(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7700498号
(P7700498)

(45)発行日　令和7年7月1日(2025.7.1)

(24)登録日　令和7年6月23日(2025.6.23)

(51)国際特許分類
C08G　67/00　(2006.01)

FI
C08G　67/00

請求項の数　5　（全19頁）

(21)出願番号　特願2021-70382(P2021-70382)
(22)出願日　令和3年4月19日(2021.4.19)
(65)公開番号　特開2022-165147(P2022-165147A)
(43)公開日　令和4年10月31日(2022.10.31)
審査請求日　令和6年3月19日(2024.3.19)

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100114775
弁理士　高岡 亮一
(74)代理人　100121511
弁理士　小田 直
(74)代理人　100193725
弁理士　小森 幸子
(74)代理人　100163038
弁理士　山下 武志
(74)代理人　100207240
弁理士　樋口 喜弘
(72)発明者　岩楯 展行
千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株
最終頁に続く

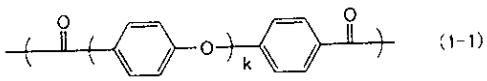
(54)【発明の名称】　ポリアリーレンエーテルケトン樹脂及びその製造方法、並びに成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（１－１）、（２－１）及び（３－１）で表される繰り返し単位を有するポリアリーレンエーテルケトン樹脂。

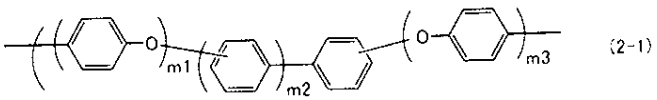
【化１】



(1-1)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）

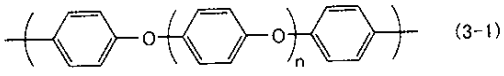
【化２】



(2-1)

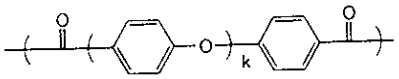
（式中、ｍ１、ｍ２及びｍ３は１～２のいずれかの整数である。ただし、フェノキシ基の結合位置は、ビフェニル又はターフェニルにおける各フェニル基のオルト位である。）

【化３】



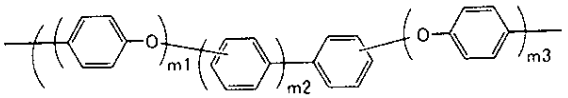
(3-1)

（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）
【請求項２】
前記繰り返し単位（２－１）のモル量と、前記繰り返し単位（３－１）のモル量との割合が、モル比で、６５：３５～３：９７の範囲である、請求項１に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂。
【請求項３】
下記一般式（１－１）、（２－１）及び（３－１）で表される繰り返し単位を有するポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法であって、
【化４】



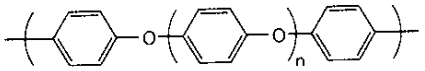
(1-1)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）
【化５】



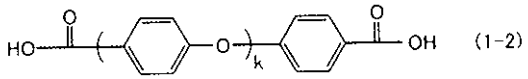
(2-1)

（式中、ｍ１、ｍ２及びｍ３は１～２のいずれかの整数である。）
【化６】



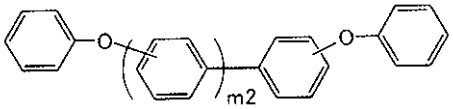
(3-1)

（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）
下記一般式（１－２）で表されるモノマー（１－２）と、下記一般式（２－２）で表されるモノマー（２－２）と、下記一般式（３－２）で表されるモノマー（３－２）とを、有機スルホン酸及び五酸化二リンの存在下で反応させる、ポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。
【化７】



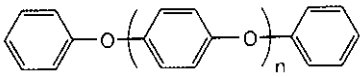
(1-2)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）
【化８】



(2-2)

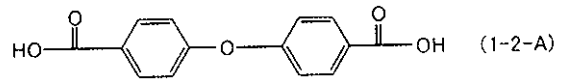
（式中、ｍ２は１～２のいずれかの整数である。）
【化９】



(3-2)

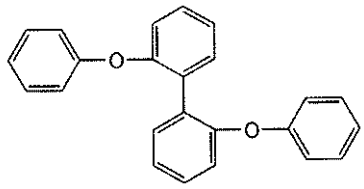
（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）
【請求項４】
前記モノマー（１－２）が下記モノマー（１－２－Ａ）であり、前記モノマー（２－２）が下記モノマー（２－２－Ａ）であり、前記モノマー（３－２）が下記モノマー（３－２－Ａ）である、請求項３に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。

【化１０】



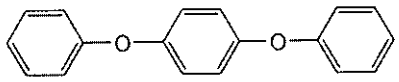
(1-2-A)

【化１１】



(2-2-A)

【化１２】



(3-2-A)

【請求項５】
請求項１または２に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂を含む成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリアリーレンエーテルケトン樹脂及びその製造方法、並びに成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリアリーレンエーテルケトン樹脂（以下「ＰＡＥＫ樹脂」と略すことがある。）は、耐熱性、耐薬品性、強靭性等に優れ、高温で連続使用可能な結晶性スーパーエンプラとして、電気電子部品、自動車部品、医療用部品、繊維、フィルム用途等に幅広く利用されている。
【０００３】
従来、ＰＡＥＫ樹脂としては、４，４’－ジフルオロベンゾフェノンとハイドロキノンの２つのモノマーを、ジフェニルスルホン中で炭酸カリウムを用いた芳香族求核置換型溶液重縮合反応（例えば、特許文献１参照）により製造される、１つの繰り返し単位中に２つのエーテル基と１つのケトン基を持つポリエーテルエーテルケトン樹脂（以下「ＰＥＥＫ樹脂」と略すことがある。）がよく知られている。
また、ハイドロキノンの代わりに、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンを使用することで製造される、１つの繰り返し単位中にエーテル基、ケトン基を１つずつ持つポリエーテルケトン樹脂（以下「ＰＥＫ樹脂」と略すことがある。）や、１つの繰り返し単位中に１つのエーテル基、２つのケトン基を有するポリエーテルケトンケトン樹脂（以下「ＰＥＫＫ樹脂」と略すことがある。）もある。
【０００４】
しかしながら、これらのＰＡＥＫ樹脂の製造に用いられている芳香族求核置換型溶液重縮合反応は、モノマーに高価な４，４’－ジフルオロベンゾフェノンを使用するため原料費が高く、かつ、反応温度が３００℃以上で製造工程費も高いという欠点があり、樹脂の価格が高くなる傾向にある。また、無機塩基が副生し環境への負担が大きい。
【０００５】
そこで、モノマーに４，４’－ジフルオロベンゾフェノンを用いることなく、かつ、温和な重合条件で、ＰＡＥＫ樹脂を製造する芳香族求電子置換型溶液重縮合反応が知られている。
芳香族求電子置換型溶液重縮合反応を用いた例として、４－フェノキシ安息香酸クロリ

ドをフッ化水素－三フッ化ホウ素の存在下で反応させる方法によるＰＥＫ樹脂（例えば、特許文献２参照）、テレフタル酸クロリドとジフェニルエーテルをルイス酸の存在下で反応させる方法によるＰＥＫＫ樹脂（例えば、特許文献３参照）、４－フェノキシ安息香酸をメタンスルホン酸と五酸化二リンの混合物存在下で反応させる方法によるＰＥＫ樹脂（例えば、特許文献４参照）等がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】米国特許第４３２０２２４号明細書

【文献】米国特許第３９５３４００号明細書

【文献】米国特許第３０６５２０５号明細書

【文献】特開昭６１－２４７７３１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

上述した従来のＰＥＥＫ樹脂、ＰＥＫ樹脂、ＰＥＫＫ樹脂等のＰＡＥＫ樹脂は、部分結晶性のポリマーであり、そのガラス転移温度は１４０℃以上と高く、耐熱性に優れるものの、結晶融点も３４０℃より高く、成形加工に高い温度や圧力を要して、成形加工性が悪いという欠点がある。

【０００８】

そこで、本発明は、耐熱性に優れた高いガラス転移温度を有するとともに、成形加工性に優れた低結晶融点のポリアリーレンエーテルケトン樹脂を提供することを目的とする。また、本発明は、このポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造に好適な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

ＰＡＥＫ樹脂などのスーパーエンプラは、高い耐熱性を実現するため、できるだけ不純物のない均一構造のポリマーが望ましいものとされていた。したがって、従来、ＰＡＥＫ樹脂としては単一の繰り返し単位を有するポリマーの開発が中心であった。しかし単一の繰り返し単位構造では結晶融点などの熱物性の調整が難しく、成形加工性の改良が困難であった。

【００１０】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、剛直かつ靭性成分である下記繰り返し単位（１－１）及び下記繰り返し単位（３－１）と、柔軟成分である下記繰り返し単位（２－１）とを共重合させたＰＡＥＫ樹脂は、結晶融点を低下させることが可能で、良好な成形加工性を発現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

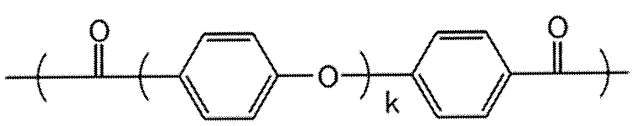
【００１１】

すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

[１]下記一般式（１－１）、（２－１）及び（３－１）で表される繰り返し単位を有するポリアリーレンエーテルケトン樹脂。

【００１２】

【化１】

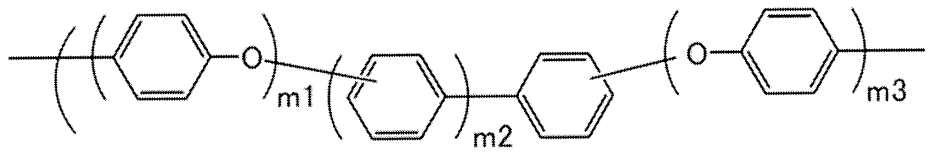


(1-1)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）

【００１３】

【化２】

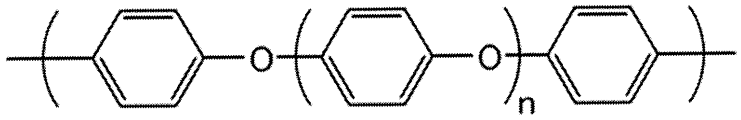


(2-1)

（式中、ｍ１、ｍ２及びｍ３は１～２のいずれかの整数である。）

【００１４】

【化３】



(3-1)

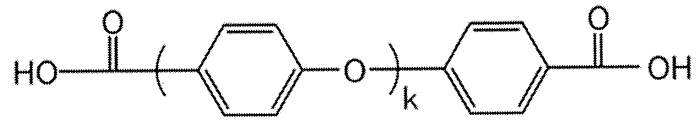
（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）

［２］前記繰り返し単位（２－１）のモル量と、前記繰り返し単位（３－１）のモル量との割合が、モル比で、６５：３５～３：９７の範囲である、［１］に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂。

［３］下記一般式（１－２）で表されるモノマー（１－２）と、下記一般式（２－２）で表されるモノマー（２－２）と、下記一般式（３－２）で表されるモノマー（３－２）とを、有機スルホン酸及び五酸化二リンの存在下で反応させる、［１］または［２］に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。

【００１５】

【化４】

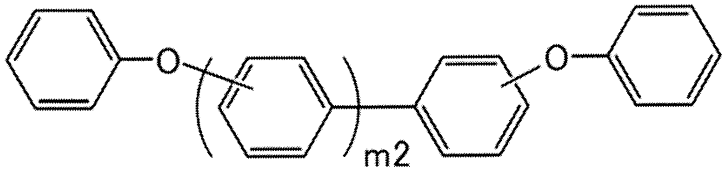


(1-2)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）

【００１６】

【化５】

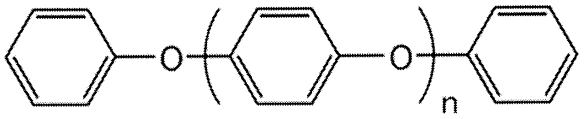


(2-2)

（式中、ｍ２は１～２のいずれかの整数である。）

【００１７】

【化６】

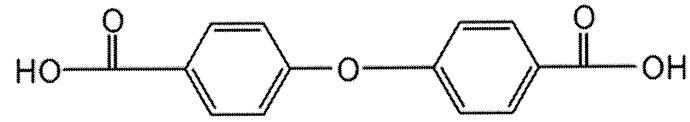


(3-2)

（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）

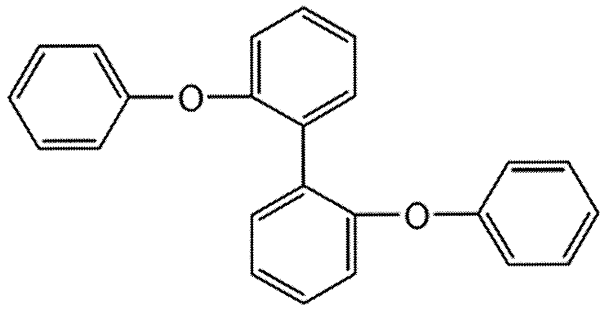
［４］前記モノマー（１－２）が下記モノマー（１－２－Ａ）であり、前記モノマー（２－２）が下記モノマー（２－２－Ａ）であり、前記モノマー（３－２）が下記モノマー（

３－２－Ａ）である、請求項３に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。
【００１８】
【化７】



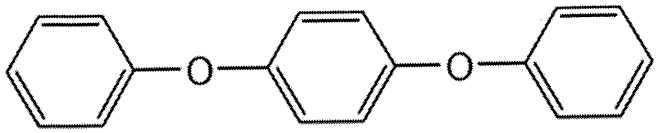
(1-2-A)

【００１９】
【化８】



(2-2-A)

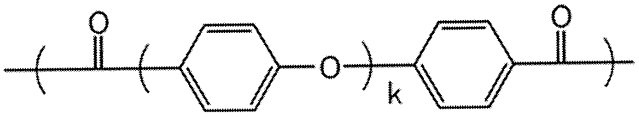
【００２０】
【化９】



(3-2-A)

［５］［１］または［２］に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂を含む成形体。
【発明の効果】
【００２１】
本発明は、耐熱性に優れた高いガラス転移温度を有するとともに、成形加工性に優れた低結晶融点のポリアリーレンエーテルケトン樹脂を提供することができる。また、本発明は、このポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造に好適な製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
以下、本発明のＰＡＥＫ樹脂、及び該ＰＡＥＫ樹脂の製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。
【００２３】
（ポリアリーレンエーテルケトン樹脂（ＰＡＥＫ樹脂））
本発明のＰＡＥＫ樹脂は、下記一般式（１－１）、（２－１）及び（３－１）で表される繰り返し単位を有する。
【００２４】

【化１０】

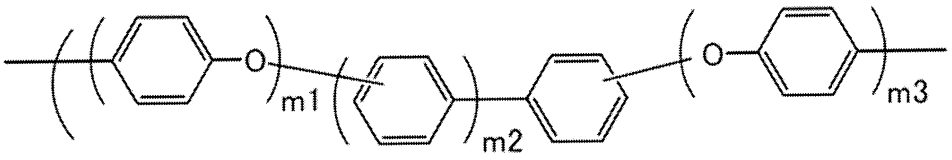


(1-1)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）

【００２５】

【化１１】

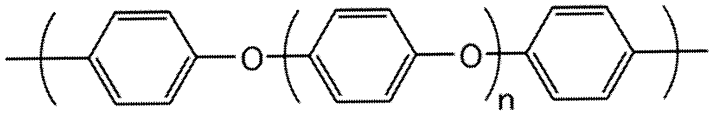


(2-1)

（式中、ｍ１、ｍ２及びｍ３は１～２のいずれかの整数である。）

【００２６】

【化１２】



(3-1)

（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）

【００２７】

本発明のＰＡＥＫ樹脂は、剛直かつ靭性成分である、繰り返し単位（１－１）及び（３－１）と、柔軟成分である、繰り返し単位（２－１）を有するので、繰り返し単位（３－１）と繰り返し単位（２－１）との割合を調整することにより、結晶融点を制御することができる。本発明のＰＡＥＫ樹脂は、結晶融点を低くすることができる。

本発明のＰＡＥＫ樹脂は、下記実施例の結果からも示されているように、ガラス転移点（Ｔｇ）が１４０℃以上という高いＴｇを示しつつ、結晶融点（Ｔｍ）が３４０℃以下という低いＴｍを示すことができる。

【００２８】

本発明のＰＡＥＫ樹脂における繰り返し単位（２－１）は、ＰＡＥＫ樹脂の分子鎖に適度な屈曲構造を与える役割を有しており、生成する高分子の会合性の低下をもたらすと考えられる。エーテル結合を含んだ繰り返し単位（２－１）を特定の割合で含有させることによって、生成する高分子は溶解性を保持したまま溶液中に留まり、析出による分子成長の停止が阻止されると考えられる。その結果、本発明のＰＡＥＫ樹脂は、高い分子量を示し、良好な成形加工性を示す。

また繰り返し単位（２－１）は、上述したようにＰＡＥＫ樹脂の分子鎖に屈曲構造を与える役割を有しており、ＰＡＥＫ樹脂の結晶融点を低くすることに有効に働いていると考えられる。

さらにまた、繰り返し単位（２－１）は、ビフェニル（もしくはターフェニル）構造を有しており、これが高いＴｇを示しつつ、良好な機械特性を示すことに有効に寄与していると考えられる。尚、繰り返し単位（２－１）は、ビフェニル（もしくはターフェニル）骨格を有しているが、当該ビフェニル骨格はエーテル結合を介して官能基と結合している。ここで、繰り返し単位（２－１）としてビフェニル骨格にジカルボキシル基が置換されたジフェン酸（２，２’－ビフェニルジカルボン酸）等を用いた場合、ビフェニル骨格と反応点であるカルボン酸が共役系を形成するためにカルボン酸の反応性が低下し、ジフェン酸の添加量を増加した場合に分子量が低下してしまうという課題があった。一方、本発明

のＰＡＥＫ樹脂に係る繰り返し単位（２－１）は、エーテル結合により共役系が切断されるため、ジフェン酸等と異なり反応性の低下が生じないと考えられる。このため、本発明のＰＡＥＫ樹脂に係る繰り返し単位（２－１）は、ＰＡＥＫ樹脂の分子量を低下させることなく、分子量の大きなＰＡＥＫ樹脂の形成に有効に寄与していると考えられる。

【００２９】

本発明のＰＡＥＫ樹脂において、繰り返し単位（２－１）のモル量と、繰り返し単位（３－１）のモル量との割合が、モル比で、６５：３５～３：９７の範囲であるであることが好ましく、６３：３７～７：９３の範囲であることがより好ましく、６０：４０～１０：９０の範囲であることがさらに好ましく、５５：４５～２０：８０の範囲であることがさらに好ましい。

この割合の範囲で、繰り返し単位（３－１）のモル量に対する、繰り返し単位（２－１）のモル量の比の値を大きくすることで、結晶融点（Ｔｍ）を比較的低くすることができて、成形加工性に優れたＰＡＥＫ樹脂とすることができる。また、この割合の範囲で、繰り返し単位（２－１）のモル量に対する、繰り返し単位（３－１）のモル量の比の値を大きくすることで、ガラス転移温度（Ｔｇ）を高く調整することができ、結晶化度及び結晶融点（Ｔｍ）を高くすることができて、耐熱性に優れたＰＡＥＫ樹脂とすることができる。

上記割合を調整することで、本発明のＰＡＥＫ樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）を１４０℃以上、より好ましくは１４５℃以上に調整することができる。より具体的には、１４０～１６０℃、好ましくは１４５～１５５℃に調整することができる。

また、本発明のＰＡＥＫ樹脂の結晶融点（Ｔｍ）を３５０℃以下、より好ましくは３４０℃以下に調整することができる。より具体的には、２５０～３５０℃、好ましくは２６０～３４０℃に調整することができる。

繰り返し単位（１－１）及び（３－１）と繰り返し単位（２－１）との割合を最適化することで、耐熱性、及び成形加工性に優れるＰＡＥＫ樹脂とすることができる。

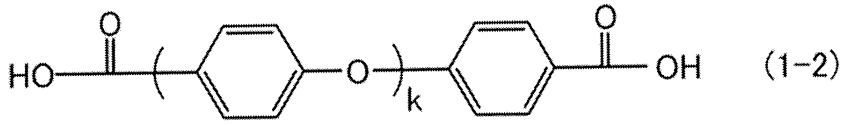
【００３０】

（ポリアリーレンエーテルケトン樹脂（ＰＡＥＫ樹脂）の製造方法）

本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造方法の一の態様は、下記一般式（１－２）で表されるモノマー（１－２）と、下記一般式（２－２）で表されるモノマー（２－２）と、下記一般式（３－２）で表されるモノマー（３－２）とを、有機スルホン酸及び五酸化二リンの存在下で反応させる、ＰＡＥＫ樹脂の製造方法である。

【００３１】

【化１３】

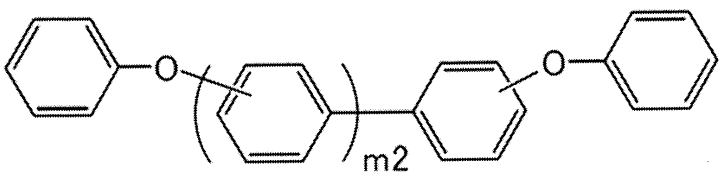


(1-2)

（式中、ｋは１～３のいずれかの整数である。）

【００３２】

【化１４】

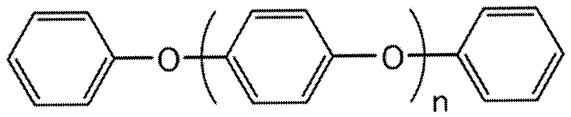


(2-2)

（式中、ｍ２は１～２のいずれかの整数である。）

【００３３】

【化１５】



(3-2)

（式中、ｎは０～２のいずれかの整数である。）

【００３４】

上記モノマー（１－２）としては、４、４’－オキシビス安息香酸（ｋ＝１）、１，４－ビス（４－カルボキシフェノキシ）ベンゼン（ｋ＝２）、４，４’－ビス（ｐ－カルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル（ｋ＝３）が挙げられる。

【００３５】

上記モノマー（２－２）としては、フェノキシ基がビフェニル又はターフェニルにおける各フェニル基の任意の位置にそれぞれ置換可能な、ジフェノキシビフェニルまたはジフェノキシターフェニルである。フェノキシ基の結合位置としては、ビフェニル又はターフェニルにおける各フェニル基のオルト位、メタ位、パラ位いずれでも良い。より具体的には、前記モノマー（２－２）としては、例えば、２，２’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、２，３’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、２，４’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、３，３’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、３，４’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、４，４’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル、２，２''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル、２，３''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル、２，４''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル、３，３''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル、３，４''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル、４，４''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル等が挙げられる。これらの中でも、２，２’－ジフェノキシ－１，１’－ビフェニル（ｍ２＝１）、２，２''－ジフェノキシ－１，１’：４’，１''－ターフェニル（ｍ２＝２）が好ましい。

【００３６】

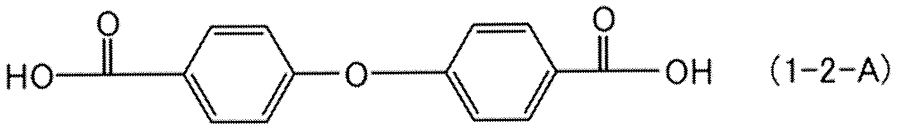
上記モノマー（３－２）としては、ジフェニルエーテル（ｎ＝０）、１、４’－ジフェノキシベンゼン（ｎ＝１）、４，４’－オキシビス（フェノキシベンゼン）（ｎ＝２）が挙げられる。

【００３７】

本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造方法の好ましい実施態様としては、上記モノマー（１－２）が、ｋ＝１の場合の下記モノマー（１－２－Ａ）であり、上記モノマー（２－２）が、ｍ２＝１の場合の下記モノマー（２－２－Ａ）であり、上記モノマー（３－２）が、ｎ＝１の場合の下記モノマー（３－２－Ａ）である、ＰＡＥＫ樹脂の製造方法が挙げられる。

【００３８】

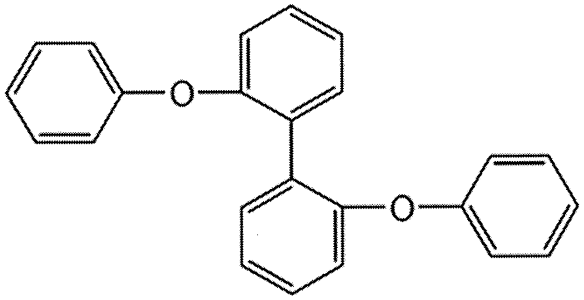
【化１６】



(1-2-A)

【００３９】

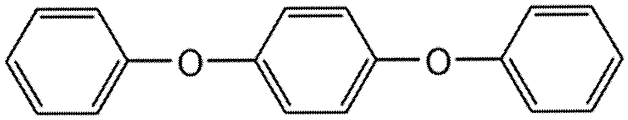
【化１７】



(2-2-A)

【００４０】

【化１８】



(3-2-A)

【００４１】

本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造方法は、芳香族求電子置換型溶液重縮合反応であるので、温和な重合条件で反応させることができ、例えば、有機スルホン酸及び五酸化二リンを２０～１００℃で１～４０時間で混合してから、この混合液に、上記モノマー（１－２）、上記モノマー（２－２）及び上記モノマー（３－２）を添加し、混合し、昇温させてから、例えば、４０～１００℃で１～１００時間、一括して反応させることで、ＰＡＥＫ樹脂を製造することができる。

【００４２】

本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造方法は、下記実施例でも示す通り、重合工程が１００℃以下という温和な条件で実施可能である。また副生成物が環境への負担のない水のみである。本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造方法は、反応モノマーや溶媒にフッ素を含有しない。例えば、反応工程において、トリフルオロメタンスルホン酸を使用しなくてはいけないとすると、廃棄処理において、フッ素イオンを含むガスが発生し、環境負荷が大きい。しかし、例えば、反応工程において、メタンスルホン酸を使用する限りにおいては、かような環境負荷の問題は発生しない。

【００４３】

有機スルホン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられる。中でも、脂肪族スルホン酸が好ましい。より具体的には、有機スルホン酸として、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（トシル酸）等が挙げられる。

【００４４】

有機スルホン酸の添加量と、五酸化二リンの添加量との割合は、質量比で、１００：３５～１００：１の範囲であることが好ましく、１００：３０～１００：５の範囲であることがより好ましく、１００：２５～１００：５の範囲であることがさらに好ましい。

【００４５】

上記モノマー（１－２）、上記モノマー（２－２）及び上記モノマー（３－２）の合計の添加量と、有機スルホン酸及び五酸化二リンの合計の添加量との割合は、質量比で、１：１００～４０：１００の範囲であることが好ましく、２：１００～３０：１００の範囲であることがより好ましく、５：１００～２５：１００の範囲であることがさらに好ましい。

本発明のＰＡＥＫ樹脂の製造において、有機スルホン酸（例えば、特にメタンスルホン酸）及び五酸化二リンを用いることにより、良好な特性を示すＰＡＥＫ樹脂を製造することができる。例えば、有機スルホン酸と五酸化二リンを用いる代わりに、無水塩化アルミ

ニウムを用いてＰＡＥＫ樹脂を製造しようとすると、重合速度が速すぎて、ポリマーシーケンスの制御が困難になる。

【００４６】

上記反応工程における上記モノマー（２－２）の添加量と、上記モノマー（３－２）の添加量との割合は、モル比で、６５：３５～３：９７の範囲であることが好ましく、６３：３７～７：９３の範囲であることがより好ましく、６０：４０～１０：９０の範囲であることが特に好ましく、５５：４５～２０：８０の範囲であることがさらに好ましい。また、本発明では、上記反応工程後に、ポリマー末端のカルボキシル基を減らす目的で、末端カルボキシル基と（３－２）を反応させる末端封止工程をさらに設けることもできる。上記反応工程で添加した（３－２）とは別に末端封止工程で添加する（３－２）の添加量の割合は、上記反応工程で添加した（１－２）、（２－２）、（３－２）の合計量に対してモル比で３０：１００～０．１：１００の範囲であることが好ましく、２０：１００～０．５：１００の範囲であることがより好ましく、１５：１００～１：１００であることがさらに好ましい。さらに（３－２）の代わりに（２－２）を使用することも可能である。（２－２）の添加量の割合は、上記反応工程で添加した（１－２）、（２－２）、（３－２）の合計量に対してモル比で３０：１００～０．１：１００の範囲であることが好ましく、２０：１００～０．５：１００の範囲であることがより好ましく、１５：１００～１：１００であることがさらに好ましい。

【００４７】

上記モノマー（２－２）の添加量と、上記モノマー（３－２）の合計の添加量と、上記モノマー（１－２）の添加量の割合は、モル比で、（２－２）＋（３－２）：（１－１）＝８５：１００～１１５：１００の範囲であることが好ましく、９０：１００～１１０：１００の範囲であることが好ましく、９２：１００～１０８：１００の範囲であることが好ましく、引張強度の観点から９８：１００～１０５：１００の範囲であることが特に好ましい。

【００４８】

＜ポリアリーレンエーテルケトン樹脂（ＰＡＥＫ樹脂）を含有する樹脂組成物＞

本発明に係るＰＡＥＫ樹脂は、他の配合物と合わせて樹脂組成物を作製することができる。

他の配合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、無機フィラー、有機フィラー等が挙げられる。

フィラーの形状としては、特に限定はなく、例えば、粒子状、板状、繊維状等のフィラーが挙げられる。

ＰＡＥＫ樹脂を含有する樹脂組成物は、フィラーとしては繊維状フィラーを含有することがより好ましい。繊維状フィラーの中でも、カーボン繊維とガラス繊維は、産業上利用範囲が広いため、好ましい。

【００４９】

＜ポリアリーレンエーテルケトン樹脂（ＰＡＥＫ樹脂）を含む成形体＞

本発明に係るＰＡＥＫ樹脂は、耐熱性に優れ高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するとともに、低融点化が可能で、良好な成形加工性及び優れた耐衝撃性を有する。そのため、ニートレジンとしての使用や、ガラス繊維、炭素繊維、フッ素樹脂等のコンパウンドとしての使用が可能である。そして、本発明に係るＰＡＥＫ樹脂を成形することで、ロッド、ボード、フィルム、フィラメント等の一次加工品や、各種射出加工品、各種切削加工品、ギア、軸受、コンポジット、インプラント、３Ｄ成形品等の二次加工品を製造することができ、これらの本発明に係るＰＡＥＫ樹脂を成形してなる成形品は、自動車、航空機、電気電子、医療用部材等の利用が可能である。

【実施例】

【００５０】

（ガラス転移点（Ｔｇ）及び結晶融点（Ｔｍ））

パーキンエルマー製ＤＳＣ装置（Ｐｙｒｉｓ　Ｄｉａｍｏｎｄ）を用いて、５０ｍＬ／

ｍｉｎの窒素流下、２０℃／ｍｉｎの昇温条件で４０～４００℃まで測定を行い、ガラス転移点（Ｔｇ）及び結晶融点（Ｔｍ）を求めた。

【００５１】

（５％重量減少温度（Ｔｄ５（℃））

ＴＧ－ＤＴＡ装置（株式会社リガク　ＴＧ－８１２０）を用いて、２０ｍＬ／ｍｉｎの窒素流下、２０℃／ｍｉｎの昇温速度で測定を行い、５％重量減少温度を測定した。

【００５２】

（還元粘度（ＰＡＥＫ樹脂の分子量相当）ｄＬ／ｇ）

キャノンフェンスケ粘度計（柴田科学株式会社製）を用いて、２５℃において、溶媒、及び、溶媒１００ｍＬ中にポリマー０．３ｇを溶解したポリマー溶液の流出時間を測定し、次式で還元粘度を算出した。なお溶媒には、クロロホルムとトリフルオロ酢酸を４：１の質量比で混合した溶液を用いた。

還元粘度（ｄＬ／ｇ）＝（ｔ－ｔ０）／（ｃ×ｔ０）

ここで、ｔ０は溶媒の流出時間、ｔはポリマー溶液の流出時間、ｃはポリマー溶液中のポリマー濃度（ｇ／ｄＬ）を示す。

【００５３】

（引張強度）

エー・アンド・デイ社製テンシロン万能材料試験機ＲＴＧ－１３１０を用いて引張強度を測定した。

【００５４】

（実施例１）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル１１．６８ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン６．０３ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００５５】

（実施例２）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル１１．９７ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン６．０３ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００５６】

（実施例３）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、８０℃に昇温し、４時間撹拌した。その後８０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル１１．９５ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン６．３５ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹

拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
【００５７】
（実施例４）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル９．７３ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン７．５４ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
【００５８】
（実施例５）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル９．７３ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン７．５４ｇとを仕込み、４８時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
【００５９】
（実施例６）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後８０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル９．７３ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン７．５４ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
【００６０】
（実施例７）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル９．７３ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン７．５４ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄し

た。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００６１】

（実施例８）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後、８０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル９．９２ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン７．６９ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た

【００６２】

（実施例９）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル７．７８ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン９．０５ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００６３】

（実施例１０）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル７．７８ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン９．２３ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００６４】

（実施例１１）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル３．８９ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン１２．０７ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。

更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

【００６５】
（実施例１２）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸１３６．４１ｇと五酸化二リン３２．７４ｇを仕込み、１００℃に昇温し、４時間撹拌した。その後６０℃まで冷却後、４，４’－オキシビス安息香酸１４．８５ｇ、２，２’－ジフェノキシ－ビフェニル１．９５ｇと１，４－ジフェノキシベンゼン１３．５８ｇとを仕込み、２４時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。
更に析出したポリマーをメタノールで２回洗浄した。次に、イオン交換水で２回洗浄した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で４時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
【００６６】
実施例１～１２に係るＰＡＥＫ樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）、結晶融点（Ｔｍ）、５％重量減少温度（Ｔｄ５（℃））、還元粘度（ｄＬ／ｇ）、引張強度を測定し、結果を表１－１～１－３に示した。
【００６７】
（比較例１）
窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び撹拌装置を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸８１８ｇと五酸化二リン８２ｇを仕込み、窒素雰囲気下の室温で２０時間撹拌した。その後、２，２’－ビフェニルジカルボン酸３４．７ｇとジフェニルエーテル４０．６ｇ（３－２）とを仕込み、６０℃まで昇温後、同温度で１０時間反応させた。その後、４，４’－オキシビス安息香酸２４．７ｇ（１－２）を添加し、同温度で４０時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強撹拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させた。そして、析出したポリマーを濾過した。その後、固液分離し、濾過した洗浄ケーキを真空下の１８０℃で１０時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。
比較例１に係るＰＡＥＫ樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）、結晶融点（Ｔｍ）、５％重量減少温度（Ｔｄ５（℃））、還元粘度（ｄＬ／ｇ）、引張強度を測定し、結果を表２－１に示した。
【００６８】
（比較例２）
比較例２に係るＰＥＥＫ樹脂として、ビクトレックス社製：ＶＩＣＴＲＥＸ　ＰＥＥＫ１５０Ｐを準備し、そのガラス転移温度（Ｔｇ）、結晶融点（Ｔｍ）、５％重量減少温度（Ｔｄ５（℃））、還元粘度（ｄＬ／ｇ）、引張強度を測定し、結果を表２－１に示した。
【００６９】
（比較例３）
比較例３に係るＰＥＫ樹脂として、ビクトレックス社製：ＶＩＣＴＲＥＸ　ＨＴを準備し、そのガラス転移温度（Ｔｇ）、結晶融点（Ｔｍ）、５％重量減少温度（Ｔｄ５（℃）、還元粘度（ｄＬ／ｇ）、引張強度を測定し、結果を表２－１に示した。
【００７０】

【表１－１】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
組成	（1－2）	モル%	0.5	0.5	0.5	0.5
	（2－2）	モル%	0.3	0.3	0.3	0.25
	（3－2）	モル%	0.2	0.2	0.2	0.25
	（2－2）+（3－2）:（1－2）	比率	100:100	103:100	104:100	100:100
製法	温度	℃	60	60	80	60
	反応時間	hr	24	24	24	24
性状	Tg	℃	140	141	140	144
	Tm	℃	304	305	303	316
	Td5	℃	544	545	543	545
	還元粘度	dL/ g	1.2	1.2	1.2	1.2
	引張強度	MPa	93	97	95	94

【００７１】

【表１－２】

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
組成	（1－2）	モル%	0.5	0.5	0.5	0.5
	（2－2）	モル%	0.25	0.25	0.25	0.25
	（3－2）	モル%	0.25	0.25	0.25	0.25
	（2－2）+（3－2）:（1－2）	比率	100:100	100:100	100:100	102:100
製法	温度	℃	60	80	100	80
	反応時間	hr	48	24	24	24
性状	Tg	℃	143	144	143	144
	Tm	℃	314	315	313	314
	Td5	℃	543	546	542	544
	還元粘度	dL/ g	1.2	1.2	1.1	1.2
	引張強度	MPa	93	93	90	96

【００７２】

【表１－３】

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成	（1－2）	モル%	0.5	0.5	0.5	0.5
	（2－2）	モル%	0.2	0.2	0.1	0.05
	（3－2）	モル%	0.3	0.3	0.4	0.45
	（2－2）+（3－2）:（1－2）	比率	100:100	101:100	100:100	100:100
製法	温度	℃	60	60	60	60
	反応時間	hr	24	24	24	24
性状	Tg	℃	146	147	146	149
	Tm	℃	324	323	332	339
	Td5	℃	546	545	547	546
	還元粘度	dL/ g	1.2	1.2	1.3	1.3
	引張強度	MPa	93	97	97	102

【００７３】

【表２－１】

			比較例1	比較例2	比較例3
組成	（1－2）	モル%	0.2	PEEK樹脂	PEK樹脂
	2, 2'-ビフェニルジカルボン酸	モル%	0.3		
	（3－2）	モル%	0.5		
性状	Tg	℃	120	143	153
	Tm	℃	270	343	373
	Td5	℃	510	550	545
	還元粘度	dL/ g	0.9	1.2	1.2
	引張強度	MPa	55	99	120

【００７４】

表１－１～表１－３に示されるように、実施例のＰＡＥＫ樹脂は、ガラス転移温度（Ｔｇ）を１４０℃以上に調整することができ、市販のＰＥＥＫ樹脂（比較例２）やＰＥＫ樹脂（比較例３）と同等、あるいはそれ以上の耐熱性に優れた樹脂であることがわかる。また、実施例のＰＡＥＫ樹脂は、このように優れた耐熱性を保持したまま、３４０℃以下の結晶融点（Ｔｍ）に制御することが可能であり、この結晶融点（Ｔｍ）は市販のＰＥＥＫ樹脂（比較例２）やＰＥＫ樹脂（比較例３）の結晶融点（Ｔｍ）よりも低いので、良好な

成形加工性を有することがわかる。また、実施例のＰＡＥＫ樹脂は、ＰＥＥＫ樹脂（比較例２）、ＰＥＫ樹脂（比較例３）と同程度の還元粘度を示し、主鎖に屈曲構造を含有しているにも関わらず優れた引張強度を示した。

一方、繰り返し単位（２－１）の代わりにジフェン酸（２，２’－ビフェニルジカルボン酸）を用いた比較例１のＰＡＥＫ樹脂は、実施例のＰＡＥＫ樹脂と比較して、ガラス転移点、Ｔｄ５及び還元粘度が低く、耐熱性に劣るものであった。

フロントページの続き

式会社 総合研究所内
(72)発明者 桝本 雅也
千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内
審査官 久保田 葵

(56)参考文献 特表２０１４－５３２１０９（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－１００７８７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１９／１４２９４２（WO，Ａ１）
特開平０１－０３８４３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ６７／００