201936711

(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 201936711 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108102333 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C08G67/00 (2006.01)* *C08G65/40 (2006.01)*

(30)優先權：2018/01/22 日本 2018-008442

(71)申請人：日商迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：松岡龍一 MATSUOKA, RYUICHI (JP) ；西田祥子 NISHIDA, SHOKO (JP) ；桝本雅也 MASUMOTO, MASAYA (JP) ；前山勝也 MAEYAMA, KATSUYA (JP)

(74)代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 33 頁

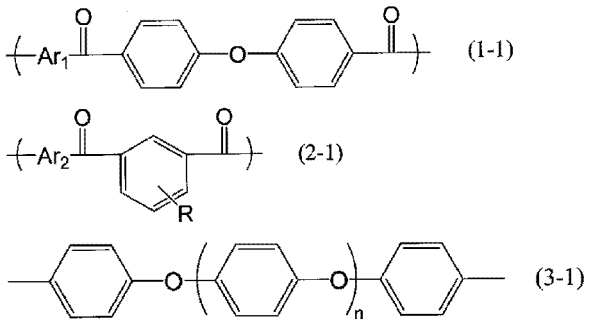
(54)名稱

聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法以及成形品

(57)摘要

一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。式中，R 為氫原子或碳數 1 ～ 4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1），n 為 0 或 1。

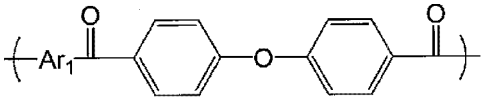
[化 1]

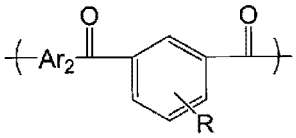


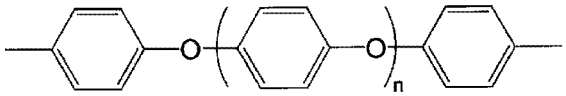
A polyarylene ether ketone resin having a repeating unit (1-1) represented by the following general formula (1-1) and a repeating unit (2-1) represented by the following general formula (2-1). In the formula, R is a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and $Ar_1$and $Ar_2$are a divalent organic group (3-1) represented by the following general formula (3-1), and n is 0 or 1.

[Formula 1]

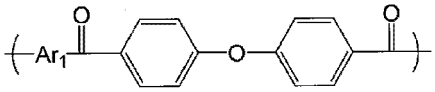
TW 201936711 A

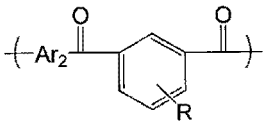

(1-1)

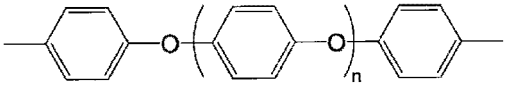

(2-1)


(3-1)

特徵化學式：


(1-1)


(2-1)


(3-1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法以及成形品

【英文發明名稱】POLYARYLENE ETHER KETONE RESIN, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法、以及包含該聚伸芳基醚酮樹脂的成形品。

本申請案基於2018年1月22日於日本提出申請的日本專利特願2018-008442號而主張優先權，並將該些內容引用至此。

【先前技術】

【0002】 聚伸芳基醚酮樹脂（polyarylene ether ketone resin，以下有時省略為「PAEK 樹脂」）的耐熱性、耐化學品性、強韌性等優異，作為能夠於高溫下連續使用的結晶性超級工程塑膠（super engineering plastics）而廣泛用於電氣電子零件、汽車零件、醫療用零件、纖維、膜用途等中。

【0003】 先前，作為 PAEK 樹脂，廣為人知的是於二苯基碸中藉由利用碳酸鉀的芳香族親核取代型溶液縮聚反應（參照專利文獻1）將 4,4'-二氟二苯甲酮與氫醌兩種單體製造而成的、於一個重複單元中具有兩個醚基與一個酮基的聚醚醚酮樹脂（polyether ether ketone resin，以下有時省略為「PEEK 樹脂」）。另外，亦存在藉由

使用 4,4'-二羥基二苯甲酮來代替氫醌而製造的於一個重複單元中具有醚基、酮基各一個的聚醚酮樹脂（polyether ketone resin，以下有時省略為「PEK 樹脂」）、或於一個重複單元中具有一個醚基、兩個酮基的聚醚酮酮樹脂（polyether ketone ketone resin，以下有時省略為「PEKK 樹脂」）。

【0004】 但是，該些 PAEK 樹脂的製造中所利用的芳香族親核取代型溶液縮聚反應由於將昂貴的 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，因此有原料費用高、且反應溫度為 300℃以上而製造步驟費用亦高的缺點，從而有樹脂的價格變高的傾向。

【0005】 因此，已知有不將 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，並且於溫和的聚合條件下製造 PAEK 樹脂的芳香族親電子取代型溶液縮聚反應。作為利用芳香族親電子取代型溶液縮聚反應的例子，有藉由使 4-苯氧基苯甲醯氯於氟化氫/三氟化硼的存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 2）、藉由使對苯二甲醯氯與二苯基醚於路易斯酸（Lewis acid）的存在下反應的方法所得的 PEKK 樹脂（專利文獻 3）、藉由使 4-苯氧基苯甲酸於甲磺酸與五氧化二磷的混合物存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 4）等。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-090296 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公昭 56-000451 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 3065205 號說明書

[專利文獻 4]日本專利特開昭 61-247731 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

所述先前的 PEEK 樹脂、PEK 樹脂、PEKK 樹脂等 PAEK 樹脂為部分結晶性的聚合物，其玻璃轉移溫度高達 140℃以上，耐熱性優異，但結晶熔點亦高達 340℃以上，成形加工需要高的溫度或壓力，有成形加工性差的缺點。

【0008】 本發明的目的在於提供一種耐熱性優異、具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點的、具有良好的成形加工性的聚伸芳基醚酮樹脂。另外，本發明的目的在於提供一種適於製造該聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】 關於 PAEK 樹脂等超級工程塑膠，為了實現高耐熱性，認為理想的是儘量無雜質的均勻結構的聚合物。因而，先前，作為 PAEK 樹脂，以開發具有單一重複單元的聚合物為中心。但是，單一重複單元結構難以調整結晶熔點等熱物性，從而難以改良成形加工性。

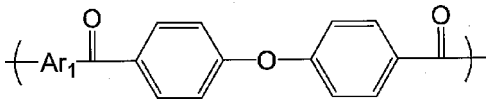
【0010】 本發明者等人為了解決所述課題，反覆進行了努力研究，結果發現，關於使剛直且作為韌性成分的下述重複單元（1-1）與作為柔軟成分的下述重複單元（2-1）共聚所得的 PAEK 樹脂，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，並表現出良好的成形加工性，

從而完成了本發明。

【0011】 即，本發明包含以下態樣。

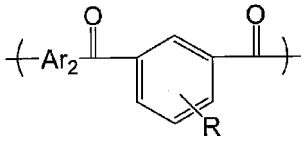
[1] 一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0012】 [化 1]



(1-1)

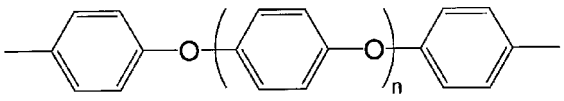
【0013】 [化 2]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0014】 [化 3]



(3-1)

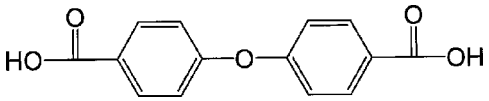
（式中，n 為 0 或 1）

[2] 如所述[1]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，所述重複單

元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例以莫耳比計為 95：5～50：50 的範圍。

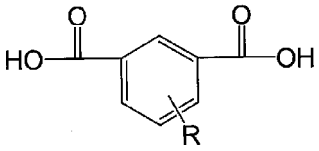
【0015】 [3] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0016】 [化 4]



(1-2)

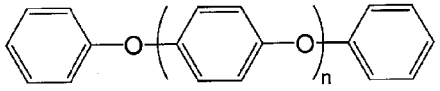
【0017】 [化 5]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0018】 [化 6]

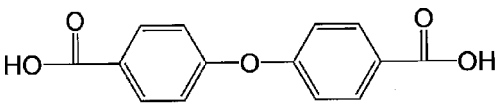


(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

【0019】 [4] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）與下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與下述式（1-2）所表示的單體（1-2）反應。

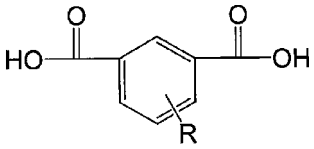
【0020】 [化 7]



(1-2)

1

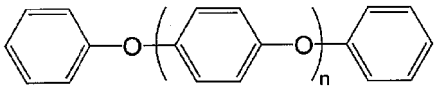
【0021】 [化 8]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

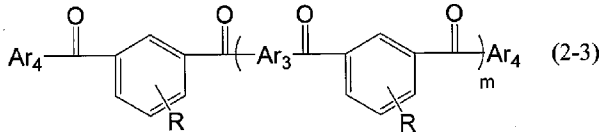
【0022】 [化 9]



(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

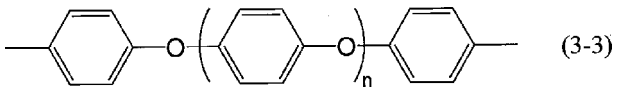
【0023】 [化 10]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

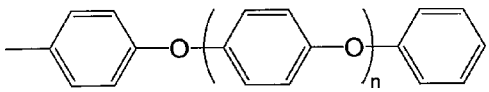
【0024】 [化 11]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0025】 [化 12]



(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0026】 [5] 如所述[3]或[4]所述的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，其中，所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計為 5：100～50：100 的範圍。

【0027】 [6] 一種成形品，其包含如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂。

[發明的效果]

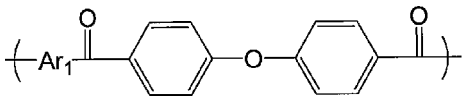
【0028】 本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，具有良好的成形加工性。另外，本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法適於製造所述本發明的聚伸芳基醚酮樹脂。

【實施方式】

【0029】 （聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂））

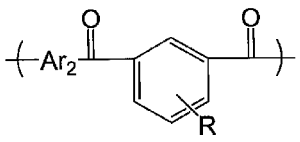
本發明的 PAEK 樹脂具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0030】 [化 13]



(1-1)

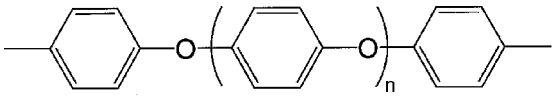
【0031】 [化 14]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0032】 [化 15]



(3-1)

（式中，n 為 0 或 1）

【0033】 本發明的 PAEK 樹脂具有剛直且作為韌性成分的重複單元（1-1）與作為柔軟成分的重複單元（2-1），因此，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），並表現出良好的成形加工性。

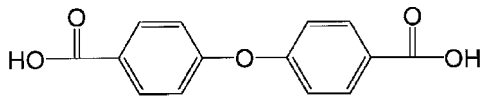
【0034】 本發明的 PAEK 樹脂中，重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例以莫耳比計，較佳為 95：5～50：50 的範圍，更佳為 92：8～53：48 的範圍，尤佳為 90：10～55：45 的範圍。於所述比例的範圍內，藉由增大重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可將玻璃轉移溫度（Tg）調整得高，可提高結晶度及結晶熔點（Tm），從而可製成耐熱性優異的 PAEK 樹脂。另外，於所述比例的範圍內，藉由減小重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可使結晶熔點（Tm）變得較低，從而可製成成形性優異的 PAEK 樹脂。藉由調整所述比例，可將本發明的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）調整為 120℃～150℃、較佳為 125℃～150℃、更佳為 130℃～148℃，可將結晶熔點（Tm）調整為 260℃～340℃、較佳為 285℃～

338℃、更佳為 290℃～336℃，可將結晶度調整為 26%～40%、較佳為 28%～39%、更佳為 30%～38%，可將 5%重量減少溫度（Td5）調整為 500℃～550℃、較佳為 510℃～545℃、更佳為 525℃～540℃，藉由使重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例最佳化，可製成耐熱性與成形性兩者優異的 PAEK 樹脂。

【0035】 （聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的製造方法）

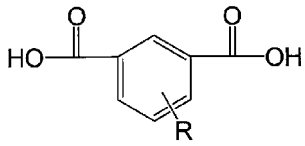
本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0036】 [化 16]



(1-2)

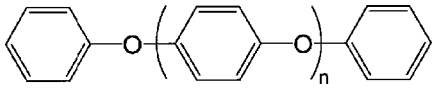
【0037】 [化 17]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0038】 [化 18]



(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

【0039】 由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其一併反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0040】 作為有機磺酸，可列舉：甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸（tosic acid）等。

【0041】 有機磺酸的添加量與五氧化二磷的添加量的比例以重量比計，較佳為 25：100～1：100 的範圍，較佳為 20：100～2：100 的範圍，較佳為 15：100～5：100 的範圍。

【0042】 作為所述單體（2-2），可列舉：間苯二甲酸、5-甲基間苯二甲酸、2-甲基間苯二甲酸、4-甲基間苯二甲酸、5-乙基間苯二甲酸、2-乙基間苯二甲酸、4-乙基間苯二甲酸、5-丙基間苯二甲酸、2-丙基間苯二甲酸、4-丙基間苯二甲酸、5-丁基間苯二甲酸、2-丁基間苯二甲酸、4-丁基間苯二甲酸等。

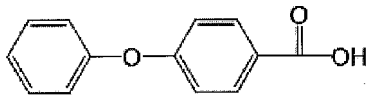
【0043】 作為所述單體（3-2），可列舉：二苯基醚（n=0）、4-二

苯氧基苯（n=1）。

【0044】 所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的合計添加量、與有機磺酸及五氧化二磷的合計添加量的比例以重量比計，較佳為 1：100～40：100 的範圍，較佳為 2：100～30：100 的範圍，較佳為 5：100～20：100 的範圍。

【0045】 另外，本發明的 PAEK 樹脂不限定於所述製造方法，例如亦可藉由使所述單體（2-2）、所述單體（3-2）、及下述通式（4-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應而製造。

【0046】 [化 19]



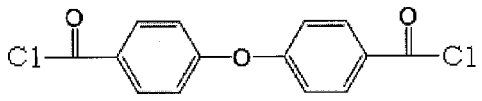
(4-2)

【0047】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（2-2）、所述單體（3-2）及所述單體（4-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0048】 另外，本發明的 PAEK 樹脂例如亦可藉由使所述單體（3-2）、下述通式（5-2）所表示的單體（5-2）、及下述通式（6-2）

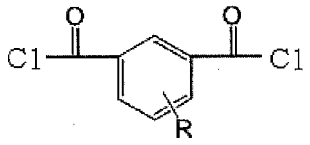
所表示的單體（6-2）於無水氯化鋁等路易斯酸觸媒的存在下反應而製造。

【0049】 [化 20]



(5-2)

【0050】 [化 21]



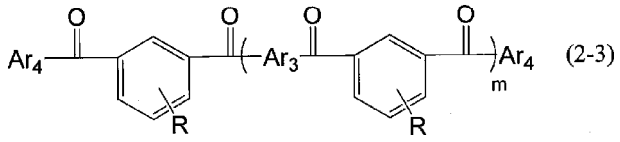
(6-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0051】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述單體（3-2）、所述單體（5-2）及所述單體（6-2）溶解於 1,2-二氯苯等溶媒中，於氮氣環境下例如冷卻為-10℃～0℃後，添加無水氯化鋁，若均勻地溶解，則緩緩升溫，於 20℃～40℃下使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0052】 本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的另一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使所述單體（2-2）與所述單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與所述單體（1-2）反應。

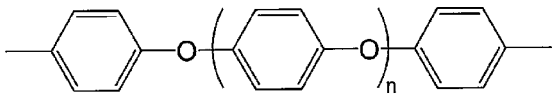
【0053】 [化 22]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

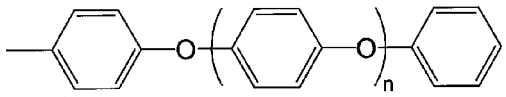
【0054】 [化 23]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0055】 [化 24]



(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0056】 關於所述製造方法，亦為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，

向該混合物中添加所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其反應 0.5 小時～20 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 1 小時～15 小時，藉此可合成反應產物（2-3），向該反應溶液中添加所述單體（1-2）並加以混合，例如於 40℃～80℃下使其反應 1 小時～60 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 5 小時～50 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0057】 所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 5：100～50：100 的範圍，更佳為 8：100～48：100 的範圍，尤佳為 10：100～45：100 的範圍。

【0058】 所述單體（1-2）及所述單體（2-2）的合計添加量、與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 85：100～115：100 的範圍，較佳為 90：100～110：100 的範圍，較佳為 92：100～108：100 的範圍。

【0059】 反應產物（2-3）中，m 較佳為 0 或 1。反應溶液中的 m 的平均較佳為 0～1，較佳為 0～0.5，較佳為 0～0.2。m 的平均越接近 0，所獲得的 PAEK 樹脂越成為接近交替共聚物的形態，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0060】 於所述的使所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）一併反應的方法中，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）富有反應性，因此，相較於所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進行，所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應於聚合反應的

後期進行反應。因此，所獲得的 PAEK 樹脂成為分離為所述重複單元（1-1）的片段與所述重複單元（2-1）的片段的不均勻結構，其結果，容易自耐熱性比較低的所述重複單元（2-1）進行熱分解，並容易使 PAEK 樹脂整體的耐熱性降低。

【0061】 若所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進行反應，則藉此所得的僅包含所述構成單元（1-1）的聚合物不溶於甲磺酸，因此反應停止。或者，分別生成僅包含所述重複單元（1-1）的聚合物與僅包含所述重複單元（2-1）的聚合物，發生相分離而成為無法進行成形加工的聚合物。

【0062】 代替甲磺酸與五氧化二磷的混合物，所述使用無水氯化鋁的方法有聚合速度過快而難以控制聚合物序列之虞。

【0063】 針對該些，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此所述反應產物（2-3）於甲磺酸中的溶解性比較高，因此，於聚合反應整體上保持在甲磺酸中的溶解性的狀態下，所述單體（1-2）的聚合反應進行。其結果，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上以接近無規共聚物或交替共聚物的形態被導入，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0064】 （包含聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的成形品）

本發明的 PAEK 樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度（Tg），並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），

具有良好的成形加工性，因此，能夠用作純樹脂（neat resin）、或用作玻璃纖維、碳纖維、氟樹脂等複合物（compound）。而且，藉由將本發明的 PAEK 樹脂成形，可製造桿（rod）、板（board）、膜（film）、絲（filament）等一次加工品、或各種射出·切削加工品、齒輪（gear）、軸承、複合材料（composite）、植入體（implant）、三維（three-dimensional，3D）成形品等二次加工品，該些包含本發明的 PAEK 樹脂的成形品可實現對汽車、航空機、電氣電子、醫療用構件等的利用。

[實施例]

【0065】 以下列舉實施例來進一步對本發明進行詳細敘述，但本發明的範圍並不限定於該些實施例。

【0066】 （玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm））

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描量熱計（Differential Scanning Calorimeter，DSC）裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm）。

【0067】 （5%重量減少溫度（Td5））

使用熱重示差熱分析儀（Thermogravimetric-Differential Thermal Analyzer，TG-DTA）裝置（理學（Rigaku）股份有限公司 TG-8120），於 20 mL/min 的氮氣流下，以 20℃/min 的升溫速度進行測定，測定 5%重量減少溫度（Td5）。

【0068】（結晶度）

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的 DSC 裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下加熱至 400℃，繼而於 5℃/min 的降溫條件下冷卻至 40℃後，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出熔解熱量，並利用下式算出結晶度。

結晶度（%） $= \Delta Hm/\Delta Hc \times 100$

此處，ΔHm 為聚合物的熔解熱量，ΔHc 為 PEEK 樹脂的完全結晶的熔解熱量即 130 J/g。

【0069】（比濃黏度）

使用坎農芬斯克式（Cannon-Fenske）黏度計於 25℃下測定溶媒、以及使聚合物 0.3 g 溶解於溶媒 100 ml 中而成的聚合物溶液的流出時間，利用下式算出比濃黏度。再者，溶媒使用將氯仿與三氟乙酸以 4：1 的重量比混合而成的溶液。

比濃黏度（dl/g） $= (t-t0)/(c \times t0)$

此處，t0 為溶媒的流出時間，t 為聚合物溶液的流出時間，c 為聚合物溶液中的聚合物濃度（g/dl）。

【0070】（實施例 1）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 2.0 g 與二苯基醚 40.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 57.9 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 1 的 PAEK 樹脂。

【0071】 另外，測定實施例 1 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0072】 （實施例 2）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 4.0 g 與二苯基醚 40.6 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 55.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 2 的 PAEK 樹脂。

【0073】 另外，測定實施例 2 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度

（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0074】 （實施例 3）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 8.1 g 與二苯基醚 41.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 50.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 3 的 PAEK 樹脂。

【0075】 另外，測定實施例 3 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0076】 （實施例 4）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，

可確認獲得了實施例 4 的 PAEK 樹脂。

【0077】 另外，測定實施例 4 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0078】 （實施例 5）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 17.0 g 與二苯基醚 43.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 39.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 5 的 PAEK 樹脂。

【0079】 另外，測定實施例 5 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0080】 （實施例 6）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 21.7 g 與二苯基醚 44.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 33.8 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而

將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.8 dl/g，可確認獲得了實施例 6 的 PAEK 樹脂。

【0081】 另外，測定實施例 6 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0082】 （實施例 7）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 10.1 g 與 1,4-二苯氧基苯 53.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 36.7 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.3 dl/g，可確認獲得了實施例 7 的 PAEK 樹脂。

【0083】 另外，測定實施例 7 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0084】 （實施例 8）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-甲基間苯二甲酸 13.3 g 與二苯基醚 42.0 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-

氧基雙苯甲酸 44.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 8 的 PAEK 樹脂。

【0085】 另外，測定實施例 8 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0086】 （實施例 9）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-第三丁基間苯二甲酸 16.0 g 與二苯基醚 40.8 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 43.3 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 9 的 PAEK 樹脂。

【0087】 另外，測定實施例 9 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0088】 （實施例 10）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境

下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 10 的 PAEK 樹脂。

【0089】 另外，測定實施例 10 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0090】 （實施例 11）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4-苯氧基苯甲酸 74.8 g 與二苯基醚 12.7 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。

冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.9 dl/g，可確認獲得了實施例 11 的 PAEK 樹脂。

【0091】 另外，測定實施例 11 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0092】（實施例 12）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入 1,2-二氯苯 864 g、間苯二甲醯氯（isophthaloyl chloride）7.0 g、4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)23.6 g 及二苯基醚 19.4 g，於氮氣環境下冷卻至-5℃。然後，添加無水氯化鋁 86 g 並變得均勻後，花 2 小時升溫至 30℃，使其反應 50 小時。將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 12 的 PAEK 樹脂。

【0093】 另外，測定實施例 12 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0094】（比較例 1）

作為比較例 1 的 PEEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯匹克（VICTREX PEEK）150P，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0095】（比較例 2）

作為比較例 2 的 PEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯（VICTREX）HT，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0096】 關於實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂，如表 1-1 及表

1-2 所示般，可調整為 125℃～150℃的玻璃轉移溫度（Tg）、28%～40%的結晶度，為與市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）同等的耐熱性優異的樹脂。另外，實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂能夠於保持如此般優異的耐熱性與高結晶性的狀態下控制為 280℃～339℃的結晶熔點（Tm），所述結晶熔點（Tm）較市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）的結晶熔點（Tm）（343℃及 373℃）低，因此具有良好的成形加工性。

【0097】 尤其是實施例 1～實施例 5、實施例 7～實施例 9 的 PAEK 樹脂如表 1-1 及表 1-2 所示般，可知 5%重量減少溫度（Td5）為 532℃～540℃，與實施例 10～實施例 12 的 PAEK 樹脂的 5%重量減少溫度（Td5）的 508℃～522℃相比，耐熱性優異。關於該結果，認為 PAEK 樹脂的所述重複單元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例是有幫助的，此外，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上被無序地導入，聚合物整體的均勻性及熱穩定性變得良好這一情況是有幫助的。

【0098】 [表 1]

（表 1-1）

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	95	90	80	70	60	50	70
	重複單元（2-1）	莫耳%	5	10	20	30	40	50	30
		R	H	H	H	H	H	H	H
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0	0	1
製法	單體放入順序		分割	分割	分割	分割	分割	分割	分割
性狀	Tg	℃	150	145	145	144	143	125	141
	Tm	℃	339	335	330	319	310	280	331
	Td5	℃	540	540	535	532	532	500	540
	結晶度	%	40	38	38	38	34	28	40
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	0.8	1.3

（表 1-2）

			實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1	比較例 2
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	70	70	70	70	70	PEEK 樹脂	PEK 樹脂
	重複單元（2-1）	莫耳%	30	30	30	30	30		
		R	甲基	第三丁基	H	H	H		
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0		
製法	單體放入順序		分割	分割	一併	一併	一併		
性狀	Tg	℃	140	141	143	144	145	143	153
	Tm	℃	315	318	318	318	310	343	373
	Td5	℃	535	535	522	510	508	550	545
	結晶度	%	36	35	38	38	38	38	38
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.0	0.9	1.2	1.2	1.2

【符號說明】

【0099】

無

【發明摘要】

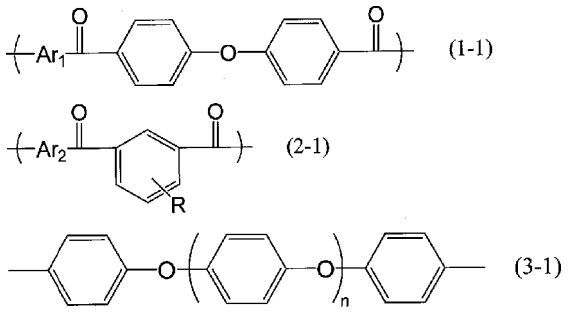
【中文發明名稱】聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法以及成形品

【英文發明名稱】POLYARYLENE ETHER KETONE RESIN, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE

【中文】

一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1），n 為 0 或 1。

[化 1]

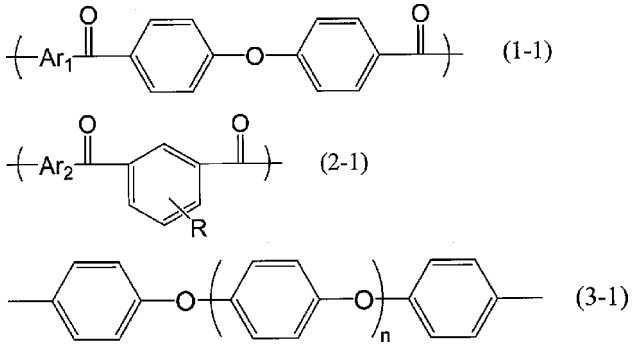


【英文】

A polyarylene ether ketone resin having a repeating unit (1-1) represented by the following general formula (1-1) and a repeating unit (2-1) represented by the following general formula (2-1). In the formula, R is a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and Ar_1 and Ar_2 are a divalent organic group (3-1) represented by the following general formula (3-1), and n is 0 or 1.

[Formula 1]

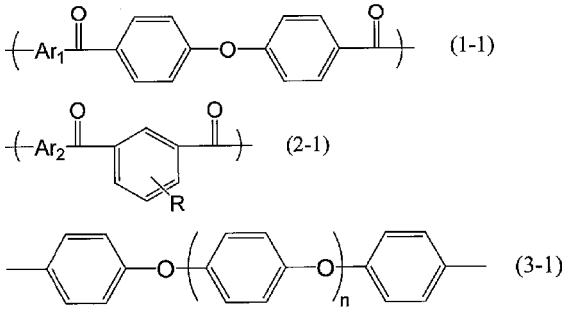


【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

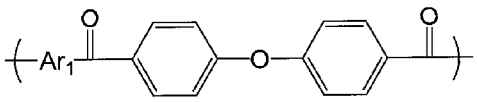
無

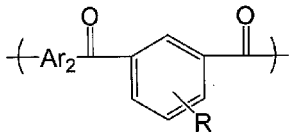
【特徵化學式】



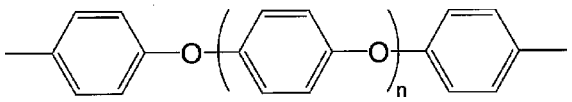
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）；


(1-1)


(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

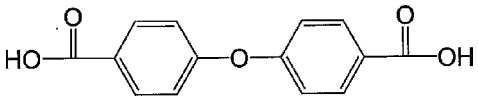

(3-1)

（式中，n 為 0 或 1）。

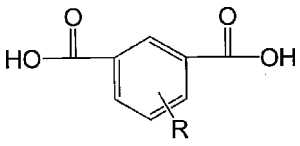
【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，所述重複單元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例以莫耳比計為 95：5～50：50 的範圍。

【第3項】 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述式（1-2）

所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應；

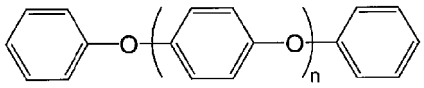


(1-2)



(2-2)

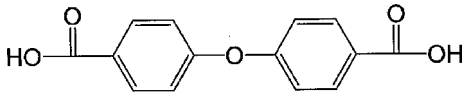
（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

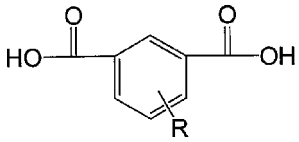


(3-2)

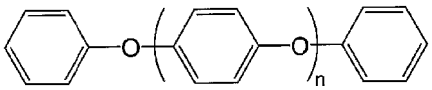
（式中，n 為 0 或 1）。

【第4項】 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）與下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與下述式（1-2）所表示的單體（1-2）反應；

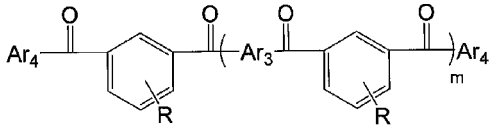

(1-2)


(2-2)

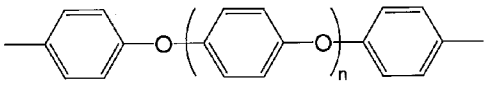
（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）


(3-2)

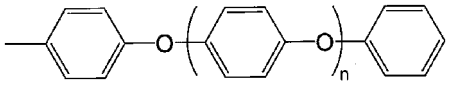
（式中，n 為 0 或 1）


(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基；m 為 0 以上的整數值；Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））


(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）



(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）。

【第5項】 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，其中，所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計為 5：100～50：100 的範圍。

【第6項】 一種成形品，其包含如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的聚伸芳基醚酮樹脂。

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法以及成形品

【英文發明名稱】POLYARYLENE ETHER KETONE RESIN, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法、以及包含該聚伸芳基醚酮樹脂的成形品。

本申請案基於2018年1月22日於日本提出申請的日本專利特願2018-008442號而主張優先權，並將該些內容引用至此。

【先前技術】

【0002】 聚伸芳基醚酮樹脂（polyarylene ether ketone resin，以下有時省略為「PAEK 樹脂」）的耐熱性、耐化學品性、強韌性等優異，作為能夠於高溫下連續使用的結晶性超級工程塑膠（super engineering plastics）而廣泛用於電氣電子零件、汽車零件、醫療用零件、纖維、膜用途等中。

【0003】 先前，作為 PAEK 樹脂，廣為人知的是於二苯基碸中藉由利用碳酸鉀的芳香族親核取代型溶液縮聚反應（參照專利文獻1）將 4,4'-二氟二苯甲酮與氫醌兩種單體製造而成的、於一個重複單元中具有兩個醚基與一個酮基的聚醚醚酮樹脂（polyether ether ketone resin，以下有時省略為「PEEK 樹脂」）。另外，亦存在藉由

108-06-26

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法以及成形品

【英文發明名稱】POLYARYLENE ETHER KETONE RESIN, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚伸芳基醚酮樹脂及其製造方法、以及包含該聚伸芳基醚酮樹脂的成形品。

本申請案基於2018年1月22日於日本提出申請的日本專利特願2018-008442號而主張優先權，並將該些內容引用至此。

【先前技術】

【0002】 聚伸芳基醚酮樹脂（polyarylene ether ketone resin，以下有時省略為「PAEK 樹脂」）的耐熱性、耐化學品性、強韌性等優異，作為能夠於高溫下連續使用的結晶性超級工程塑膠（super engineering plastics）而廣泛用於電氣電子零件、汽車零件、醫療用零件、纖維、膜用途等中。

【0003】 先前，作為 PAEK 樹脂，廣為人知的是於二苯基碸中藉由利用碳酸鉀的芳香族親核取代型溶液縮聚反應（參照專利文獻1）將 4,4'-二氟二苯甲酮與氫醌兩種單體製造而成的、於一個重複單元中具有兩個醚基與一個酮基的聚醚醚酮樹脂（polyether ether ketone resin，以下有時省略為「PEEK 樹脂」）。另外，亦存在藉由

使用 4,4'-二羥基二苯甲酮來代替氫醌而製造的於一個重複單元中具有醚基、酮基各一個的聚醚酮樹脂（polyether ketone resin，以下有時省略為「PEK 樹脂」）、或於一個重複單元中具有一個醚基、兩個酮基的聚醚酮酮樹脂（polyether ketone ketone resin，以下有時省略為「PEKK 樹脂」）。

【0004】 但是，該些 PAEK 樹脂的製造中所利用的芳香族親核取代型溶液縮聚反應由於將昂貴的 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，因此有原料費用高、且反應溫度為 300℃以上而製造步驟費用亦高的缺點，從而有樹脂的價格變高的傾向。

【0005】 因此，已知有不將 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，並且於溫和的聚合條件下製造 PAEK 樹脂的芳香族親電子取代型溶液縮聚反應。作為利用芳香族親電子取代型溶液縮聚反應的例子，有藉由使 4-苯氧基苯甲醯氯於氟化氫/三氟化硼的存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 2）、藉由使對苯二甲醯氯與二苯基醚於路易斯酸（Lewis acid）的存在下反應的方法所得的 PEKK 樹脂（專利文獻 3）、藉由使 4-苯氧基苯甲酸於甲磺酸與五氧化二磷的混合物存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 4）等。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-090296 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公昭 56-000451 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 3065205 號說明書

使用 4,4'-二羥基二苯甲酮來代替氫醌而製造的於一個重複單元中具有醚基、酮基各一個的聚醚酮樹脂（polyether ketone resin，以下有時省略為「PEK 樹脂」）、或於一個重複單元中具有一個醚基、兩個酮基的聚醚酮酮樹脂（polyether ketone ketone resin，以下有時省略為「PEKK 樹脂」）。

【0004】 但是，該些 PAEK 樹脂的製造中所利用的芳香族親核取代型溶液縮聚反應由於將昂貴的 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，因此有原料費用高、且反應溫度為 300℃以上而製造步驟費用亦高的缺點，從而有樹脂的價格變高的傾向。

【0005】 因此，已知有不將 4,4'-二氟二苯甲酮用於單體，並且於溫和的聚合條件下製造 PAEK 樹脂的芳香族親電子取代型溶液縮聚反應。作為利用芳香族親電子取代型溶液縮聚反應的例子，有藉由使 4-苯氧基苯甲醯氯於氟化氫/三氟化硼的存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 2）、藉由使對苯二甲醯氯與二苯基醚於路易斯酸（Lewis acid）的存在下反應的方法所得的 PEKK 樹脂（專利文獻 3）、藉由使 4-苯氧基苯甲酸於甲磺酸與五氧化二磷的混合物存在下反應的方法所得的 PEK 樹脂（專利文獻 4）等。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-090296 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公昭 56-000451 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 3065205 號說明書

[專利文獻 4]日本專利特開昭 61-247731 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

所述先前的 PEEK 樹脂、PEK 樹脂、PEKK 樹脂等 PAEK 樹脂為部分結晶性的聚合物，其玻璃轉移溫度高達 140℃以上，耐熱性優異，但結晶熔點亦高達 340℃以上，成形加工需要高的溫度或壓力，有成形加工性差的缺點。

【0008】 本發明的目的在於提供一種耐熱性優異、具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點的、具有良好的成形加工性的聚伸芳基醚酮樹脂。另外，本發明的目的在於提供一種適於製造該聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】 關於 PAEK 樹脂等超級工程塑膠，為了實現高耐熱性，認為理想的是儘量無雜質的均勻結構的聚合物。因而，先前，作為 PAEK 樹脂，以開發具有單一重複單元的聚合物為中心。但是，單一重複單元結構難以調整結晶熔點等熱物性，從而難以改良成形加工性。

【0010】 本發明者等人為了解決所述課題，反覆進行了努力研究，結果發現，關於使剛直且作為韌性成分的下述重複單元（1-1）與作為柔軟成分的下述重複單元（2-1）共聚所得的 PAEK 樹脂，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，並表現出良好的成形加工性，

[專利文獻 4]日本專利特開昭 61-247731 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

所述先前的 PEEK 樹脂、PEK 樹脂、PEKK 樹脂等 PAEK 樹脂為部分結晶性的聚合物，其玻璃轉移溫度高達 140℃以上，耐熱性優異，但結晶熔點亦高達 340℃以上，成形加工需要高的溫度或壓力，有成形加工性差的缺點。

【0008】 本發明的目的在於提供一種耐熱性優異、具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點的、具有良好的成形加工性的聚伸芳基醚酮樹脂。另外，本發明的目的在於提供一種適於製造該聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】 關於 PAEK 樹脂等超級工程塑膠，為了實現高耐熱性，認為理想的是儘量無雜質的均勻結構的聚合物。因而，先前，作為 PAEK 樹脂，以開發具有單一重複單元的聚合物為中心。但是，單一重複單元結構難以調整結晶熔點等熱物性，從而難以改良成形加工性。

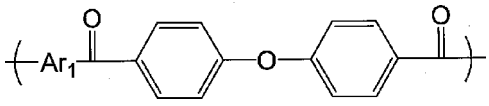
【0010】 本發明者等人為了解決所述課題，反覆進行了努力研究，結果發現，關於使剛直且作為韌性成分的下述重複單元（1-1）與作為柔軟成分的下述重複單元（2-1）共聚所得的 PAEK 樹脂，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，並表現出良好的成形加工性，

從而完成了本發明。

【0011】 即，本發明包含以下態樣。

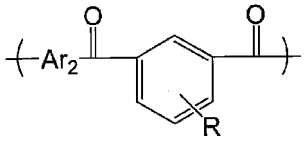
[1] 一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0012】 [化 1]



(1-1)

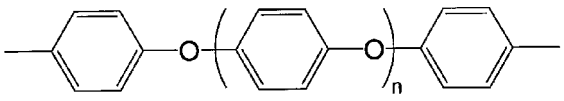
【0013】 [化 2]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0014】 [化 3]



(3-1)

（式中，n 為 0 或 1）

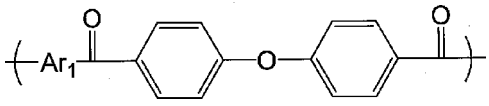
[2] 如所述[1]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，所述重複單

從而完成了本發明。

【0011】 即，本發明包含以下態樣。

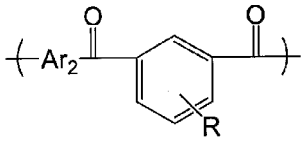
[1] 一種聚伸芳基醚酮樹脂，其具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0012】 [化 1]



(1-1)

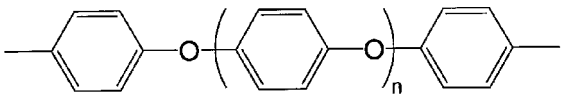
【0013】 [化 2]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0014】 [化 3]



(3-1)

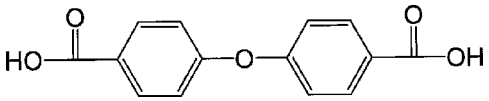
（式中，n 為 0 或 1）

[2] 如所述[1]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，所述重複單

元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例以莫耳比計為 95：5～50：50 的範圍。

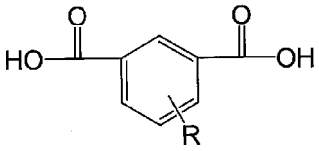
【0015】 [3] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0016】 [化 4]



(1-2)

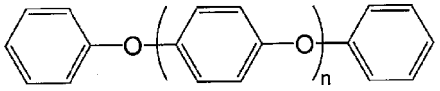
【0017】 [化 5]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0018】 [化 6]

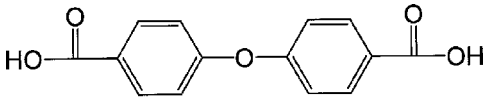


(3-2)

元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例以莫耳比計為 95：5～50：50 的範圍。

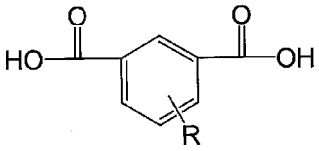
【0015】 [3] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0016】 [化 4]



(1-2)

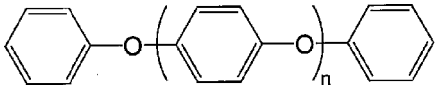
【0017】 [化 5]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0018】 [化 6]

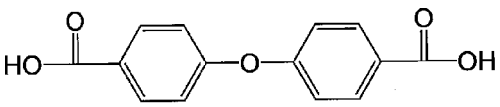


(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

【0019】 [4] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）與下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與下述式（1-2）所表示的單體（1-2）反應。

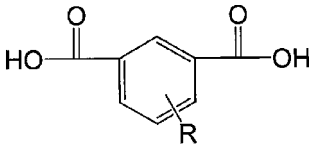
【0020】 [化 7]



(1-2)

1

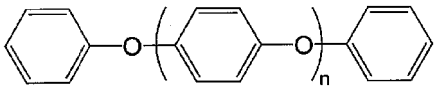
【0021】 [化 8]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0022】 [化 9]



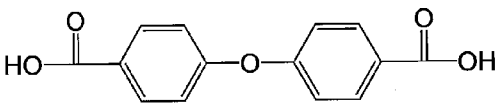
(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

（式中，n 為 0 或 1）

【0019】 [4] 一種聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，製造如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂，其中，使下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）與下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與下述式（1-2）所表示的單體（1-2）反應。

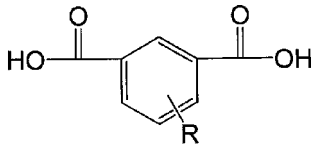
【0020】 [化 7]



(1-2)

1

【0021】 [化 8]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

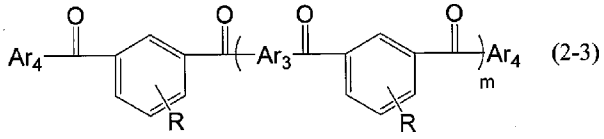
【0022】 [化 9]



(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

【0023】 [化 10]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

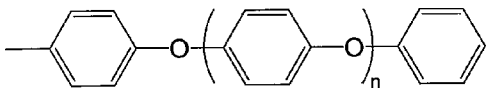
【0024】 [化 11]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0025】 [化 12]

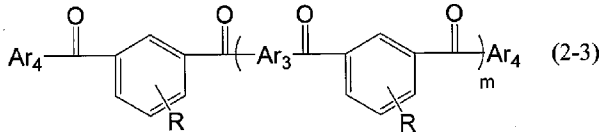


(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0026】 [5] 如所述[3]或[4]所述的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，其中，所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計為 5：100～50：100 的範圍。

【0023】 [化 10]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

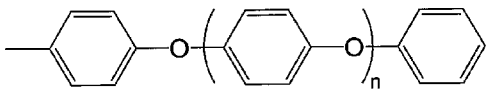
【0024】 [化 11]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0025】 [化 12]



(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0026】 [5] 如所述[3]或[4]所述的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法，其中，所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計為 5：100～50：100 的範圍。

【0027】 [6] 一種成形品，其包含如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂。

[發明的效果]

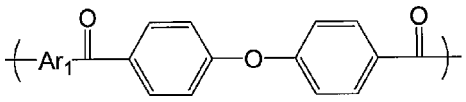
【0028】 本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，具有良好的成形加工性。另外，本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法適於製造所述本發明的聚伸芳基醚酮樹脂。

【實施方式】

【0029】 （聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂））

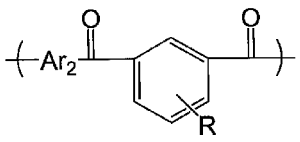
本發明的 PAEK 樹脂具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0030】 [化 13]



(1-1)

【0031】 [化 14]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0027】 [6] 一種成形品，其包含如所述[1]或[2]所述的聚伸芳基醚酮樹脂。

[發明的效果]

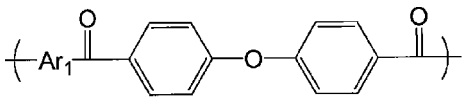
【0028】 本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度，並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點，具有良好的成形加工性。另外，本發明的聚伸芳基醚酮樹脂的製造方法適於製造所述本發明的聚伸芳基醚酮樹脂。

【實施方式】

【0029】 （聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂））

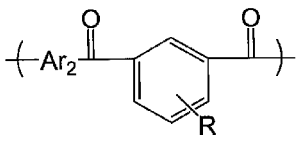
本發明的 PAEK 樹脂具有下述通式（1-1）所表示的重複單元（1-1）與下述通式（2-1）所表示的重複單元（2-1）。

【0030】 [化 13]



(1-1)

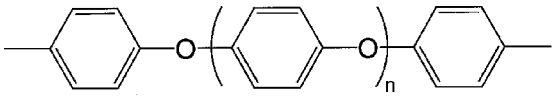
【0031】 [化 14]



(2-1)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基，Ar_1 及 Ar_2 為下述通式（3-1）所表示的二價有機基（3-1））

【0032】 [化 15]



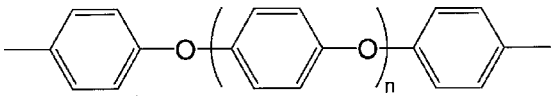
(3-1)

（式中，n 為 0 或 1）

【0033】 本發明的 PAEK 樹脂具有剛直且作為韌性成分的重複單元（1-1）與作為柔軟成分的重複單元（2-1），因此，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），並表現出良好的成形加工性。

【0034】 本發明的 PAEK 樹脂中，重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例以莫耳比計，較佳為 95：5～50：50 的範圍，更佳為 92：8～53：48 的範圍，尤佳為 90：10～55：45 的範圍。於所述比例的範圍內，藉由增大重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可將玻璃轉移溫度（Tg）調整得高，可提高結晶度及結晶熔點（Tm），從而可製成耐熱性優異的 PAEK 樹脂。另外，於所述比例的範圍內，藉由減小重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可使結晶熔點（Tm）變得較低，從而可製成成形性優異的 PAEK 樹脂。藉由調整所述比例，可將本發明的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）調整為 120℃～150℃、較佳為 125℃～150℃、更佳為 130℃～148℃，可將結晶熔點（Tm）調整為 260℃～340℃、較佳為 285℃～

【0032】 [化 15]



(3-1)

（式中，n 為 0 或 1）

【0033】 本發明的 PAEK 樹脂具有剛直且作為韌性成分的重複單元（1-1）與作為柔軟成分的重複單元（2-1），因此，藉由調整重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例，能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），並表現出良好的成形加工性。

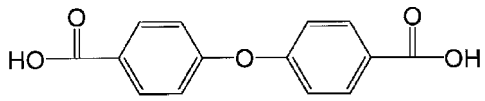
【0034】 本發明的 PAEK 樹脂中，重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例以莫耳比計，較佳為 95：5～50：50 的範圍，更佳為 92：8～53：48 的範圍，尤佳為 90：10～55：45 的範圍。於所述比例的範圍內，藉由增大重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可將玻璃轉移溫度（Tg）調整得高，可提高結晶度及結晶熔點（Tm），從而可製成耐熱性優異的 PAEK 樹脂。另外，於所述比例的範圍內，藉由減小重複單元（1-1）的莫耳量相對於重複單元（2-1）的莫耳量之比的值，可使結晶熔點（Tm）變得較低，從而可製成成形性優異的 PAEK 樹脂。藉由調整所述比例，可將本發明的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）調整為 120℃～150℃、較佳為 125℃～150℃、更佳為 130℃～148℃，可將結晶熔點（Tm）調整為 260℃～340℃、較佳為 285℃～

338℃、更佳為 290℃～336℃，可將結晶度調整為 26%～40%、較佳為 28%～39%、更佳為 30%～38%，可將 5%重量減少溫度（Td5）調整為 500℃～550℃、較佳為 510℃～545℃、更佳為 525℃～540℃，藉由使重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例最佳化，可製成耐熱性與成形性兩者優異的 PAEK 樹脂。

【0035】 （聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的製造方法）

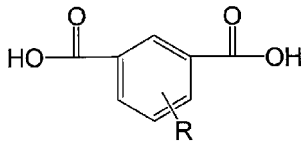
本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0036】 [化 16]



(1-2)

【0037】 [化 17]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

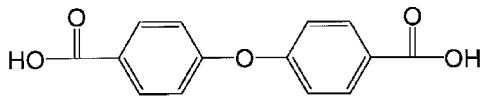
【0038】 [化 18]

338℃、更佳為 290℃～336℃，可將結晶度調整為 26%～40%、較佳為 28%～39%、更佳為 30%～38%，可將 5%重量減少溫度（Td5）調整為 500℃～550℃、較佳為 510℃～545℃、更佳為 525℃～540℃，藉由使重複單元（1-1）與重複單元（2-1）的比例最佳化，可製成耐熱性與成形性兩者優異的 PAEK 樹脂。

【0035】（聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的製造方法）

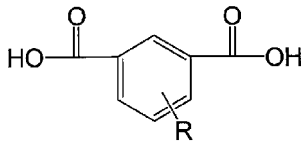
本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使下述式（1-2）所表示的單體（1-2）、下述通式（2-2）所表示的單體（2-2）、及下述通式（3-2）所表示的單體（3-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應。

【0036】 [化 16]



(1-2)

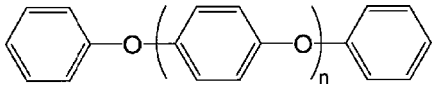
【0037】 [化 17]



(2-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0038】 [化 18]



(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

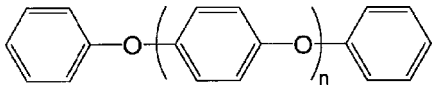
【0039】 由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其一併反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0040】 作為有機磺酸，可列舉：甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸（tosic acid）等。

【0041】 有機磺酸的添加量與五氧化二磷的添加量的比例以重量比計，較佳為 25：100～1：100 的範圍，更佳為 20：100～2：100 的範圍，尤佳為 15：100～5：100 的範圍。

【0042】 作為所述單體（2-2），可列舉：間苯二甲酸、5-甲基間苯二甲酸、2-甲基間苯二甲酸、4-甲基間苯二甲酸、5-乙基間苯二甲酸、2-乙基間苯二甲酸、4-乙基間苯二甲酸、5-丙基間苯二甲酸、2-丙基間苯二甲酸、4-丙基間苯二甲酸、5-丁基間苯二甲酸、2-丁基間苯二甲酸、4-丁基間苯二甲酸等。

【0043】 作為所述單體（3-2），可列舉：二苯基醚（n=0）、4-二



(3-2)

（式中，n 為 0 或 1）

【0039】 由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其一併反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0040】 作為有機磺酸，可列舉：甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸（tosic acid）等。

【0041】 有機磺酸的添加量與五氧化二磷的添加量的比例以重量比計，較佳為五氧化二磷：有機磺酸=25：100～1：100 的範圍，更佳為 20：100～2：100 的範圍，尤佳為 15：100～5：100 的範圍。

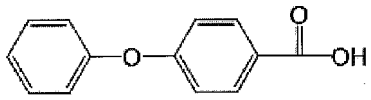
【0042】 作為所述單體（2-2），可列舉：間苯二甲酸、5-甲基間苯二甲酸、2-甲基間苯二甲酸、4-甲基間苯二甲酸、5-乙基間苯二甲酸、2-乙基間苯二甲酸、4-乙基間苯二甲酸、5-丙基間苯二甲酸、2-丙基間苯二甲酸、4-丙基間苯二甲酸、5-丁基間苯二甲酸、2-丁基間苯二甲酸、4-丁基間苯二甲酸等。

苯氧基苯（n=1）。

【0044】 所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的合計添加量、與有機磺酸及五氧化二磷的合計添加量的比例以重量比計，較佳為 1：100～40：100 的範圍，更佳為 2：100～30：100 的範圍，尤佳為 5：100～20：100 的範圍。

【0045】 另外，本發明的 PAEK 樹脂不限定於所述製造方法，例如亦可藉由使所述單體（2-2）、所述單體（3-2）、及下述通式（4-2）所表示的單體（4-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應而製造。

【0046】 [化 19]



(4-2)

【0047】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（2-2）、所述單體（3-2）及所述單體（4-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

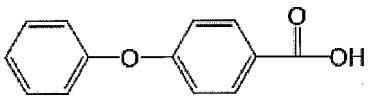
【0048】 另外，本發明的 PAEK 樹脂例如亦可藉由使所述單體（3-2）、下述通式（5-2）所表示的單體（5-2）、及下述通式（6-2）

【0043】 作為所述單體（3-2），可列舉：二苯基醚（n=0）、4-二苯氧基苯（n=1）。

【0044】 所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的合計添加量、與有機磺酸及五氧化二磷的合計添加量的比例以重量比計，較佳為 1：100～40：100 的範圍，更佳為 2：100～30：100 的範圍，尤佳為 5：100～20：100 的範圍。

【0045】 另外，本發明的 PAEK 樹脂不限定於所述製造方法，例如亦可藉由使所述單體（2-2）、所述單體（3-2）、及下述通式（4-2）所表示的單體（4-2）於有機磺酸及五氧化二磷的存在下反應而製造。

【0046】 [化 19]



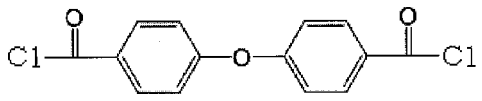
(4-2)

【0047】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合液中添加所述單體（2-2）、所述單體（3-2）及所述單體（4-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0048】 另外，本發明的 PAEK 樹脂例如亦可藉由使所述單體

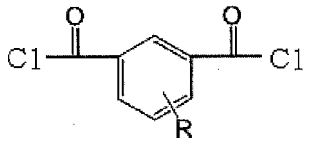
所表示的單體（6-2）於無水氯化鋁等路易斯酸觸媒的存在下反應而製造。

【0049】 [化 20]



(5-2)

【0050】 [化 21]



(6-2)

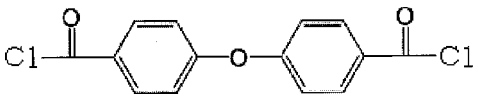
（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0051】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述單體（3-2）、所述單體（5-2）及所述單體（6-2）溶解於 1,2-二氯苯等溶媒中，於氮氣環境下例如冷卻為-10℃～0℃後，添加無水氯化鋁，若均勻地溶解，則緩緩升溫，於 20℃～40℃下使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0052】 本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的另一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使所述單體（2-2）與所述單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述反應產物（2-3）與所述單體（1-2）反應。

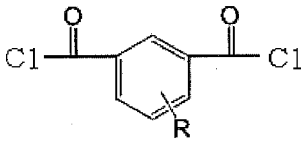
（3-2）、下述通式（5-2）所表示的單體（5-2）、及下述通式（6-2）所表示的單體（6-2）於無水氯化鋁等路易斯酸觸媒的存在下反應而製造。

【0049】 [化 20]



(5-2)

【0050】 [化 21]



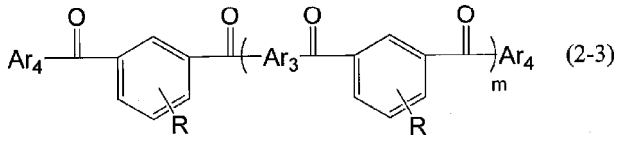
(6-2)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基）

【0051】 所述製造方法亦由於為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，因此可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述單體（3-2）、所述單體（5-2）及所述單體（6-2）溶解於 1,2-二氯苯等溶媒中，於氮氣環境下例如冷卻為-10℃～0℃後，添加無水氯化鋁，若均勻地溶解，則緩緩升溫，於 20℃～40℃下使其反應 1 小時～100 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0052】 本發明的 PAEK 樹脂的製造方法的另一態樣為所述 PAEK 樹脂的製造方法，其中，使所述單體（2-2）與所述單體（3-2）反應而合成下述通式（2-3）所表示的反應產物（2-3），並使所述

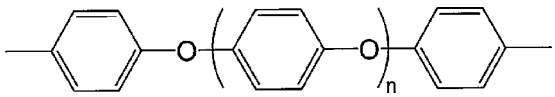
【0053】 [化 22]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

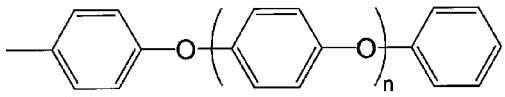
【0054】 [化 23]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0055】 [化 24]



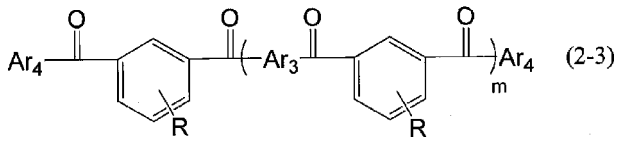
(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0056】 關於所述製造方法，亦為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述有機磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，

反應產物（2-3）與所述單體（1-2）反應。

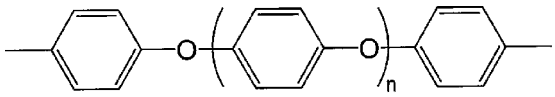
【0053】 [化 22]



(2-3)

（式中，R 為氫原子或碳數 1～4 的烷基。m 為 0 以上的整數值。Ar_3 為下述通式（3-3）所表示的二價有機基（3-3），Ar_4 為下述通式（3-4）所表示的一價有機基（3-4））

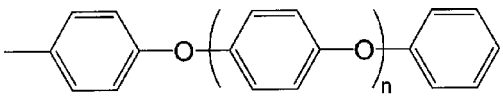
【0054】 [化 23]



(3-3)

（式中，n 為 0 或 1）

【0055】 [化 24]



(3-4)

（式中，n 為 0 或 1）

【0056】 關於所述製造方法，亦為芳香族親電子取代型溶液縮聚反應，可於溫和的聚合條件下進行反應，具體而言，使所述有機

向該混合物中添加所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其反應 0.5 小時～20 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 1 小時～15 小時，藉此可合成反應產物（2-3），向該反應溶液中添加所述單體（1-2）並加以混合，例如於 40℃～80℃下使其反應 1 小時～60 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 5 小時～50 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0057】 所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 5：100～50：100 的範圍，更佳為 8：100～48：100 的範圍，尤佳為 10：100～45：100 的範圍。

【0058】 所述單體（1-2）及所述單體（2-2）的合計添加量、與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 85：100～115：100 的範圍，更佳為 90：100～110：100 的範圍，尤佳為 92：100～108：100 的範圍。

【0059】 反應產物（2-3）中，m 較佳為 0 或 1。反應溶液中的 m 的平均較佳為 0～1，更佳為 0～0.5，尤佳為 0～0.2。m 的平均越接近 0，所獲得的 PAEK 樹脂越成為接近交替共聚物的形態，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0060】 於所述的使所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）一併反應的方法中，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）富有反應性，因此，相較於所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進行，所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應於聚合反應的

磺酸及五氧化二磷於 20℃～100℃下以 1 小時～40 小時混合後，向該混合物中添加所述單體（2-2）及所述單體（3-2）並加以混合，升溫後，例如於 40℃～80℃下使其反應 0.5 小時～20 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 1 小時～15 小時，藉此可合成反應產物（2-3），向該反應溶液中添加所述單體（1-2）並加以混合，例如於 40℃～80℃下使其反應 1 小時～60 小時、更佳為於 50℃～70℃下反應 5 小時～50 小時，藉此可製造所述 PAEK 樹脂。

【0057】 所述單體（2-2）的添加量與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 5：100～50：100 的範圍，更佳為 8：100～48：100 的範圍，尤佳為 10：100～45：100 的範圍。

【0058】 所述單體（1-2）及所述單體（2-2）的合計添加量、與所述單體（3-2）的添加量的比例以莫耳比計，較佳為 85：100～115：100 的範圍，更佳為 90：100～110：100 的範圍，尤佳為 92：100～108：100 的範圍。

【0059】 反應產物（2-3）中，m 較佳為 0 或 1。反應溶液中的 m 的平均較佳為 0～1，更佳為 0～0.5，尤佳為 0～0.2。m 的平均越接近 0，所獲得的 PAEK 樹脂越成為接近交替共聚物的形態，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0060】 於所述的使所述單體（1-2）、所述單體（2-2）及所述單體（3-2）一併反應的方法中，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）富有反應性，因此，相較於所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應，所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進

後期進行反應。因此，所獲得的 PAEK 樹脂成為分離為所述重複單元（1-1）的片段與所述重複單元（2-1）的片段的不均勻結構，其結果，容易自耐熱性比較低的所述重複單元（2-1）進行熱分解，並容易使 PAEK 樹脂整體的耐熱性降低。

【0061】 若所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進行反應，則藉此所得的僅包含所述構成單元（1-1）的聚合物不溶於甲磺酸，因此反應停止。或者，分別生成僅包含所述重複單元（1-1）的聚合物與僅包含所述重複單元（2-1）的聚合物，發生相分離而成為無法進行成形加工的聚合物。

【0062】 代替甲磺酸與五氧化二磷的混合物，所述使用無水氯化鋁的方法有聚合速度過快而難以控制聚合物序列之虞。

【0063】 針對該些，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此所述反應產物（2-3）於甲磺酸中的溶解性比較高，因此，於聚合反應整體上保持在甲磺酸中的溶解性的狀態下，所述單體（1-2）的聚合反應進行。其結果，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上以接近無規共聚物或交替共聚物的形態被導入，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0064】 （包含聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的成形品）

本發明的 PAEK 樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度（Tg），並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），

行，所述單體（2-2）及所述單體（3-2）的聚合反應於聚合反應的後期進行反應。因此，所獲得的 PAEK 樹脂成為分離為所述重複單元（1-1）的片段與所述重複單元（2-1）的片段的不均勻結構，其結果，容易自耐熱性比較低的所述重複單元（2-1）進行熱分解，並容易使 PAEK 樹脂整體的耐熱性降低。

【0061】 若所述單體（1-2）及所述單體（3-2）的聚合反應優先進行反應，則藉此所得的僅包含所述構成單元（1-1）的聚合物不溶於甲磺酸，因此反應停止。或者，分別生成僅包含所述重複單元（1-1）的聚合物與僅包含所述重複單元（2-1）的聚合物，發生相分離而成為無法進行成形加工的聚合物。

【0062】 代替甲磺酸與五氧化二磷的混合物，所述使用無水氯化鋁的方法有聚合速度過快而難以控制聚合物序列之虞。

【0063】 針對該些，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此所述反應產物（2-3）於甲磺酸中的溶解性比較高，因此，於聚合反應整體上保持在甲磺酸中的溶解性的狀態下，所述單體（1-2）的聚合反應進行。其結果，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上以接近無規共聚物或交替共聚物的形態被導入，有聚合物整體的均勻性及熱穩定性變良好的傾向。

【0064】 （包含聚伸芳基醚酮樹脂（PAEK 樹脂）的成形品）

本發明的 PAEK 樹脂的耐熱性優異，具有高的玻璃轉移溫度

具有良好的成形加工性，因此，能夠用作純樹脂（neat resin）、或用作玻璃纖維、碳纖維、氟樹脂等複合物（compound）。而且，藉由將本發明的 PAEK 樹脂成形，可製造桿（rod）、板（board）、膜（film）、絲（filament）等一次加工品、或各種射出·切削加工品、齒輪（gear）、軸承、複合材料（composite）、植入體（implant）、三維（three-dimensional，3D）成形品等二次加工品，該些包含本發明的 PAEK 樹脂的成形品可實現對汽車、航空機、電氣電子、醫療用構件等的利用。

[實施例]

【0065】 以下列舉實施例來進一步對本發明進行詳細敘述，但本發明的範圍並不限定於該些實施例。

【0066】 （玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm））

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描量熱計（Differential Scanning Calorimeter，DSC）裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm）。

【0067】 （5%重量減少溫度（Td5））

使用熱重示差熱分析儀（Thermogravimetric-Differential Thermal Analyzer，TG-DTA）裝置（理學（Rigaku）股份有限公司 TG-8120），於 20 mL/min 的氮氣流下，以 20℃/min 的升溫速度進行測定，測定 5%重量減少溫度（Td5）。

（Tg），並且能夠於保持高結晶性的狀態下控制結晶熔點（Tm），具有良好的成形加工性，因此，能夠用作純樹脂（neat resin）、或用作玻璃纖維、碳纖維、氟樹脂等複合物（compound）。而且，藉由將本發明的 PAEK 樹脂成形，可製造桿（rod）、板（board）、膜（film）、絲（filament）等一次加工品、或各種射出·切削加工品、齒輪（gear）、軸承、複合材料（composite）、植入體（implant）、三維（three-dimensional，3D）成形品等二次加工品，該些包含本發明的 PAEK 樹脂的成形品可實現對汽車、航空機、電氣電子、醫療用構件等的利用。

[實施例]

【0065】 以下列舉實施例來進一步對本發明進行詳細敘述，但本發明的範圍並不限定於該些實施例。

【0066】 （玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm））

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描量熱計（Differential Scanning Calorimeter，DSC）裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出玻璃轉移點（Tg）及結晶熔點（Tm）。

【0067】 （5%重量減少溫度（Td5））

使用熱重示差熱分析儀（Thermogravimetric-Differential Thermal Analyzer，TG-DTA）裝置（理學（Rigaku）股份有限公司 TG-8120），於 20 mL/min 的氮氣流下，以 20℃/min 的升溫速度進

【0068】（結晶度）

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的 DSC 裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下加熱至 400℃，繼而於 5℃/min 的降溫條件下冷卻至 40℃後，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出熔解熱量，並利用下式算出結晶度。

$$\text{結晶度（\%）} = \Delta Hm/\Delta Hc \times 100$$

此處，ΔHm 為聚合物的熔解熱量，ΔHc 為 PEEK 樹脂的完全結晶的熔解熱量即 130 J/g。

【0069】（比濃黏度）

使用坎農芬斯克式（Cannon-Fenske）黏度計於 25℃下測定溶媒、以及使聚合物 0.3 g 溶解於溶媒 100 ml 中而成的聚合物溶液的流出時間，利用下式算出比濃黏度。再者，溶媒使用將氯仿與三氟乙酸以 4：1 的重量比混合而成的溶液。

$$\text{比濃黏度（dl/g）} = (t-t0)/(c \times t0)$$

此處，t0 為溶媒的流出時間，t 為聚合物溶液的流出時間，c 為聚合物溶液中的聚合物濃度（g/dl）。

【0070】（實施例 1）

行測定，測定 5%重量減少溫度（Td5）。

【0068】（結晶度）

使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的 DSC 裝置（皮瑞斯鑽石（Pyris Diamond）），於 50 mL/min 的氮氣流下，於 20℃/min 的升溫條件下加熱至 400℃，繼而於 5℃/min 的降溫條件下冷卻至 40℃後，於 20℃/min 的升溫條件下自 40℃至 400℃進行測定，求出熔解熱量，並利用下式算出結晶度。

$$\text{結晶度（\%）} = \Delta Hm/\Delta Hc \times 100$$

此處，ΔHm 為聚合物的熔解熱量，ΔHc 為 PEEK 樹脂的完全結晶的熔解熱量即 130 J/g。

【0069】（比濃黏度）

使用坎農芬斯克式（Cannon-Fenske）黏度計於 25℃下測定溶媒、以及使聚合物 0.3 g 溶解於溶媒 100 ml 中而成的聚合物溶液的流出時間，利用下式算出比濃黏度。再者，溶媒使用將氯仿與三氟乙酸以 4：1 的重量比混合而成的溶液。

$$\text{比濃黏度（dl/g）} = (t-t0)/(c \times t0)$$

此處，t0 為溶媒的流出時間，t 為聚合物溶液的流出時間，c 為聚合物溶液中的聚合物濃度（g/dl）。

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 2.0 g 與二苯基醚 40.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 57.9 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 1 的 PAEK 樹脂。

【0071】 另外，測定實施例 1 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0072】 （實施例 2）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 4.0 g 與二苯基醚 40.6 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 55.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 2 的 PAEK 樹脂。

【0073】 另外，測定實施例 2 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度

【0070】（實施例 1）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 2.0 g 與二苯基醚 40.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 57.9 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 1 的 PAEK 樹脂。

【0071】另外，測定實施例 1 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0072】（實施例 2）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 4.0 g 與二苯基醚 40.6 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 55.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 2 的 PAEK 樹脂。

（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0074】 （實施例 3）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 8.1 g 與二苯基醚 41.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 50.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 3 的 PAEK 樹脂。

【0075】 另外，測定實施例 3 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0076】 （實施例 4）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，

【0073】 另外，測定實施例 2 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0074】 （實施例 3）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 8.1 g 與二苯基醚 41.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 50.4 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 3 的 PAEK 樹脂。

【0075】 另外，測定實施例 3 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0076】 （實施例 4）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物

可確認獲得了實施例 4 的 PAEK 樹脂。

【0077】 另外，測定實施例 4 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0078】 （實施例 5）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 17.0 g 與二苯基醚 43.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 39.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 5 的 PAEK 樹脂。

【0079】 另外，測定實施例 5 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0080】 （實施例 6）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 21.7 g 與二苯基醚 44.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 33.8 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而

於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 4 的 PAEK 樹脂。

【0077】 另外，測定實施例 4 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0078】 （實施例 5）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 17.0 g 與二苯基醚 43.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 39.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 5 的 PAEK 樹脂。

【0079】 另外，測定實施例 5 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0080】 （實施例 6）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 21.7 g 與二苯基醚 44.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 33.8 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶

將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.8 dl/g，可確認獲得了實施例 6 的 PAEK 樹脂。

【0081】 另外，測定實施例 6 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0082】 （實施例 7）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 10.1 g 與 1,4-二苯氧基苯 53.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 36.7 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.3 dl/g，可確認獲得了實施例 7 的 PAEK 樹脂。

【0083】 另外，測定實施例 7 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0084】 （實施例 8）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-甲基間苯二甲酸 13.3 g 與二苯基醚 42.0 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-

液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.8 dl/g，可確認獲得了實施例 6 的 PAEK 樹脂。

【0081】 另外，測定實施例 6 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0082】 （實施例 7）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 10.1 g 與 1,4-二苯氧基苯 53.2 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 36.7 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.3 dl/g，可確認獲得了實施例 7 的 PAEK 樹脂。

【0083】 另外，測定實施例 7 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-1。

【0084】 （實施例 8）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-甲基間苯二甲酸 13.3 g 與二

氧基雙苯甲酸 44.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 8 的 PAEK 樹脂。

【0085】 另外，測定實施例 8 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0086】 （實施例 9）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-第三丁基間苯二甲酸 16.0 g 與二苯基醚 40.8 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 43.3 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 9 的 PAEK 樹脂。

【0087】 另外，測定實施例 9 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0088】 （實施例 10）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境

苯基醚 42.0 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 44.6 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.1 dl/g，可確認獲得了實施例 8 的 PAEK 樹脂。

【0085】 另外，測定實施例 8 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0086】 （實施例 9）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入 5-第三丁基間苯二甲酸 16.0 g 與二苯基醚 40.8 g，升溫至 60℃後，使其反應 10 小時。然後添加 4,4'-氧基雙苯甲酸 43.3 g，進而使其反應 40 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 9 的 PAEK 樹脂。

【0087】 另外，測定實施例 9 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0088】 （實施例 10）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口

下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 10 的 PAEK 樹脂。

【0089】 另外，測定實施例 10 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0090】 （實施例 11）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4-苯氧基苯甲酸 74.8 g 與二苯基醚 12.7 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。

冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.9 dl/g，可確認獲得了實施例 11 的 PAEK 樹脂。

【0091】 另外，測定實施例 11 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4,4'-氧基雙苯甲酸 45.1 g 與二苯基醚 42.5 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.0 dl/g，可確認獲得了實施例 10 的 PAEK 樹脂。

【0089】 另外，測定實施例 10 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0090】 （實施例 11）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入甲磺酸 818 g 與五氧化二磷 82 g，於氮氣環境下的室溫下攪拌 20 小時。然後放入間苯二甲酸 12.4 g 與 4-苯氧基苯甲酸 74.8 g 與二苯基醚 12.7 g，升溫至 60℃後，使其反應 50 小時。

冷卻至室溫後，將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 0.9 dl/g，可確認獲得了實施例 11 的 PAEK 樹脂。

【0091】 另外，測定實施例 11 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度

【0092】（實施例 12）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入 1,2-二氯苯 864 g、間苯二甲醯氯（isophthaloyl chloride）7.0 g、4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)23.6 g 及二苯基醚 19.4 g，於氮氣環境下冷卻至-5℃。然後，添加無水氯化鋁 86 g 並變得均勻後，花 2 小時升溫至 30℃，使其反應 50 小時。將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 12 的 PAEK 樹脂。

【0093】 另外，測定實施例 12 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0094】（比較例 1）

作為比較例 1 的 PEEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯匹克（VICTREX PEEK）150P，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0095】（比較例 2）

作為比較例 2 的 PEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯（VICTREX）HT，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0096】 關於實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂，如表 1-1 及表

（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0092】（實施例 12）

向具備氮氣導入管、溫度計、回流冷卻器及攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中放入 1,2-二氯苯 864 g、間苯二甲醯氯（isophthaloyl chloride）7.0 g、4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)23.6 g 及二苯基醚 19.4 g，於氮氣環境下冷卻至-5℃。然後，添加無水氯化鋁 86 g 並變得均勻後，花 2 小時升溫至 30℃，使其反應 50 小時。將反應溶液注入至經強烈攪拌的甲醇中，使聚合物析出並進行過濾。進而將聚合物利用甲醇、離子交換水分別清洗 2 次。然後，使聚合物於真空下的 180℃下乾燥 10 小時。測定比濃黏度，結果為 1.2 dl/g，可確認獲得了實施例 12 的 PAEK 樹脂。

【0093】另外，測定實施例 12 的 PAEK 樹脂的玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0094】（比較例 1）

作為比較例 1 的 PEEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯匹克（VICTREX PEEK）150P，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

【0095】（比較例 2）

作為比較例 2 的 PEK 樹脂，準備威格斯（VICTREX）公司製造：威格斯（VICTREX）HT，測定其比濃黏度、玻璃轉移溫度（Tg）、結晶熔點（Tm）及結晶度，將結果示於表 1-2。

1-2 所示般，可調整為 125℃～150℃的玻璃轉移溫度（Tg）、28%～40%的結晶度，為與市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）同等的耐熱性優異的樹脂。另外，實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂能夠於保持如此般優異的耐熱性與高結晶性的狀態下控制為 280℃～339℃的結晶熔點（Tm），所述結晶熔點（Tm）較市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）的結晶熔點（Tm）（343℃及 373℃）低，因此具有良好的成形加工性。

【0097】 尤其是實施例 1～實施例 5、實施例 7～實施例 9 的 PAEK 樹脂如表 1-1 及表 1-2 所示般，可知 5%重量減少溫度（Td5）為 532℃～540℃，與實施例 10～實施例 12 的 PAEK 樹脂的 5%重量減少溫度（Td5）的 508℃～522℃相比，耐熱性優異。關於該結果，認為 PAEK 樹脂的所述重複單元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例是有幫助的，此外，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上被無序地導入，聚合物整體的均勻性及熱穩定性變得良好這一情況是有幫助的。

【0098】 [表 1]

【0096】 關於實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂，如表 1-1 及表 1-2 所示般，可調整為 125℃～150℃的玻璃轉移溫度（Tg）、28%～40%的結晶度，為與市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）同等的耐熱性優異的樹脂。另外，實施例 1～實施例 12 的 PAEK 樹脂能夠於保持如此般優異的耐熱性與高結晶性的狀態下控制為 280℃～339℃的結晶熔點（Tm），所述結晶熔點（Tm）較市售的 PEEK 樹脂（比較例 1）或 PEK 樹脂（比較例 2）的結晶熔點（Tm）（343℃及 373℃）低，因此具有良好的成形加工性。

【0097】 尤其是實施例 1～實施例 5、實施例 7～實施例 9 的 PAEK 樹脂如表 1-1 及表 1-2 所示般，可知 5%重量減少溫度（Td5）為 532℃～540℃，與實施例 10～實施例 12 的 PAEK 樹脂的 5%重量減少溫度（Td5）的 508℃～522℃相比，耐熱性優異。關於該結果，認為 PAEK 樹脂的所述重複單元（1-1）與所述重複單元（2-1）的比例是有幫助的，此外，對單體的放入順序進行分割，自所述單體（2-2）及所述單體（3-2）合成所述反應產物（2-3）後，使所述單體（1-2）與所述反應產物（2-3）反應，藉此，重複單元（1-1）及重複單元（2-1）於聚合物序列上被無序地導入，聚合物整體的均勻性及熱穩定性變得良好這一情況是有幫助的。

【0098】 [表 1]

（表 1-1）

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	95	90	80	70	60	50	70
	重複單元（2-1）	莫耳%	5	10	20	30	40	50	30
		R	H	H	H	H	H	H	H
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0	0	1
製法	單體放入順序		分割	分割	分割	分割	分割	分割	分割
性狀	Tg	℃	150	145	145	144	143	125	141
	Tm	℃	339	335	330	319	310	280	331
	Td5	℃	540	540	535	532	532	500	540
	結晶度	%	40	38	38	38	34	28	40
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	0.8	1.3

（表 1-2）

			實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	比較例1	比較例2
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	70	70	70	70	70	PEEK樹脂	PEK樹脂
	重複單元（2-1）	莫耳%	30	30	30	30	30		
		R	甲基	第三丁基	H	H	H		
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0		
製法	單體放入順序		分割	分割	一併	一併	一併		
性狀	Tg	℃	140	141	143	144	145	143	153
	Tm	℃	315	318	318	318	310	343	373
	Td5	℃	535	535	522	510	508	550	545
	結晶度	%	36	35	38	38	38	38	38
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.0	0.9	1.2	1.2	1.2

【符號說明】

【0099】

無

（表 1-1）

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	95	90	80	70	60	50	70
	重複單元（2-1）	莫耳%	5	10	20	30	40	50	30
		R	H	H	H	H	H	H	H
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0	0	1
製法	單體放入順序		分割	分割	分割	分割	分割	分割	分割
性狀	Tg	℃	150	145	145	144	143	125	141
	Tm	℃	339	335	330	319	310	280	331
	Td5	℃	540	540	535	532	532	500	540
	結晶度	%	40	38	38	38	34	28	40
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	0.8	1.3

（表 1-2）

			實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1	比較例 2
組成	重複單元（1-1）	莫耳%	70	70	70	70	70	PEEK 樹脂	PEK 樹脂
	重複單元（2-1）	莫耳%	30	30	30	30	30		
		R	甲基	第三丁基	H	H	H		
	有機基（3-1）	n	0	0	0	0	0		
製法	單體放入順序		分割	分割	一併	一併	一併		
性狀	Tg	℃	140	141	143	144	145	143	153
	Tm	℃	315	318	318	318	310	343	373
	Td5	℃	535	535	522	510	508	550	545
	結晶度	%	36	35	38	38	38	38	38
	比濃黏度	dl/g	1.1	1.2	1.0	0.9	1.2	1.2	1.2

【符號說明】

【0099】

無