

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年1月28日(28.01.2021)



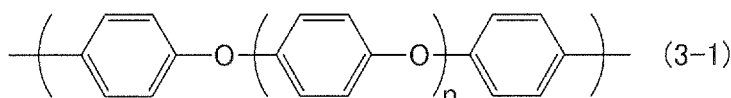
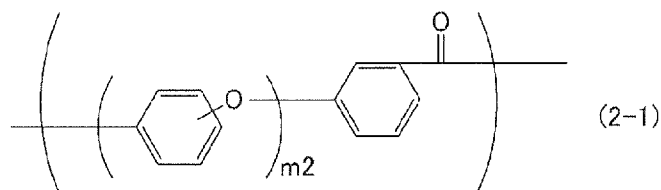
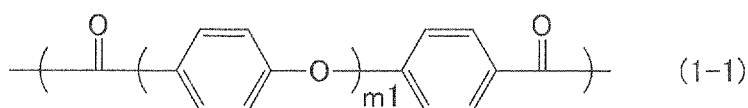
(10) 国際公開番号

WO 2021/014800 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 67/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022462
- (22) 国際出願日: 2020年6月8日(08.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2019-136053 2019年7月24日(24.07.2019) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩 楯 展 行 (IWADATE Noriyuki);  
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地  
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).  
矢木 直人 (YAGI Naoto); 〒2858668 千葉県
- 佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡 I P 特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYARYLENE ETHER KETONE RESIN, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND MOLDED BODY

(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) Abstract: Provided is polyarylene ether ketone resin, having repeating units represented by general formulae (1-1), (2-1) and (3-1). (In formula (1-1), m1 is any integer of 1-3.) (In formula (2-1), m2 is any integer of 1-3.) (In formula (3-1), m1 is any integer of 0-2.)

(57) 要約: 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である。(式(1-1)中、m1は1~3のいずれかの整数である。) (式(2-1)中、m2は1~3のいずれかの整数である。) (式(3-1)中、nは0~2のいずれかの整数である。)

[続葉有]

WO 2021/014800 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ポリアリレーンエーテルケトン樹脂及びその製造方法、並びに成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリレー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] ポリアリレー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、強靱性等に優れ、高温で連続使用可能な結晶性スーパーエンブラとして、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。

[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、PEEK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PEEK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PEEK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ニリンの混合物存在下で反応させる方法によるPEEK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] 特許文献1：米国特許第4320224号明細書  
特許文献2：米国特許第3953400号明細書  
特許文献3：米国特許第3065205号明細書  
特許文献4：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、PEEK樹脂、PEEK樹脂等のPEEK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高く耐熱性に優れるものの、結晶融点も高く、成形加工に高い温度や圧力を要して成形加工性が劣るという欠点がある。

[0008] そこで、本発明は、耐熱性に優れ高いガラス転移温度を有し、低融点化が可能で、良好な成形加工性を有する耐衝撃性に優れた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

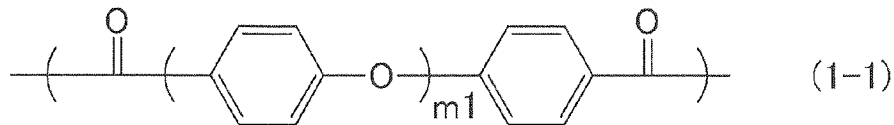
[0009] P A E K樹脂などのスーパーエンブラは、高い耐熱性を実現するため、できるだけ不純物のない均一構造のポリマーが望ましいものとされていた。したがって、従来、P A E K樹脂としては単一の繰り返し単位を有するポリマーの開発が中心であった。しかし単一の繰り返し単位構造では結晶融点などの熱物性の調整が難しく、成形加工性の改良が困難であった。

[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、剛直かつ靱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）とを特定の割合で共重合させたP A E K樹脂は、結晶融点を低下させることが可能で、良好な成形加工性及び耐衝撃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。

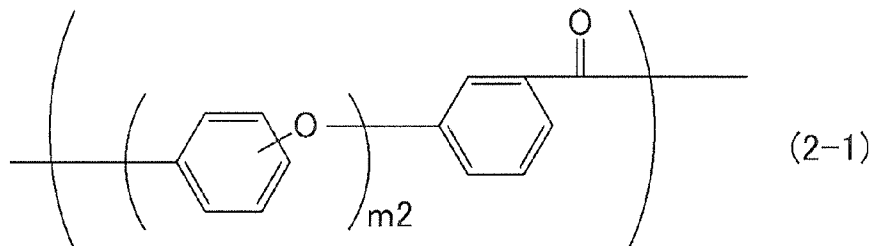
[1] 下記一般式（1-1）、（2-1）及び（3-1）で表される繰り返し単位を有するポリアリーレンエーテルケトン樹脂。

[0012] [化1]



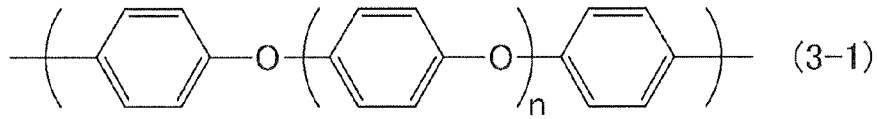
（式中、 $m_1$  は 1 ~ 3 のいずれかの整数である。）

[0013] [化2]



（式中、 $m_2$  は 1 ~ 3 のいずれかの整数である。）

[0014] [化3]

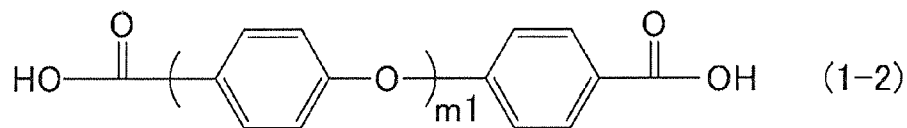


(式中、nは0～2のいずれかの整数である。)

[2]前記繰り返し単位(1-1)と(3-1)の合計モル量と、前記繰り返し単位(2-1)のモル量との割合が、モル比で、95:5～5:95の範囲である、前記[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、前記[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。

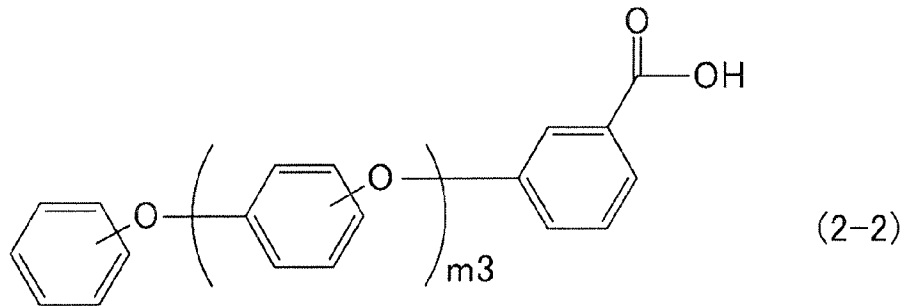
[0015] [化4]



(式中、m1は1～3のいずれかの整数である。)

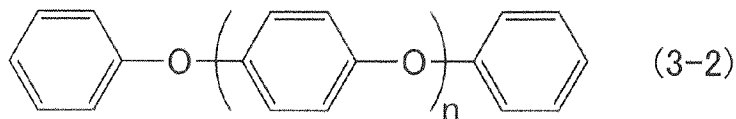
[0016]

[化5]



(式中、 $m_3$ は0～2のいずれかの整数である。)

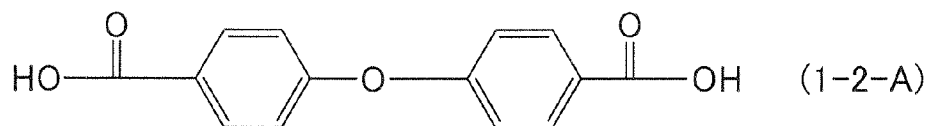
[0017] [化6]



(式中、 $n$ は0～2のいずれかの整数である。)

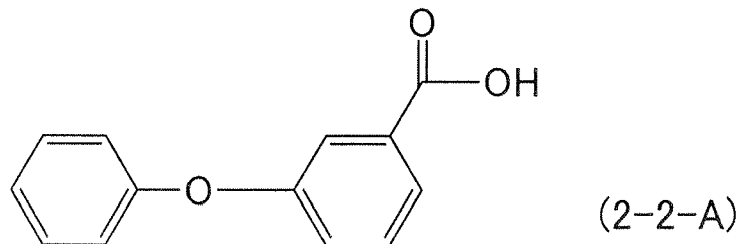
[4]前記モノマー(1-2)が下記モノマー(1-2-A)であり、前記モノマー(2-2)が下記モノマー(2-2-A)であり、前記モノマー(3-2)が下記モノマー(3-2-A)である、前記[3]に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。

[0018] [化7]

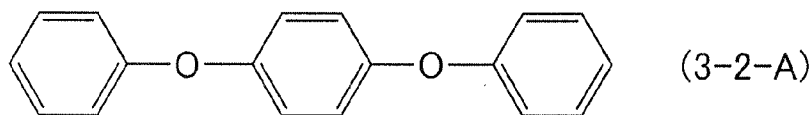


[0019]

[化8]



[0020] [化9]



[5]前記[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、耐熱性に優れ高いガラス転移温度を有するとともに、低融点化が可能で、良好な成形加工性を有する耐衝撃性に優れた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

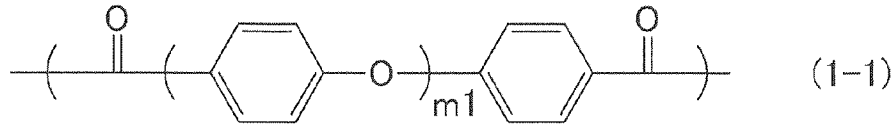
[0022] 以下、本発明のPAEK樹脂、及び該PAEK樹脂の製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

[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-

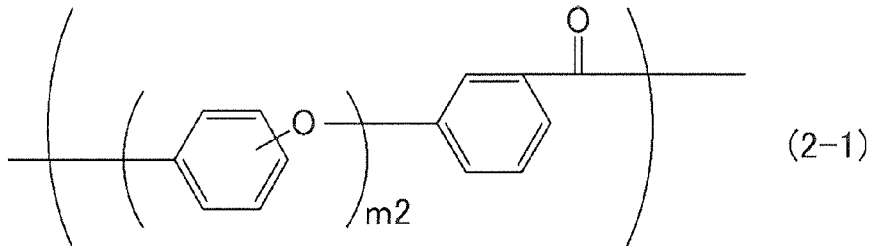
1) で表される繰り返し単位を有する。

[0024] [化10]



(式中、m 1 は 1 ～ 3 のいずれかの整数である。)

[0025] [化11]



(式中、m 2 は 1 ～ 3 のいずれかの整数である。)

[0026] [化12]



(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、剛直かつ韌性成分である、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(1-1)及び(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とともに、優れた耐衝撃性を示す。

また繰返し単位（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。

[0028] 本発明のPAEK樹脂において、繰返し単位（1-1）と（3-1）の合計モル量と、上記繰返し単位（2-1）のモル量との割合が、モル比〔（繰返し単位（1-1）のモル量+繰返し単位（3-1）のモル量）：繰返し単位（2-1）のモル量〕で、99：1～5：95の範囲であることが好ましく、98：2～30：70の範囲であることがより好ましく、96：4～44：56の範囲であることがさらに好ましい。この割合の範囲で、繰返し単位（2-1）のモル量に対する、繰返し単位（1-1）及び繰返し単位（3-1）の合計モル量の比の値を大きくすることで、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を高く調整することができ、結晶化度及び結晶融点（T<sub>m</sub>）を高くすることができ、耐熱性に優れたPAEK樹脂とすることができる。また、この割合の範囲で、繰返し単位（2-1）のモル量に対する、繰返し単位（1-1）及び繰返し単位（3-1）の合計モル量の比の値を小さくすることで、結晶融点（T<sub>m</sub>）を比較的低くすることができ、成形加工性及び耐衝撃性に優れたPAEK樹脂とすることができる。

この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（T<sub>g</sub>）を120℃以上、より好ましくは135℃以上に調整することができる。より具体的には、120～165℃、好ましくは125～160℃、より好ましくは135～155℃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（T<sub>m</sub>）を350℃以下に調整す

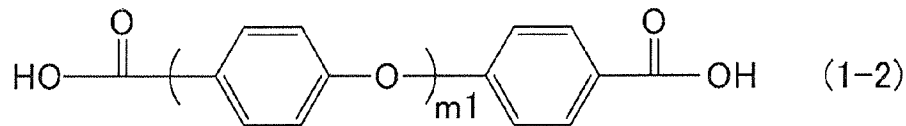
ることができる。より具体的には、250～350℃、好ましくは260～350℃、より好ましくは265～349℃に調整することができる。

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、成形加工性及び耐衝撃性に優れたPAEK樹脂とすることができる。

[0029] (ポリアリレンエーテルケトン樹脂(PAEK樹脂)の製造方法)

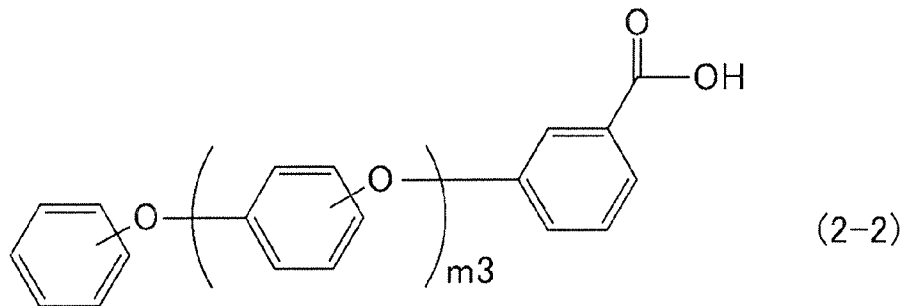
本発明のPAEK樹脂の製造方法の一の様態は、下記一般式(1-2)で表されるモノマー(1-2)と、下記一般式(2-2)で表されるモノマー(2-2)と、下記一般式(3-2)で表されるモノマー(3-2)とを、有機スルホン酸及び五酸化ニリンの存在下で反応させる、PAEK樹脂の製造方法である。

[0030] [化13]



(式中、 $m1$ は1～3のいずれかの整数である。)

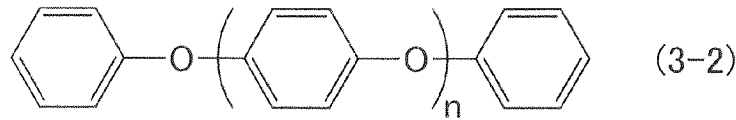
[0031] [化14]



(式中、 $m3$ は0～2のいずれかの整数である。)

[0032]

[化15]



(式中、 $n$ は0～2のいずれかの整数である。)

[0033] 上記モノマー(1-2)としては、4,4'-オキシビス安息香酸( $m_1 = 1$ )、1,4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン( $m_1 = 2$ )、4,4'-ビス(p-カルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル( $m_1 = 3$ )が挙げられる。

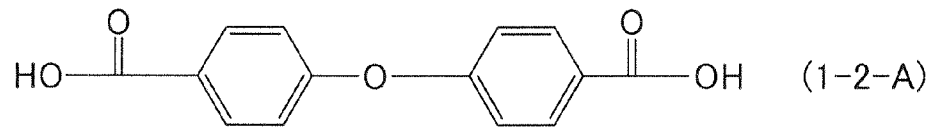
上記モノマー(2-2)としては、例えば3-フェノキシ安息香酸( $m_3 = 0$ )、3-(4-フェノキシフェノキシ)安息香酸( $m_3 = 1$ )、3-[4-(4-フェノキシフェノキシ)フェノキシ]安息香酸( $m_3 = 2$ )等が挙げられる。なお、 $m_3$ が1または2の場合、各フェノキシ基におけるエーテル基と芳香族基との結合位置はそれぞれ独立してオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよいが、通常パラ位である。

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。

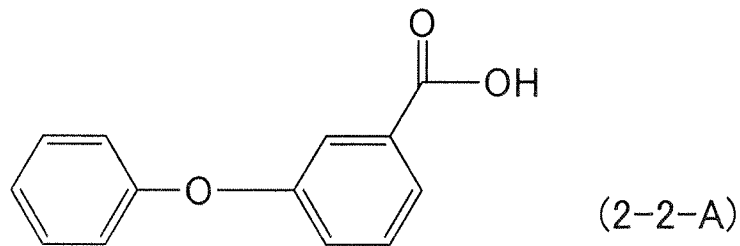
[0034] 本発明のPAEK樹脂の製造方法の好ましい実施態様としては、上記モノマー(1-2)が、 $m_1 = 1$ の場合の下記モノマー(1-2-A)であり、上記モノマー(2-2)が、 $m_3 = 0$ の場合の下記モノマー(2-2-A)であり、上記モノマー(3-2)が、 $n = 1$ の場合の下記モノマー(3-2-A)である、PAEK樹脂の製造方法が挙げられる。

[0035]

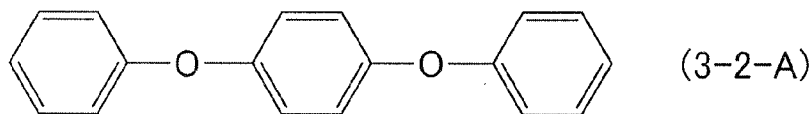
[化16]



[0036] [化17]



[0037] [化18]



[0038] 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、具体的には、有機スルホン酸及び五酸化ニリンを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、40～80℃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。

[0039] 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、トリフルオロメタンスルホン酸、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。

[0040] 有機スルホン酸の添加量と、五酸化ニリンの添加量との割合は、質量比で、 $100 : 35 \sim 100 : 1$ の範囲であることが好ましく、 $100 : 30 \sim 100 : 5$ の範囲であることがより好ましく、 $100 : 25 \sim 100 : 5$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0041] 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ニリンの合計の添加量との割合は、質量比で、 $1 : 100 \sim 50 : 100$ の範囲であることが好ましく、 $2 : 100 \sim 45 : 100$ の範囲であることがより好ましく、 $5 : 100 \sim 40 : 100$ 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）及び五酸化ニ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ニ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、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。

[0042] 高分子量化の観点からは上記反応工程における上記モノマー（1-2）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、 $85 : 100 \sim 115 : 100$ の範囲であることが好ましく、 $90 : 100 \sim 110 : 100$ の範囲であることがより好ましく、 $92 : 100 \sim 108 : 100$ の範囲であることが特に好ましい。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。

[0043] 上記モノマー（１－２）及び上記モノマー（３－２）の合計の添加量と、上記モノマー（２－２）の添加量との割合は、モル比で、９９：１～５：９５の範囲であることが好ましく、９８：２～３０：７０の範囲であることがより好ましく、９６：４～４４：５６の範囲であることがさらに好ましい。ただし、末端封止はこの限りではない。

[0044] <ポリアリレー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。

[0045] <ポリアリレー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、耐熱性に優れた高いガラス転移温度（ $T_g$ ）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

### [0046] (ガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 及び結晶融点 (T<sub>m</sub>))

パーキンエルマー製DSC装置 (Pyris Diamond) を用いて、50 mL/minの窒素流下、20°C/minの昇温条件で40~400°Cまで測定を行い、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 及び結晶融点 (T<sub>m</sub>) を求めた。

### [0047] (5%重量減少温度 (T<sub>d5</sub> (°C)))

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

### [0048] (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°Cにおいて、溶媒、及び、溶媒100 mL中にポリマー0.3 g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。

$$\text{還元粘度 (dL/g)} = (t - t_0) / (c \times t_0)$$

ここで、t<sub>0</sub>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。

### [0049] (アイゾット (Izod) 衝撃強度の測定)

ノッチなしの短冊状テストピース (長さ70 mm×幅5 mm×厚さ2 mm) をJISK7110に準拠して衝撃強度を測定した。

### [0050] (実施例1)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口のセパラルフラスコに、メタンスルホン酸12.38 gと五酸化ニリン2.97 gを仕込み、100°Cに昇温し、4時間攪拌した。その後80°Cまで冷却後、4,4'-オキシビス安息香酸1.02 g、3-フェノキシ安息香酸0.09 gと1,4-ジフェノキシベンゼン1.03 g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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0051] (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つ口のセパラルフラスコに、メタンサルホン酸12.38gと五酸化ニリン2.97g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1.00g、3-フェノキシ安息香酸0.19gと1,4-ジフェノキシベンゼン0.68g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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0052] (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つ口のセパラルフラスコに、メタンサルホン酸128.88gと五酸化ニリン30.93gを仕込み、100℃に昇温し、8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13.296g、3-フェノキシ安息香酸4.902gと1,4-ジフェノキシベンゼン13.506gとを仕込み、17時間反応させた。その後、1,4-ジフェノキシベンゼン1.501gを仕込み、23時間反応させた。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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

0℃で10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0053] (実施例4)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口のセパラルフラスコに、メタンスルホン酸128.88gと五酸化ニリン30.93gを仕込み、100℃に昇温し、5時間攪拌した。その後80℃まで冷却後、4,4'-オキシビス安息香酸10.834g、3-フェノキシ安息香酸8.988gと1,4-ジフェノキシベンゼン11.005gとを仕込み、17時間反応させた。その後、1,4-ジフェノキシベンゼン1.376gを仕込み、23時間反応させた。室温まで冷却し、反応溶液を強攪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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0054] (実施例5)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口のセパラルフラスコに、メタンスルホン酸12.38gと五酸化ニリン2.97gを仕込み、100℃に昇温し、4時間攪拌した。その後80℃まで冷却後、4,4'-オキシビス安息香酸0.67g、3-フェノキシ安息香酸1.48gと1,4-ジフェノキシベンゼン0.68gとを仕込み、24時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強攪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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0055] (実施例6)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口のセパラルフラスコに、メタンスルホン酸12.29gと五酸化ニリン2.95g

を仕込み、100℃に昇温し、4時間攪拌した。その後80℃まで冷却後、4, 4'-オキシビス安息香酸1.03g、3-フェノキシ安息香酸0.86gと1, 4-ジフェノキシベンゼン1.05gとを仕込み、17時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強攪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10時間乾燥させることにより、ポリマーを得た。

[0056] 実施例1～6に係るPAEK樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、結晶融点(T<sub>m</sub>)、5%重量減少温度(T<sub>d5</sub>(℃))、還元粘度(dL/g)、及びアイゾット(Izod)衝撃強度を測定し、結果を表1-1に示した。なお、実施例5及び6のポリマーは明確な融点を持たない非晶性ポリマーであった。

[0057] (比較例1)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口のセパラルフラスコに、メタンスルホン酸12.38gと五酸化ニリン2.97gを仕込み、100℃に昇温し、4時間攪拌した。その後80℃まで冷却後、3-フェノキシ安息香酸2.63gを仕込み、24時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応溶液を強攪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(T<sub>g</sub>)、結晶融点(T<sub>m</sub>)、5%重量減少温度(T<sub>d5</sub>(℃))、還元粘度(dL/g)、及びアイゾット(Izod)衝撃強度を測定し、結果を表1-2に示した。なお、比較例1のポリマーは明確な融点を持たない非晶性ポリマーであった。

[0058] (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 PEEK 150Pを準備し、そのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）、結晶融点（T<sub>m</sub>）、5%重量減少温度（T<sub>d5</sub>（℃））、還元粘度（dL/g）、及びアイゾット（Izod）衝撃強度を測定し、結果を表1-2に示した。

[0059]（比較例3）

比較例3に係るPEEK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（T<sub>g</sub>）、結晶融点（T<sub>m</sub>）、5%重量減少温度（T<sub>d5</sub>（℃））、還元粘度（dL/g）、及びアイゾット（Izod）衝撃強度を測定し、結果を表1-2に示した。

[0060]（比較例4）

窒素導入管、温度計、還流冷却器、および攪拌装置を備えた4つ口のセパラブルフラスコに、メタンスルホン酸818gと五酸化ニリン82gを仕込み、窒素雰囲気下の室温で20時間攪拌した。その後、イソフタル酸12.4gとジフェニルエーテル42.5gを仕込み、60℃まで昇温後、10時間反応させた。その後、4,4'-オキシビス安息香酸45.1gを添加し、更に40時間反応させた。室温まで冷却後、反応溶液を強攪拌したメタノール中に注ぎ込み、ポリマーを析出させ、濾過した。更に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、ポリマーを真空下の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4に係るPAEK樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）、結晶融点（T<sub>m</sub>）、5%重量減少温度（T<sub>d5</sub>（℃））、還元粘度（dL/g）、及びアイゾット（Izod）衝撃強度を測定し、結果を表1-2に示した。

[0061]

[表1-1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成	繰返し単位 (1-1)	モル%	48	45	41	33	31	22
	繰返し単位 (2-1)	モル%	4	10	18	33	38	56
	繰返し単位 (3-1)	モル%	48	45	41	33	31	22
性状	Tg	°C	148	146	142	140	141	139
	Tm	°C	340	329	320	280	-	-
	Td5	°C	552	553	550	547	552	543
	還元粘度	dL/g	1.1	1.2	1.2	1.3	1.1	1.0
	Izod衝撃強さ- ノッチ無	kJ/m <sup>2</sup>	110	111	113	115	110	108

[0062] [表1-2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	繰返し単位 (1-1)	モル%	0	PEEK 樹脂	PEK 樹脂	70
	繰返し単位 (2-1)	モル%	100			30
	繰返し単位 (3-1)	モル%	0			100
性状	Tg	°C	133	143	153	144
	Tm	°C	-	343	373	319
	Td5	°C	510	550	545	532
	還元粘度	dL/g	0.9	1.2	1.2	1.2
	Izod衝撃強さ- ノッチ無	kJ/m <sup>2</sup>	70	117	119	50

但し、上記表1-2中、比較例4については、繰返し単位(2-1)は、イソフタル酸の繰返し単位に読み替えてモル%を表示している。

[0063] 表1-1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135°C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

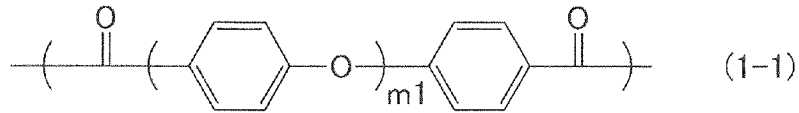
かる。また、実施例のPAEK樹脂は、このように優れた耐熱性を保持したまま、340℃以下の結晶融点（ $T_m$ ）に制御することが可能であり、この結晶融点（ $T_m$ ）は市販のPEEK樹脂（比較例2）やPEK樹脂（比較例3）の結晶融点（ $T_m$ ）（373℃）よりも低いので、良好な成形加工性を有し、また、PEEK樹脂（比較例2）、PEK樹脂（比較例3）と同程度の耐衝撃性を有し、比較例4と比較し、エーテル結合の比率が増加しているため、耐衝撃性が優れていることがわかる。なお、繰返し単位（1-1）及び（3-1）を有さない比較例1のPAEK樹脂は、実施例のPAEK樹脂と比較し、ガラス転移温度（ $T_g$ ）及び5%重量減少温度（ $T_{d5}$ ）の値が低く、耐熱性に劣ることがわかる。

[0064] 本出願は、2019年7月24日に出願された日本出願特願2019-136053号に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願に記載されたすべての記載内容を援用する。

## 請求の範囲

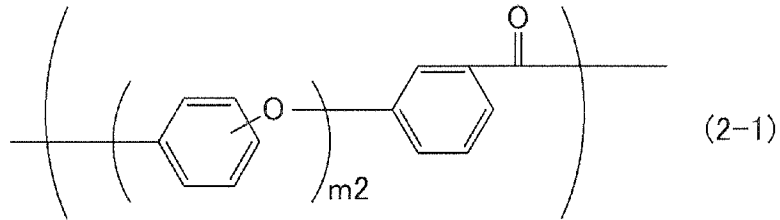
[請求項1] 下記一般式（1-1）、（2-1）及び（3-1）で表される繰り返し単位を有するポリアリールエーテルケトン樹脂。

[化1]



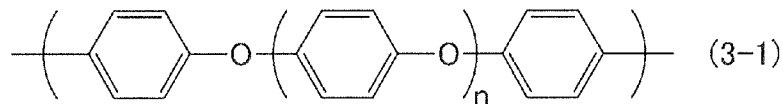
（式中、 $m1$  は 1 ～ 3 のいずれかの整数である。）

[化2]



（式中、 $m2$  は 1 ～ 3 のいずれかの整数である。）

[化3]



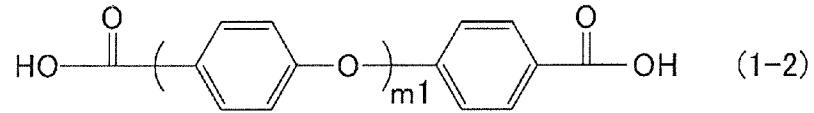
（式中、 $n$  は 0 ～ 2 のいずれかの整数である。）

[請求項2] 前記繰り返し単位（1-1）と（3-1）の合計モル量と、前記繰り返し単位（2-1）のモル量との割合が、モル比で、95：5～5：95の範囲である、請求項1に記載のポリアリールエーテルケトン樹脂。

[請求項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

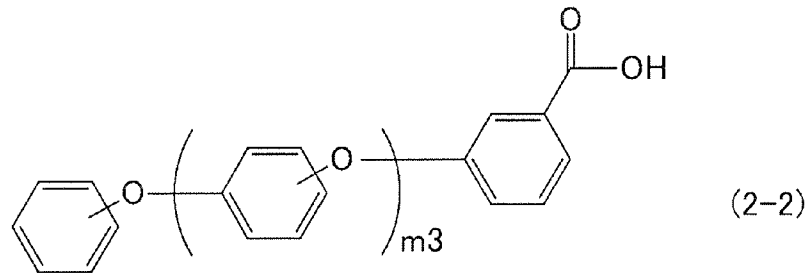
)で表されるモノマー(3-2)とを、有機スルホン酸及び五酸化二リンの存在下で反応させる、請求項1または2に記載のポリアリーレンエーテルケトン樹脂の製造方法。

[化4]



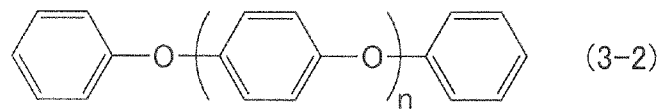
(式中、 $m1$ は1~3のいずれかの整数である。)

[化5]



(式中、 $m3$ は0~2のいずれかの整数である。)

[化6]

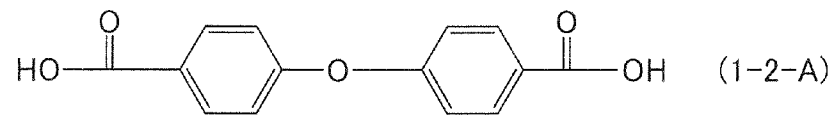


(式中、 $n$ は0~2のいずれかの整数である。)

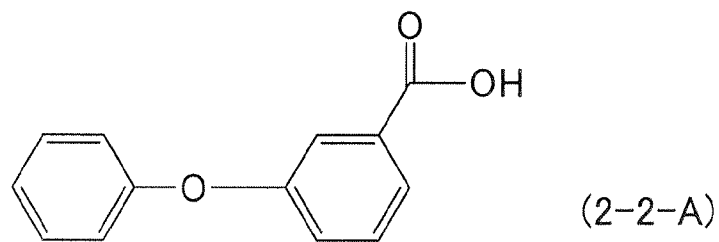
[請求項4]

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。

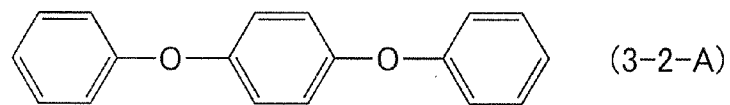
[化7]



[化8]



[化9]



[請求項5] 請求項1または2に記載のポリアリールエーテルケトン樹脂を含む成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022462

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C08G67/00 (2006.01) i		
FI: C08G67/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. C08G65/00-67/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2020
Registered utility model specifications of Japan		1996-2020
Published registered utility model applications of Japan		1994-2020
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-031828 A (TOYOBO CO., LTD.) 02.02.1989 (1989-02-02), claims, page 3, lower left column, line 4 to lower right column, line 6, examples	1-5
A	ZHANG, Z. H., XU, T. W., Poly(ether ketone)s bearing pendent sulfonate groups via copolyacylation of a sulfonated monomer and isomeric AB-type comonomers, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013.11.06, vol. 52, pp. 200-207, particularly, experimental, scheme 1, table 1	1-5
A	JP 61-247731 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 05.11.1986 (1986-11-05), claims, page 1, right column, lines 11-14, example 1	1-5
A	JP 05-295104 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 09.11.1993 (1993-11-09), claim 1, paragraph [0006], examples	1-5
P, A	WO 2019/142942 A1 (DIC CORP.) 25.07.2019 (2019-07-25), claims 1-6, paragraph [0008], examples	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 14.08.2020		Date of mailing of the international search report 25.08.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022462

JP 64-031828 A	02.02.1989	(Family: none)
JP 61-247731 A	05.11.1986	(Family: none)
JP 05-295104 A	09.11.1993	(Family: none)
WO 2019/142942 A1	25.07.2019	TW 201936711 A claims 1-6, paragraph [0008], examples

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 67/00(2006.01)i FI: C08G67/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G65/00-67/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 64-031828 A（東洋紡績株式会社）02.02.1989（1989-02-02） 特許請求の範囲,第3頁左下欄第4行-右下欄第6行,実施例	1-5
A	ZHANG, Zhenghui, XU, Tongwen, Poly(ether ketone)s Bearing Pendent Sulfonate Groups via Copolyacylation of a Sulfonated Monomer and Isomeric AB-Type Comonomers, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013.11.06, Vol.52, p.200-207 特にEXPERIMENTAL, SCHEME 1, TABLE1	1-5
A	JP 61-247731 A（出光興産株式会社）05.11.1986（1986-11-05） 特許請求の範囲,第1頁右欄第11行-第14行,実施例1	1-5
A	JP 05-295104 A（出光興産株式会社）09.11.1993（1993-11-09） 請求項1, [0006], 実施例	1-5
P, A	WO 2019/142942 A1（D I C株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 請求項1-6, [0008], 実施例	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.08.2020		国際調査報告の発送日 25.08.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022462

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 64-031828 A	02.02.1989	(ファミリーなし)	
JP 61-247731 A	05.11.1986	(ファミリーなし)	
JP 05-295104 A	09.11.1993	(ファミリーなし)	
WO 2019/142942 A1	25.07.2019	TW 201936711 A 請求項1-6, [0008], 実施例	