 接下来,将反应器在200℃保持1小时后,用70分钟升温至250℃并保持1小时,进一步用110分钟升温至300℃并保持5小时。

[0268] 接下来,打开反应器,将反应液取出至槽中,放置冷却,进行固化。

[0269] 接下来,对该固化物进行清洗,使得碳酸钾残留在PEEK中。

[0270] 具体而言,首先,使用混合器(WARING公司制7010HS)将固化物粉碎,反复进行利用丙酮的清洗和过滤。

[0271] 接下来,使过滤后的固化物分散在离子交换水中,在液温80℃下进行清洗、过滤。

[0272] 接下来,对于过滤后的固化物,反复进行利用离子交换水的清洗和过滤直到滤液的pH达到表1所示的值。在此,在“利用离子交换水的清洗”中,在固化物中添加离子交换水800ml,在60℃下搅拌清洗20分钟。

[0273] 接下来,将过滤后的固化物用180℃的热风干燥机干燥5小时,得到了PEEK。

[0274] (实施例2)

[0275] 在实施例1中,如下变更4,4'-二氯二苯甲酮、对苯二酚、碳酸钾和二苯基砜的使用量,除此以外,同样地操作,得到了PEEK。

[0276] • 4,4'-二氯二苯甲酮:289.01g(1.151mol)

[0277] • 对苯二酚:123.40g(1.121mol)

[0278] • 碳酸钾:178.12g(1.289mol)

[0279] • 二苯基砜:970.28g(4.45mol)

[0280] (实施例3)

[0281] 将市售的PEEK(Victrex公司制,450G)冷冻粉碎。

[0282] 接下来,向所得到的粉末中以碳酸钾相对于100质量份PEEK成为0.09质量份的方式添加以10质量%的浓度包含碳酸钾的水溶液,充分混合。

[0283] 接下来,将混合物用180的热风干燥机干燥5小时,得到了PEEK。

[0284] (实施例4)

[0285] 在实施例3中,使用市售的PEEK(Victrex公司制,151G)来代替市售的PEEK(Victrex公司社制,450G),除此以外,同样地操作,得到了PEEK。

[0286] (实施例5)

[0287] 在具备搅拌机、温度计、氮导入管和与冷凝管连接的水回收容器的300ml的四口烧瓶中加入4,4'-二氯二苯甲酮41.203g(0.164摩尔)、对苯二酚17.804g(0.162摩尔)、碳酸钾(富士胶片和光纯药株式会社,微细粉末)25.707g(0.186摩尔)和二苯基砜140.0g,使氮气流通。

[0288] 升温至150℃后,用30分钟升温至200℃并保持60分钟。接着,用30分钟升温至250℃并保持60分钟,进一步用30分钟升温至300℃并保持2小时。

[0289] 反应结束后,将产物用混合器(Waring公司制,7010HS)粉碎,依次用丙酮、水进行清洗后,用180℃的干燥机干燥,得到了粉末状的PEEK。

[0290] 将所得到的40g的PEEK和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)400ml填充于可分离式烧瓶,在180℃搅拌1小时。接下来,将所得到的混合物冷却至100℃以下,通过过滤得到了固体成分。

[0291] 向所得到的固体成分中加入10质量%草酸水溶液1000ml,在80℃搅拌1小时。接下来,通过过滤分离固体成分。对于该固体成分,将利用80℃的1000ml热水的清洗和过滤的组合重复3次。接下来,使固体成分在180℃干燥5小时,得到了粉末。对所得到的粉末的总K(钾)浓度进行了测定,结果低于定量下限1ppm。

[0292] 在如以上那样降低了总K(钾)浓度的固体成分中添加以10质量%的浓度包含碳酸钾的水溶液,使得碳酸钾相对于100质量份的PEEK为0.09质量份,充分混合。添加上述水溶液后的PEEK的总K(钾)浓度为500ppm。

[0293] 接下来,将混合物用180的热风干燥机干燥5小时,得到了PEEK。

[0294] (比较例1)

[0295] 将市售的PEEK(Victrex公司制,450G)作为比较例1的PEEK。需要说明的是,比较例1的PEEK的总K(钾)浓度低于定量下限1ppm。

[0296] 燃烧离子色谱

[0297] 通过燃烧离子色谱法,测定PEEK中的氟原子的含量a和氯原子的含量b。

[0298] 具体而言,将试样导入到燃烧炉内,使其在包含氧的燃烧气体中燃烧,使产生的气体捕集于吸收液后,利用离子色谱对该吸收液进行分离定量。定量值基于由已知浓度的参比制成的标准曲线求出。以下示出测定条件。

[0299] <试样燃烧>

[0300] 燃烧装置:株式会社MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH制AQF-2100H燃烧炉

[0301] 设定温度:前段800℃、后段1100℃

[0302] 氩流量:400ml/min

[0303] 氧流量:200ml/min

[0304] 吸收液:过氧化氢水

[0305] <离子色谱>

[0306] 分析装置:Thermo Fisher Scientific株式会社制Integrion

[0307] 柱:将作为保护柱的(Dionex IonPac AG12A)和作为分离柱的(Dionex IonPac AS12A)连接使用(柱均为DIONEX公司制)

[0308] 洗脱液:Na_2CO_3(2.7mmol/1)+NaHCO(0.3mmol/1)

[0309] 流速:1.5ml/min

[0310] 柱温:30℃

[0311] 测定模式:抑制方式

[0312] 检测器:电导率检测器

[0313] 以下示出测定结果。需要说明的是,上述测定方法中的氟原子和氯原子的检测限为2mg/kg。在这些原子低于检测限的情况下,表示为“<2mg/kg”。

[0314] • 实施例1:a<2mg/kg,b=3200mg/kg

[0315] • 实施例2:a<2mg/kg,b=2800mg/kg

[0316] • 实施例3:a=1100mg/kg,b<2mg/kg

[0317] • 实施例4:a=1800mg/kg,b<2mg/kg

[0318] • 实施例5:a<2mg/kg,b=2100mg/kg

[0319] • 比较例1:a=1100mg/kg,b<2mg/kg

[0320] MFR(熔体流动速率)的测定

[0321] 对于实施例1~5和比较例1的PEEK,分别使用TATEYAMA KAGAKU HIGH-TECHNOLOGIES公司制的熔体流动指数测定仪(L-220),依据JIS K 7210-1:2014(ISO 1133-1:2011),在下述的测定条件下测定MFR。

[0322] [测定条件]

[0323] • 测定温度(树脂温度):380℃

[0324] • 测定载荷:2.16kg

[0325] • 料筒内径:9.550mm

[0326] • 模头内径:2.095mm

[0327] • 模头长度:8.000mm

[0328] • 活塞头的长度:6.35mm

[0329] • 活塞头的直径:9.474mm

[0330] • 活塞重量:110.0g(上述测定载荷包括活塞重量)

[0331] • 操作:

[0332] 预先使试样在150℃干燥2小时以上。将试样投入到料筒中,插入活塞,将试样在料筒内预热规定时间。接下来,施加载荷,拆下活塞引导件,将熔融的试样从模头挤出。在活塞移动的规定范围和规定时间(t[s])切取试样,测定质量(m[g])。根据下式求出MFR。MFR[g/10min]=600/t×m

[0333] 将预热时间为4分钟时测定的MFR设为MFR_4[g/10min],将预热时间为30分钟时测定的MFR设为MFR_{30}[g/10min],算出这些值之比(MFR_4/MFR_{30})。

[0334] 将以上的结果示于表1。

[0335] 【表1】

[0336]

	清洗时的pH	碳酸钾相对于100质量份PEEK的添加量[质量份]	MFR_4 [g/10min]	MFR_{30} [g/10min]	MFR_4/MFR_{30}
实施例1	8.8	0	5.3	2.8	1.9
实施例2	8.1	0	12.2	10.8	1.1
实施例3	-	0.09	0.32	0.11	2.9
实施例4	-	0.09	6.7	2.6	2.6
实施例5	-	0.09	2.0	0.3	6.8
比较例1	-	0	3.2	3.2	1.0

[0337] 机械强度的测定(芳香族聚醚/连续纤维复合材料的制造)

[0338] 对于实施例1和比较例1的PEEK,分别通过以下的方法测定机械强度。

[0339] 使用压制成形用扁平模具,首先,使PEEK在400℃熔融和滞留2分钟,施加10MPa的压力保持1分钟,在20℃冷却1分钟,得到了厚度200μm的膜和厚度100μm的膜。这时,为了调整膜的厚度,适当使用聚酰亚胺膜、铝板作为间隔物。将所得到的膜切割成11cm×11cm,用于以下的工序。

[0340] 作为连续纤维,准备由碳纤维构成的织物(Mitsubishi Chemical公司制:PYROFIL织物,TR3110M,单位面积重量200g/m^2)。需要说明的是,该织物被切割成11cm见方(纵11cm,横11cm)。该织物中所含的连续纤维(碳纤维)的长度为11cm以上。

[0341] 将所得到的7张膜和6张织物以织物位于膜间的方式交替层叠。这时,在织物间配置200μm的膜,在最外层配置100μm的膜。将层叠体用厚度100μm的聚酰亚胺膜夹持,配置于预先升温至420℃的具有凸模和凹模的压制模具内,在420℃的条件下,以压制压力10MPa且5分钟、100MPa且25分钟的条件阶段性地进行压制(熔融压制),然后恢复至大气压,冷却至

30℃,得到了芳香族聚醚/连续纤维复合材料。在使用实施例1～5和比较例1的PEEK中的任一者的情况下,芳香族聚醚/连续纤维复合材料的厚度为1.7mm,连续纤维(碳纤维)的体积含量(Vf)为40%。

[0342] 使用金刚石刀具,将上述芳香族聚醚/连续纤维复合材料切割成1cm宽,在150℃下干燥12小时,制作试验片。使用该试验片,依据ISO 178:2010,在温度23℃、压头的半径5mm、支点间距离6em、试验速度3mm/分钟的条件下测定弯曲强度[MPa]和弯曲弹性模量[GPa]。

[0343] 将以上的结果示于表2。

[0344] 【表2】

[0345]

	弯曲强度 [MPa]	弯曲弹性模量 [GPa]
实施例1	481	39
比较例1	384	33

[0346] 根据表2可知,通过芳香族聚醚满足$MFR_4/MFR_{30}\geq 1.1$的条件,从而发挥优异的机械强度。

[0347] 以上详细地说明了几个本发明的实施方式和/或实施例,但本领域技术人员在实质上不脱离本发明的新的教导和效果的情况下容易对这些例示的实施方式和/或实施例施加多种变更。因此,这些多种变更包含在本发明的范围内。

[0348] 将该说明书中记载的文献和作为本申请的巴黎公约的优先权基础的申请的内容全部援引。