



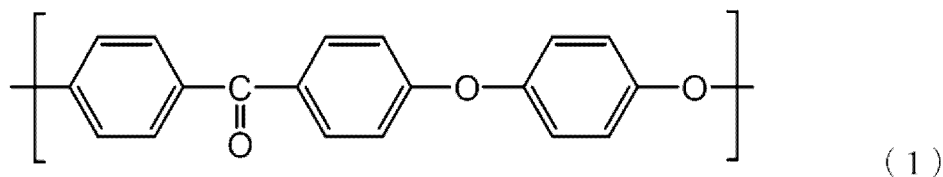
(21)申請案號：110132598 (22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 02 日
 (51)Int. Cl. : C08G65/40 (2006.01) C08L61/16 (2006.01)
 (30)優先權：2020/09/02 日本 2020-147621
 (71)申請人：日商出光興產股份有限公司(日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
 日本
 (72)發明人：菅浩一 SUGA, KOICHI (JP)；千賀実 SENGA, MINORU (JP)；熊谷洸 KUMAGAI,
 HIROMU (JP)；村上祐子 MURAKAMI, YUKO (JP)
 (74)代理人：陳長文
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

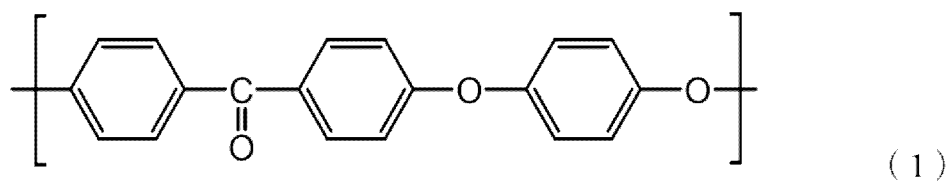
聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法

(57)摘要

本發明係一種聚醚醚酮，其包含下述式(1)所表示之重複單元，結晶化溫度 Tc 為 255°C 以上，且滿足下述條件(A)及(B)之一者或兩者。(A)氟原子之含量 a 未達 2 mg/kg。(B)氯原子之含量 b 為 2 mg/kg 以上。



特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法。

具體而言，本發明係關於一種具有較高之結晶化溫度 T_c 之聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為工程塑膠之代表樹脂，已知有聚醚醚酮(以下，有時將聚醚醚酮稱為「PEEK」)。

【0003】

一般而言，於製造PEEK時，使用反應性較高之4,4'-二氟二苯甲酮及對苯二酚作為原料。

【0004】

另一方面，據專利文獻1記載，於製造PEEK時，以使用芳香族鹼100質量份與沸點為 $270\sim 330^{\circ}\text{C}$ 之溶劑1~20質量份之混合溶劑作為必需條件，使用4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚作為原料。

【0005】

又，據專利文獻2記載，於製造PEEK時，以存在選自由氟化鈉、氟化鉀、氟化銣及氟化銻所組成之群中之1種以上之鹼金屬氟化物作為必需條件，使用4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚作為原料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[(0006)]

[專利文獻1]日本專利特開平3-122120號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭64-65129號公報

[發明內容]

[(0007)]

然而，對於以專利文獻1、2為代表之先前技術，就提高藉由4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚之反應所製造之PEEK之結晶化溫度 T_c 之觀點而言，發現仍有進一步改善之餘地。

[(0008)]

本發明之目的之一在於，提供一種具有較高之結晶化溫度 T_c 之聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法。

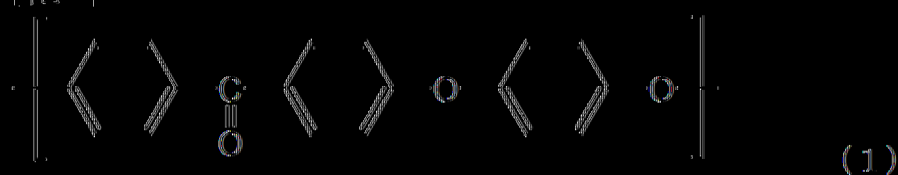
[(0009)]

本發明者等人進行銳意研究，結果發現，藉由使4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚於反應混合物之最高溫度設為280~320°C之條件下進行反應，所製造之PEEK具有較高之結晶化溫度 T_c ，從而完成了本發明。

根據本發明，可提供以下之聚醚醚酮等。

1. 一種聚醚醚酮，其包含下述式(1)所表示之重複單元，結晶化溫度 T_c 為255°C以上，且滿足下述條件(A)及(B)之一者或兩者。

[化1]



(A)氟原子之含量a未達2 mg/kg。

(B)氯原子之含量b為2 mg/kg以上。

2.如1所記載之聚醚醚酮，其原料中包含4,4'-二氯二苯甲酮。

3.如1或2所記載之聚醚醚酮，其熔融流動指數為100 g/10 min以下。

4.如1至3中任一項所記載之聚醚醚酮，其還原黏度 η_{sp}/c 為0.40~1.50 dl/g。

5.一種聚醚醚酮之製造方法，其包括：使4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚於反應混合物之最高溫度設為260~320°C之條件下進行反應。

6.如5所記載之聚醚醚酮之製造方法，其包括：於將上述反應混合物升溫至150°C以上後進行溫度保持。

7.如5或6所記載之聚醚醚酮之製造方法，其包括：於將上述反應混合物升溫至150°C以上後，反覆進行複數次升溫與溫度保持。

8.如5至7中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於180~220°C下保持0.5~2小時。

9.如5至8中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於230~270°C下保持0.5~2小時。

10.如5至9中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於280~320°C下保持1~8小時。

11.如5至10中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中從上述反應混合物之溫度達到150°C之時間點至達到上述最高溫度之時間點為止之時間為2.0~10小時。

12.如5至11中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之結晶化溫度 T_c 為255°C以上。

13.如5至12中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之熔融流動指數為100 g/10 min以下。

14.如5至13中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之還原黏度 η_{sp}/c 為0.40~1.00 dl/g。

15.如5至14中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中上述最高溫度超過290°C。

16.如5至15中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中上述反應混合物僅包含1種溶劑作為溶劑。

17.如5至16中任一項所記載之聚醚醚酮之製造方法，其中上述反應混合物不含氟化鈉、氟化鉀、氟化銣及氟化銇中任一者。

【0010】

根據本發明，可提供一種具有較高之結晶化溫度 T_c 之聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法。

【實施方式】

【0011】

以下，對本發明之聚醚醚酮及聚醚醚酮之製造方法進行詳細敘述。

再者，本說明書中，「 $x \sim y$ 」表示「 x 以上 y 以下」之數值範圍。關於數值範圍所記載之上限值及下限值可任意組合。

又，以下所記載之本發明之態樣之各實施方式中，可將互不相反之實施方式彼此組合2個以上，組合2個以上實施方式獲得之實施方式亦為本發明之態樣之實施方式。

【0012】

1. 聚醚醚酮

再者，PEEK之結晶化溫度 T_c 係藉由實施例所記載之示差掃描熱量測定(DSC)而測定之值。

【0015】

PEEK之氟原子之含量 a 及氯原子之含量 b 係藉由實施例所記載之燃燒離子層析法而測定之值。

【0016】

一實施方式中，PEEK之氟原子之含量 a 未達2 mg/kg。藉此，可良好地發揮本發明之效果。下限並無特別限定，例如可為0 mg/kg。

此處，氟原子之含量 a 係PEEK之分子結構中所含之氟原子之含量 a_1 與不包含於PEEK之分子結構中之成分(游離成分)所含之氟原子之含量 a_2 的合計。

【0017】

一實施方式中，藉由在合成PEEK時不使用含氟原子之原料(例如4,4'-二氟二苯甲酮等)或在合成PEEK時減少含氟原子之原料之使用量，可使PEEK之氟原子之含量 a 未達2 mg/kg。

【0018】

一實施方式中，氟原子之含量 a_2 中之上述游離成分為氟化鉀及4,4'-二氟二苯甲酮之一者或兩者。

【0019】

一實施方式中，PEEK之氯原子之含量 b 為2 mg/kg以上、10 mg/kg以上、100 mg/kg以上、500 mg/kg以上、700 mg/kg以上、1000 mg/kg以上、2000 mg/kg以上、33000 mg/kg以上或4000 mg/kg以上。藉此，可良好地發揮本發明之效果。上限並無特別限定，例如可為10000 mg/kg以

下、9000 mg/kg以下、8000 mg/kg以下、7000 mg/kg以下或6000 mg/kg以下。

又，PEEK之氯原子之含量 b 例如為2~10000 mg/kg、較佳為700~9000 mg/kg、更佳為1000~8000 mg/kg。

此處，氯原子之含量 b 係PEEK之分子結構中所含之氯原子之含量 b_1 與不包含於PEEK之分子結構中之成分(游離成分)所含之氯原子之含量 b_2 的合計。

【0020】

一實施方式中，藉由在合成PEEK時之原料中含有4,4'-二氯二苯甲酮，可使PEEK之氯原子之含量 b 為2 mg/kg以上。又，藉由使用4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚作為合成PEEK時之原料，且增大4,4'-二氯二苯甲酮之使用量相對於對苯二酚之使用量之比率，可使PEEK之氯原子之含量 b 於2 mg/kg以上之範圍內變大。

【0021】

一實施方式中，氯原子之含量 b_1 為0 mg/kg以上、100 mg/kg以上、200 mg/kg以上、或400 mg/kg以上。上限並無特別限定，例如可為10000 mg/kg以下、9000 mg/kg以下、8000 mg/kg以下或7000 mg/kg以下。

一實施方式中，氯原子之含量 b_2 為0 mg/kg以上、2 mg/kg以上、5 mg/kg以上或10 mg/kg以上。上限並無特別限定，例如可為500 mg/kg以下、400 mg/kg以下或300 mg/kg以下。

【0022】

一實施方式中，上述氯原子之含量 b_2 中之上述游離成分為氯化鉀及

4,4'-二氯二苯甲酮之一者或兩者。

【0023】

PEEK中作為游離成分之氯化鉀所含之氯原子係藉由以下方法進行定量。

<PEEK中作為游離成分之氯化鉀所含之氯原子之測定方法>

利用摻合機將固體試樣(PEEK)粉碎，依序用丙酮、水洗淨，於180℃之防爆乾燥機中加以乾燥。再者，於使用緊隨生成PEEK之反應後之反應混合物(產物)作為試樣之情形時，反應結束後，將產物冷卻固化而作為上述固體試樣。使用之摻合機並無特別限定，例如可使用WARING公司製造之7010HS。

稱量乾燥之試樣約1 g，於其中加入超純水100 ml(1：升)，於液溫50℃下攪拌20分鐘，放置冷卻後加以過濾，藉此分離成固形物成分與水溶液。藉由離子層析法對水溶液進行分析，基於參考已知濃度繪製之校準曲線對水溶液中之氯化物離子進行定量。離子層析之條件如下所述。

<離子層析>

分析裝置：Metrohm 940 IC Vario

管柱：將保護管柱(Metrosep A Supp 5 Guard)及分離管柱(Metrosep A Supp 4)連結後使用(管柱均為Metrohm公司製造)

溶析液： Na_2CO_3 (1.8 mmol/l) + NaHCO_3 (1.7 mmol/l)

流速：1.0 ml/min

管柱溫度：30℃

測定模式：抑制模式

檢測器：導電率檢測器

【0024】

PEEK中作為游離成分之4,4'-二氯二苯甲酮所含之氯原子係藉由以下方法進行定量。

<PEEK中作為游離成分之4,4'-二氯二苯甲酮所含之氯原子之測定方法>

利用摻合機將固體試樣(PEEK)粉碎，依序用丙酮、水洗淨，於180℃之防爆乾燥機中加以乾燥。再者，於使用緊隨生成PEEK之反應後之反應混合物(產物)作為試樣之情形時，反應結束後，將產物冷卻固化而作為上述固體試樣。使用之摻合機並無特別限定，例如可使用WARING公司製造之7010HS。

於茄形燒瓶中稱量乾燥之試樣約1 g，於其中加入丙酮10 ml與沸石，利用水浴進行5小時加熱回流。於放置冷卻至室溫後，藉由過濾去除固形物成分。於利用蒸發器使所獲得之丙酮溶液乾固後，用全移液管加入丙酮10 ml再次進行溶解。藉由氣相層析法對其進行測定，藉此算出試樣中之4,4'-二氯二苯甲酮之量(mg/kg)。PEEK中作為游離成分之4,4'-二氯二苯甲酮所含之氯原子之量(mg/kg)係根據以下計算式進行換算。

PEEK中作為游離成分之4,4'-二氯二苯甲酮所含之氯原子之量(mg/kg) = 試樣中之4,4'-二氯二苯甲酮之量(mg/kg) ÷ 251.11(4,4'-二氯二苯甲酮之分子量) × 35.45(氯原子量) × 2

4,4'-二氯二苯甲酮之定量值係基於參考已知濃度繪製之校準曲線而求出。以下示出測定條件。

<氣相層析>

分析裝置：Agilent Technologies 7890B

GC管柱：Agilent Technologies DB-5MS(長度30 m、內徑0.25

經基)。

PEEK之末端結構例如可為上述氯原子(Cl)或經基被取代為氫原子(H)等而成之結構等。再者，末端結構並不限定於該等例，可為任意結構。

【0027】

一實施方式中，PEEK不包含式(1)所表示之重複單元以外之其他結構單元。但是，可於分子鏈之末端如上所述具有末端結構。

一實施方式中，PEEK不包含式(2)及式(3)所表示之結構單元以外之其他結構單元。但是，可於分子鏈之末端如上所述具有末端結構。

【0028】

一實施方式中，PEEK於無損本發明之效果之範圍內包含式(2)及式(3)所表示之結構單元以外之其他結構單元。

【0029】

一實施方式中，以供於反應之全部單體作為基準，全部單體中所含之式(2)及式(3)所表示之結構單元之合計比率(質量%)為50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、97質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上或100質量%。

【0030】

一實施方式中，PEEK中，式(2)所表示之結構單元與式(3)所表示之結構單元之mol(莫耳)比([1A] : [2A])為47.5 : 52.5 ~ 52.5 : 47.5、48.0 : 52.0 ~ 52.0 : 48.0、48.5 : 51.5 ~ 51.5 : 48.5、49.0 : 51.0 ~ 51.0 : 49.0或49.5 : 50.5 ~ 50.5 : 49.5。

式(2)所表示之結構單元之mol數可大於式(3)所表示之結構單元之

mol數，可小於式(3)所表示之結構單元之mol數，亦可兩者之mol數相同。

若構成PEEK之全部單體中所含之式(2)及式(3)所表示之結構單元之合計比率為100質量%，則通常上述mol比為1：1。

【0031】

一實施方式中，PEEK之熔融流動指數(簡稱「MI」：與依據ASTM D 1238-13所記載之熔體流動速率(簡稱「MFR」)含義相同)為1500 g/10 min以下、1000 g/10 min以下、500 g/10 min以下、300 g/10 min以下、200 g/10 min以下、100 g/10 min以下、80 g/10 min以下或60 g/10 min以下，且為0.0001 g/10 min以上、0.0005 g/10 min以上或0.001 g/10 min以上。

又，PEEK之熔融流動指數例如為0.0001~1500 g/10 min、較佳為0.0005~500 g/10 min、更佳為0.001~100 g/10 min。

PEEK之熔融流動指數較佳為100 g/10 min以下。熔融流動指數為100 g/10 min以下之PEEK充分高分子量化，例如可良好地應用擠出機進行造粒。

PEEK之熔融流動指數係藉由實施例所記載之方法而測定之值。

PEEK之熔融流動指數可藉由反應混合物之溫度條件(最高溫度、溫度保持時間、升溫速度等)或反應混合物中之原料(4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚等)之比率進行調整。

【0032】

再者，PEEK之熔融流動指數亦可藉由下述測定方法進行測定，於藉由該測定方法進行測定之情形時，較佳範圍等亦如上所述。

PEEK之熔融流動指數係使用TATEYAMA KAGAKU HIGH-TECHNOLOGIES股份有限公司製造之熔融指數測定儀(L-220)，依據JIS K 7210-1：2014(ISO 1133-1：2011)，於下述測定條件下進行測定。

[測定條件]

- 測定溫度(樹脂溫度)：380℃
- 測定荷重：2.16 kg
- 料筒內徑：9.550 mm
- 模頭內徑：2.095 mm
- 模頭長度：8.000 mm
- 活塞頭之長度：6.35 mm
- 活塞頭之直徑：9.474 mm
- 活塞重量：110.0 g(上述測定荷重包括活塞重量)
- 操作：

試樣預先於150℃下乾燥2小時以上。將試樣投入料筒中，插入活塞預熱6分鐘。施加荷重，卸除活塞導件，從模頭擠出熔融之試樣。在活塞移動之規定範圍及規定時間(t[s])內切取試樣，測定重量(m[g])。根據下式求出MI。 $MI[g/10\text{ min}] = 600/t \times m$

【0033】

一實施方式中，PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 為0.34 dl/g以上、0.36 dl/g以上、超過0.36 dl/g、0.37 dl/g以上、0.38 dl/g以上、0.39 dl/g以上、0.40 dl/g以上、0.46 dl/g以上或0.48 dl/g以上，且為1.50 dl/g以下、1.30 dl/g以下或1.20 dl/g以下。

又，PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 之適宜範圍例如為0.36~1.50 dl/g、超過

0.36且為1.50 dl/g以下、0.37~1.50 dl/g、0.40~1.50 dl/g、0.46~1.30 dl/g或0.48~1.20 dl/g。藉此，可確保成形時適當之熔融流動性且獲得顯示充分強度之成形材料。

PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 係藉由實施例所記載之方法而測定之值。於該實施例所記載之方法中，測定用硫酸溶液(試樣溶液)中之PEEK濃度為0.1 g/dl。

PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 可藉由反應混合物之溫度條件(最高溫度、溫度保持時間、升溫速度等)或反應混合物中之原料(4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚等)之比率進行調整。下述還原黏度 η'_{sp}/c 亦同樣如此。

【0034】

再者，PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 亦可藉由下述測定方法進行測定，於藉由該測定方法進行測定之情形時，較佳範圍等亦如上所述。

將PEEK於120°C下真空乾燥6小時。繼而，將該PEEK溶解於濃硫酸(純度98質量%)，以PEEK之濃度C[g/dl]成為0.1 g/dl之方式製備於容量瓶中，獲得試樣溶液。繼而，依據JIS K 7367-5:2000(ISO 1628-5:1998)，使用25°C之恆溫水槽(動黏度測定用恆溫槽(托馬斯科學器械股份有限公司TV-5S))及烏氏黏度計(No.2)，測定溶劑(濃硫酸(純度98質量%))之流下時間 t_0 [s]及試樣溶液之流下時間 t [s]，根據下式求出還原黏度 η_{sp}/c 。還原黏度 η_{sp}/c [dl/g] = $(t - t_0)/(t_0 \times C)$

【0035】

一實施方式中，關於PEEK，針對將該PEEK以0.5 g/dl之濃度溶解於濃硫酸所得之硫酸溶液(試樣溶液)於25°C下測得之還原黏度 η'_{sp}/c (並非藉由實施例所記載之方法測得之還原黏度 η_{sp}/c)超過0.36 dl/g、為0.37 dl/g以

上、0.38 dl/g以上、0.39 dl/g以上、0.40 dl/g以上、0.46 dl/g以上、0.48 dl/g以上、0.50 dl/g以上或0.52 dl/g以上，且為1.50 dl/g以下、1.30 dl/g以下或1.20 dl/g以下。

PEEK之還原黏度 η'_{sp}/c 之適宜範圍例如超過0.36且為1.50 dl/g以下、0.37~1.50 dl/g、0.40~1.50 dl/g、0.46~1.30 dl/g或0.48~1.20 dl/g。藉此，可確保成形時適當之熔融流動性且獲得顯示充分強度之成形材料。

【0036】

再者，PEEK之還原黏度呈現測定用試樣溶液中之PEEK濃度越高，則其越大之傾向。例如於對相同之PEEK進行測定之情形時，有還原黏度 η'_{sp}/c (PEEK濃度0.5 g/dl)之值大於還原黏度 η_{sp}/c (PEEK濃度0.1 g/dl)之值之傾向。例如，於PEEK之還原黏度 η_{sp}/c 為0.36 dl/g之情形時，推定還原黏度 η'_{sp}/c 大於0.36 dl/g。

【0037】

一實施方式中，PEEK之固有黏度 η_{inh} 為0.47 dl/g以上、0.48 dl/g以上、0.49 dl/g以上或0.50 dl/g以上，且為2.00 dl/g以下、1.80 dl/g以下、1.50 dl/g以下、1.30 dl/g以下或1.20 dl/g以下。

又，PEEK之固有黏度 η_{inh} 之適宜範圍例如為0.47~2.00 dl/g、0.47~1.50 dl/g、0.48~1.30 dl/g或0.50~1.20 dl/g。藉此，可確保成形時適當之熔融流動性，且獲得顯示充分強度之成形材料。

再者，PEEK之固有黏度 η_{inh} 係藉由下述測定方法而測定之值。

將PEEK於120°C下真空乾燥6小時。繼而，將該PEEK溶解於濃硫酸(純度95質量%以上)，獲得改變了PEEK之濃度C[g/dl]之複數種試樣溶液。其後，依據JIS K 7367-5：2000(ISO 1628-5：1998)，使用25°C之恆

溫水槽(動黏度測定用恆溫槽(托馬斯科學器械股份有限公司TV-5S))及烏氏黏度計(No.2)，測定溶劑(濃硫酸(純度95質量%以上))之流下時間 t_0 [s]及試樣溶液之流下時間 t [s]，根據下式求出還原黏度 η_{sp}/c 。還原黏度 η_{sp}/c [dl/g] = $(t - t_0)/(t_0 \times C)$

以各試樣溶液之濃度 C [g/dl]為橫軸、以還原黏度 η_{sp}/c 為縱軸進行二維繪圖，求出一次相關式，求出濃度零(截距)時之還原黏度 η_{sp}/c 之值作為固有黏度 η_{inh} 。

【0038】

PEEK之固有黏度 η_{inh} 可藉由反應混合物之溫度條件(最高溫度、溫度保持時間、升溫速度等)或反應混合物中之原料(4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚等)之比率進行調整。

【0039】

一實施方式中，PEEK之拉伸強度為48 MPa以上、50 MPa以上、52 MPa以上、54 MPa以上、56 MPa以上、58 MPa以上、60 MPa以上、62 MPa以上、64 MPa以上或66 MPa以上。藉此，可將PEEK更適宜地用於要求機械強度之用途。上限並無特別限定，例如為200 MPa以下、150 MPa以下或100 MPa以下。

PEEK之拉伸強度例如為48~200 MPa、較佳為54~150 MPa、更佳為60~100 MPa。

PEEK之拉伸強度係藉由實施例所記載之方法而測定之值。

【0040】

可使用本態樣之PEEK，製造例如含有該PEEK之顆粒。可使用該顆粒作為需要耐熱性、耐溶劑性、絕緣性等之各種成形材料。可使用該顆

粒，藉由例如使用模具之射出成形等成形方法來製造成形體。又，可使用該顆粒，藉由例如擠出成形、加壓成形、片材成形、膜成形等成形方法來製造成形體。

本態樣之PEEK之用途並無特別限定。PEEK例如適宜作為航空太空用途、齒輪、軸承等之類的滑動構件、各種樹脂組合物等。

包含本態樣之PEEK之成形體例如適宜作為航空太空用成形體、滑動構件用成形體、3D印表機用線材。又，包含該PEEK之成形體例如適宜作為航空太空用射出成形體、滑動構件用射出成形體。

【0041】

2. 聚醚醚酮之製造方法

本發明之一態樣之PEEK之製造方法包括：使4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚於反應混合物之最高溫度設為260~320°C之條件下進行反應。

【0042】

根據本態樣之PEEK之製造方法，可製造具有較高之結晶化溫度 T_c 之PEEK。其原因雖未必明確，但推定以下內容為原因之一。認為，通常用作單體之4,4'-二氯二苯甲酮之反應性較低，且容易發生自由基反應引起之副反應。但是，藉由使溫度條件等最佳化，可抑制自由基反應引起之副反應，並且會適宜地進行親核取代反應(該親核取代反應會使4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚藉由醚鍵而鍵結)等，推定上述情況係能夠製造出具有較高之結晶化溫度 T_c 之PEEK之原因之一。藉由本態樣之PEEK之製造方法所製造之PEEK可為上述本發明之一態樣之PEEK。

【0043】

4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚係用以使PEEK聚合之單體。

經過使4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚反應之步驟，可獲得作為該等化合物(單體單元)之共聚物之PEEK。

4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚可容易地合成，且亦可以市售品之形式獲取。

【0044】

本說明書中，「反應混合物」係指4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚之反應開始至反應結束之反應系，較佳為除該等單體以外還包含下述溶劑之溶液之形態。反應混合物之組成可隨著反應進行而變化。通常，隨著反應進行，反應混合物中之反應物(4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚)之濃度減少，產物(PEEK)之濃度上升。

【0045】

本說明書中，反應混合物之「最高溫度」係指4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚之反應開始至反應結束之過程中反應混合物達到之最高溫度(最高達到溫度)。

【0046】

一實施方式中，反應混合物之最高溫度可為260°C以上、265°C以上、270°C以上、275°C以上、280°C以上、285°C以上、290°C以上、超過290°C或295°C以上，且可為320°C以下、315°C以下、310°C以下或305°C以下。反應混合物之最高溫度於上述範圍內越接近300°C，則可獲得所製造之PEEK越高分子量化(換言之，所製造之PEEK之熔融流動指數越降低)之效果。反應混合物之最高溫度例如為260~320°C、較佳為超過290°C且為320°C以下、更佳為295~315°C。

【0047】

反應混合物之最高溫度並不限定於上述例，例如可為未達300°C、295°C以下、290°C以下、285°C以下、280°C以下、275°C以下、270°C以下或265°C以下，或者可為超過300°C、305°C以上、310°C以上或315°C以上。若處於該等範圍內，則即便於難以獲得PEEK高分子量化之效果之情形時，亦可獲得結晶化溫度Tc提高、拉伸強度提高之效果。

【0048】

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法包括：於將反應混合物升溫至150°C以上後進行溫度保持。進行溫度保持時之溫度並無特別限定，例如可為150~320°C。進行溫度保持之時間並無特別限定，例如可為0.1~12小時。

【0049】

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法包括將反應混合物升溫至150°C以上後進行1次升溫及1次溫度保持、或包括反覆進行複數次升溫及溫度保持。反覆進行之次數並無特別限定，例如可為2、3、4、5、6、7、8、9或10次。

藉由反覆進行複數次升溫及溫度保持，可有效率地進行反應。

【0050】

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法包括：將反應混合物於180~220°C下保持0.5~2小時、較佳為0.6~1.8小時、更佳為0.7~1.5小時(以下亦稱為「溫度保持(i)」)。藉此，可抑制原料揮發且促進反應，可獲得分子量更高之PEEK。

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法包括：將反應混合物於230~270°C下保持0.5~2小時、較佳為0.6~1.8小時、更佳為0.7~1.5小

時(以下亦稱為「溫度保持(ii)」)。藉此，可抑制原料揮發且促進反應，可獲得分子量更高之PEEK。

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法包括：將反應混合物於280~320°C下保持1~8小時、較佳為1~6小時、更佳為1~4小時(以下，亦稱為「溫度保持(iii)」)。藉此，可獲得所期望之分子量之PEEK。

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法可包括選自由上述溫度保持(i)~(iii)所組成之群中之2個或3個。2個或3個溫度保持較佳為從溫度較低開始依序實施。2個或3個溫度保持之間可包括使反應混合物升溫。

【0051】

使反應混合物升溫時之升溫速度並無特別限定，例如可為0.1~15°C/min、0.1~10°C/min、0.1~5°C/min或0.1~3°C/min。藉此，可抑制原料揮發且促進反應，可獲得分子量更高之PEEK。

【0052】

一實施方式中，本態樣之PEEK之製造方法中，從反應混合物之溫度達到150°C之時間點至達到最高溫度之時間點為止之時間為2.0~10小時。

【0053】

一實施方式中，反應混合物包含溶劑。包含溶劑之反應混合物可為溶液之形態。溶液可包含溶解於溶劑中之4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚。

溶劑並無特別限定，例如可使用中性極性溶劑。作為中性極性溶劑，例如可例舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二丙基乙醯胺、N,N-二甲基苯甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-異丙基-2-吡咯啉酮、N-異丁基-2-吡咯啉酮、N-正丙基-2-吡咯啉酮、N-正丁基-2-吡咯啉酮、

N-環己基-2-吡咯啉酮、N-甲基-3-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-3-甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基-3,4,5-三甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基-2-哌啉酮、N-乙基-2-哌啉酮、N-異丙基-2-哌啉酮、N-甲基-6-甲基-2-哌啉酮、N-甲基-3-乙基哌啉酮、二甲基亞砒、二乙基亞砒、1-甲基-1-側氧環丁砒、1-乙基-1-側氧環丁砒、1-苯基-1-側氧環丁砒、N,N'-二甲基咪唑啉酮、二苯基砒等。

【0054】

一實施方式中，反應混合物包含芳香族砒，相對於上述芳香族砒100質量份，沸點為270~330°C之溶劑之含量為0質量份以上且未達1質量份。藉此，容易控制反應溫度。

【0055】

反應混合物可包含1種或2種以上之溶劑。尤佳為反應混合物僅包含一種溶劑(單一溶劑)作為溶劑，藉此可簡化製程。

【0056】

一實施方式中，反應混合物包含碳酸鉀。藉此，可促進反應。

【0057】

一實施方式中，碳酸鉀滿足下述條件(A)及(B)之至少一個。藉此，可使所獲得之PEEK高分子量化。

(A)碳酸鉀之鬆密度為1.2 g/ml(1：升)以下。

(B)當將碳酸鉀之平均粒徑設為D(μm)、將比表面積設為S(m^2/g)時，滿足 $D/S \leq 600$ 。

【0058】

一實施方式中，碳酸鉀之鬆密度為1.2 g/ml以下、1.1 g/ml以下或1.0

g/ml以下，且為0.05 g/ml以上或0.10 g/ml以上。

又，碳酸鉀之鬆密度例如可為0.05 g/ml~1.2 g/ml、0.05 g/ml~1.1 g/ml、0.05 g/ml~1.0 g/ml、0.10 g/ml~1.2 g/ml、0.10 g/ml~1.1 g/ml、或0.10 g/ml~1.0 g/ml。

藉由使碳酸鉀之鬆密度為1.2 g/ml以下，可使所獲得之PEEK高分子量化。

碳酸鉀之鬆密度係藉由下述方法而測定之值。

將以0.1質量%之精度稱量之約50 g碳酸鉀(質量m(g))於未壓密之條件下輕輕地投入至經乾燥之100 ml量筒(最小刻度單位：1 ml)。將粉體層之上表面未壓密地小心整平，將鬆裝體積 V_0 (ml)讀取至最小刻度單位，根據下述式算出鬆密度。

$$\text{鬆密度(g/ml)} = m/V_0$$

再者，於鬆裝體積 V_0 超過100 ml之情形時，減少作為試樣之碳酸鉀之質量m，將鬆裝體積 V_0 調整至100 ml以下之容量，讀取鬆裝體積 V_0 ，算出鬆密度。

【0059】

一實施方式中，當將碳酸鉀之平均粒徑設為 $D(\mu\text{m})$ 、將比表面積設為 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 時， D/S 之值為600以下、550以下或500以下，且為0.1以上、0.2以上或0.5以上。

又， D/S 之值例如可為1~600、1~550、1~500、2~600、2~550、2~500、5~600、5~550、或5~500。

藉由 $D/S \leq 600$ ，可使所獲得之PEEK高分子量化。

碳酸鉀之平均粒徑 $D(\mu\text{m})$ 係藉由以下所記載之方法而測定之值。

使用Microtrac BEL股份有限公司製造之CAMSizer，藉由乾式法進行粒度分佈測定。利用振動進料器使試樣(碳酸鉀)落至測定部，用相機拍攝粒子並測定粒徑。於對所觀察到之圖像進行處理時，使用對來自粒子圖像之短徑之資料加以處理後之數值，利用測定裝置所具備之程式進行自動計算，藉此算出平均粒徑D。

碳酸鉀之比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 係藉由以下所示之方法進行測定。

(i)預處理

作為試樣(碳酸鉀)之預處理，使用Microtrac BEL公司製造之BELPREP vacII，以 100°C 實施1小時以上之加熱真空排氣，當真空度達到 $10\text{ Pa}(75\text{ mTorr})$ 時，結束預處理。

(ii)測定

使用Microtrac BEL公司製造之BELSORP-miniII，利用液氮溫度下之氮吸附法進行比表面積測定。氮導入量之設定以本裝置之「簡易模式」進行，目標相對壓設為 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 。

(iii)解析

使用BEL Master作為解析軟體。解析方法係依據JIS Z 8830：2013，從相對壓較高之測定結果選用4點以上，藉由BET多點法算出比表面積S。

【0060】

一實施方式中，藉由上述測定，碳酸鉀可使用例如鬆密度 $0.90[\text{g}/\text{ml}]$ 、平均粒徑 $D=460[\mu\text{m}]$ 、比表面積 $S=1.51[\text{m}^2/\text{g}]$ 、 $D/S=305$ 之碳酸鉀等。

【0061】

一實施方式中，反應混合物包含碳酸鉀以外之其他鹼金屬碳酸鹽、

鹼金屬碳酸氫鹽等鹼金屬鹽。該等鹼金屬鹽可與碳酸鉀併用。例如可併用碳酸鉀與碳酸鈉。

【0062】

作為鹼金屬碳酸鹽，可例舉碳酸鋰、碳酸鉀、碳酸鈉等。

作為可與碳酸鉀併用之鹼金屬碳酸氫鹽，例如可例舉碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等。

該等鹼金屬鹽可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0063】

反應混合物中之鹼金屬鹽(包括碳酸鉀及上述其他鹼金屬鹽)之合計濃度並無特別限定。

一實施方式中，相對於調配至反應混合物中之對苯二酚100 mol份，反應混合物中之鹼金屬鹽之合計調配量為100 mol份以上，且為180 mol份以下、160 mol份以下、140 mol份以下或120 mol份以下。若鹼金屬鹽之合計調配量為100 mol份以上，則可縮短反應時間。若鹼金屬鹽之合計調配量為180 mol份以下，則可抑制凝膠成分之生成。又，相對於調配至反應混合物中之對苯二酚100 mol份，反應混合物中之鹼金屬鹽之合計調配量例如為100~180 mol份、較佳為100~140 mol份、更佳為100~120 mol份。

一實施方式中，以上述調配量調配碳酸鉀作為鹼金屬鹽。

【0064】

一實施方式中，反應混合物不含氟化鈉、氟化鉀、氟化鉀及氟化鈉中任一者。本態樣中，即便不包含該等化合物，亦可獲得高分子量之PEEK。又，藉由不包含該等化合物，可避免該等化合物殘留於所獲得之

PEEK中，可削減純化成本。藉此，能以低成本製造具有較高之結晶化溫度 T_c 之PEEK。

【0065】

供於反應之4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP)與對苯二酚(HQ)之mol比([DCBP] : [HQ])並無特別限定。

mol比([DCBP] : [HQ])可適當調整以控制所獲得之PEEK之分子量等。

一實施方式中，mol比([DCBP] : [HQ])為47.5 : 52.5 ~ 52.5 : 47.5、48.0 : 52.0 ~ 52.0 : 48.0、48.5 : 51.5 ~ 51.5 : 48.5、49.0 : 51.0 ~ 51.0 : 49.0或49.5 : 50.5 ~ 50.5 : 49.5。

4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP)之mol數可大於對苯二酚(HQ)之mol數，可小於對苯二酚(HQ)之mol數，亦可兩者之mol數相同。

【0066】

一實施方式中，反應混合物中之4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚之合計濃度(調配量基準)並無特別限定，例如為1.0 mol/l以上、1.2 mol/l以上、1.3 mol/l以上、1.4 mol/l以上或1.5 mol/l以上，且為6.0 mol/l以下、5.0 mol/l以下或4.0 mol/l以下。又，反應混合物中之4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚之合計濃度(調配量基準)例如為1.0 ~ 6.0 mol/l、較佳為1.3 ~ 5.0 mol/l、更佳為1.5 ~ 4.0 mol/l。

【0067】

一實施方式中，作為供於上述反應之單體，不使用4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚以外之其他單體。

【0068】

一實施方式中，上述反應中，於無損本發明效果之範圍內併用4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚以外之其他單體。

【0069】

一實施方式中，以供於反應之全部單體作為基準，4,4'-二氯二苯甲酮及對苯二酚之合計比率(質量%)為50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、97質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上或100質量%。

【0070】

本態樣中，反應混合物之容量並無特別限定。

一實施方式中，反應混合物之容量為0.1 l以上、0.2 l以上、0.3 l以上、0.5 l以上、1 l以上、2 l以上、5 l以上、10 l以上。上限並無特別限定。

【0071】

一實施方式中，反應開始時反應混合物之70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上或實質上100質量%為：

4,4'-二氯二苯甲酮、對苯二酚、鹼金屬鹽及溶劑；或

4,4'-二氯二苯甲酮、對苯二酚、選自由碳酸鉀及碳酸鈉所組成之群中之1種以上之鹼金屬鹽以及二苯基砒；或

4,4'-二氯二苯甲酮、對苯二酚、碳酸鉀及二苯基砒。

再者，於「實質上100質量%」之情形時，可包含不可避免之雜質。

【0072】

4,4'-二氯二苯甲酮與對苯二酚之反應可於惰性氣體氛圍中實施。惰

性氣體並無特別限定，例如可例舉氮氣、氫氣等。

[實施例]

【0073】

以下對本發明之實施例進行說明，但本發明並不受該等實施例限定。

【0074】

(實施例1)

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管及連接於冷凝管之水回收容器之300 ml之四口燒瓶中，加入4,4'-二氯二苯甲酮40.572 g(0.162 mol)、對苯二酚17.787 g(0.162 mol)、碳酸鉀25.699 g(0.186 mol)及二苯基礬139.60 g，並流通氮氣。

【0075】

使反應混合物於下述溫度控制下進行反應。

<溫度控制>

- (1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C
- (2)於200°C下保持1小時
- (3)以30分鐘從200°C升溫至250°C
- (4)於250°C下保持1小時
- (5)以30分鐘從250°C升溫至260°C
- (6)於260°C下保持2小時

【0076】

反應結束後，利用摻合機(WARING公司製造之7010HS)對產物進行粉碎，依序用丙酮、水進行洗淨後，於180°C之乾燥機中加以乾燥，獲得

粉末狀之PEEK。

【0077】

將所獲得之PEEK供於下述(1)~(4)之測定。

【0078】

(1)熔融流動指數(MI)

使用TATEYAMA KAGAKU HIGH-TECHNOLOGIES股份有限公司製造之熔融指數測定儀(L-227)，依據ASTM D 1238-13，於樹脂溫度380℃、荷重2.16 kg下測定PEEK之熔融流動指數。

【0079】

(2)示差掃描熱量測定(DSC)

於鋁製鍋中稱取PEEK 5 mg，使用示差掃描熱量計(珀金埃爾默公司製造之「DSC8500」)進行溫度掃描測定。按照如下順序進行溫度掃描：以20℃/分鐘從20℃升溫至420℃、以-20℃/分鐘從420℃降溫至20℃，讀取降溫時所觀測到之結晶化之放熱峰，求出結晶化溫度T_c。

【0080】

(3)燃燒離子層析

藉由燃燒離子層析法測定PEEK中之氟原子之含量a及氯原子之含量b。

具體而言，將試樣導入至燃燒爐內，使其於含有氧之燃燒氣體中燃燒，將所產生之氣體捕集至吸收液中後，利用離子層析對該吸收液進行分離定量。定量值係基於參考已知濃度繪製之校準曲線求出。以下示出測定條件。

<試樣燃燒>

燃燒裝置：三菱化學分析科技股份有限公司製造之AQF-2100H

燃燒爐設定溫度：前段800℃、後段1100℃

氫氣流量：400 ml/min

氧氣流量：200 ml/min

吸收液：過氧化氫溶液

<離子層析>

分析裝置：Thermo Fisher Scientific股份有限公司製造之Integrion

管柱：將保護管柱(Dionex IonPac AG12A)及分離管柱(Dionex IonPac AS12A)連結後使用(管柱均為DIONEX公司製造)

溶析液：Na₂CO₃(2.7 mmol/l) + NaHCO₃(0.3 mmol/l)

流速：1.5 ml/min

管柱溫度：30℃

測定模式：抑制模式

檢測器：導電率檢測器

再者，上述測定方法中之氟原子及氯原子之檢測極限為2 mg/kg。於該等原子未達檢測極限之情形時，表1中表示為「<2」(mg/kg)(其後之表2亦同樣如此)。

【0081】

(4)還原黏度 η_{sp}/c

針對將PEEK以濃度成為0.1 g/dl之方式溶解於濃硫酸(純度95質量%以上)中所獲得之溶液，於25℃下，依據JIS K7367-5：2000，使用烏氏黏度計測定還原黏度 η_{sp}/c 。

【0082】

將以上之結果示於表1。

【0083】

(實施例2)

於實施例1中，將溫度控制變更如下，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得粉末狀之PEEK。將所獲得之PEEK供於與實施例1相同之測定，將測定結果示於表1。

<溫度控制>

- (1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C
- (2)於200°C下保持1小時
- (3)以30分鐘從200°C升溫至250°C
- (4)於250°C下保持1小時
- (5)以30分鐘從250°C升溫至280°C
- (6)於280°C下保持2小時

【0084】

(實施例3)

於實施例1中，將溫度控制變更如下，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得粉末狀之PEEK。將所獲得之PEEK供於與實施例1相同之測定，將測定結果示於表1。

<溫度控制>

- (1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C
- (2)於200°C下保持1小時
- (3)以30分鐘從200°C升溫至250°C
- (4)於250°C下保持1小時
- (5)以30分鐘從250°C升溫至300°C

(6)於300°C下保持2小時

【0085】

(實施例4)

於實施例1中，將溫度控制變更如下，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得粉末狀之PEEK。將所獲得之PEEK供於與實施例1相同之測定，將測定結果示於表1。

<溫度控制>

(1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C

(2)於200°C下保持1小時

(3)以30分鐘從200°C升溫至250°C

(4)於250°C下保持1小時

(5)以30分鐘從250°C升溫至320°C

(6)於320°C下保持2小時

【0086】

(比較例1)

於實施例1中，將溫度控制變更如下，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得粉末狀之PEEK。將所獲得之PEEK供於與實施例1相同之測定，將測定結果示於表1。

<溫度控制>

(1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C

(2)於200°C下保持1小時

(3)以30分鐘從200°C升溫至250°C

(4)於250°C下保持1小時

(5)以30分鐘從250℃升溫至340℃

(6)於340℃下保持2小時

【0087】

[表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1
反應混合物之最高溫度[℃]	260	280	300	320	340
MI[g/10 min]	1360	0.3	0.001	0.03	31
結晶化溫度Tc[℃]	275	270	257	261	254
氟原子之含量[mg/kg]	<2	<2	<2	<2	<2
氯原子之含量[mg/kg]	7400	2700	1100	670	600
還原黏度 η_{sp}/c [dl/g]	0.34	0.85	1.34	1.00	0.60

【0088】

<評價>

由表1可知，根據本發明之PEEK之製造方法，可獲得具有較高之結晶化溫度Tc(具體為255℃以上)之PEEK。又，可知，反應混合物之最高溫度越接近300℃，熔融流動指數(MI)越降低，PEEK越會高分子量化。

【0089】

(實施例5)

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管及連接於冷凝管之水回收容器之300 ml之四口燒瓶中，加入4,4'-二氯二苯甲酮41.224 g(0.164 mol)、對苯二酚17.803 g(0.162 mol)、碳酸鉀25.717 g(0.186 mol)及二苯基碸140.00 g，並流通氮氣。

【0090】

使反應混合物於下述溫度控制下進行反應。

<溫度控制>

(1)升溫至150℃後，以30分鐘升溫至200℃

(2)於200℃下保持1小時

(3)以30分鐘從200℃升溫至250℃

(4)於250℃下保持1小時

(5)以30分鐘從250℃升溫至280℃

(6)於280℃下保持2小時

【0091】

反應結束後，利用摻合機(WARING公司製造之7010HS)對產物進行粉碎，依序用丙酮、水進行洗淨後，於180℃之乾燥機中加以乾燥，獲得粉末狀之PEEK。

【0092】

將所獲得之PEEK供於與實施例1相同之測定及下述拉伸強度測定。

<拉伸強度>

使用井元製作所製造之真空加壓機，將PEEK於380℃下加壓成形成2 mm厚，於200℃下進行退火，獲得加壓成形板。將該加壓成形板切削成JIS K7161所規定之啞鈴狀5A形，作為試片。對所獲得之試片，以試驗速度5 mm/分鐘、夾頭間距離50 mm進行拉伸試驗，測定拉伸強度。

【0093】

將以上之結果示於表2。

【0094】

(實施例6)

於實施例5中，將溫度控制變更如下，除此以外，以與實施例5相同之方式獲得粉末狀之PEEK。將所獲得之PEEK供於與實施例5相同之測定，將測定結果示於表2。

<溫度控制>

- (1)升溫至150°C後，以30分鐘升溫至200°C
- (2)於200°C下保持1小時
- (3)以30分鐘從200°C升溫至250°C
- (4)於250°C下保持1小時
- (5)以30分鐘從250°C升溫至300°C
- (6)於300°C下保持2小時

【0095】

表2中亦示出將上述比較例1所獲得之PEEK供於上述拉伸強度測定之結果。

【0096】

[表2]

	實施例5	實施例6	比較例1
反應混合物之最高溫度[°C]	280	300	340
MI[g/10 min]	51	34	31
結晶化溫度Tc[°C]	273	267	254
氟原子之含量[mg/kg]	<2	<2	<2
氯原子之含量[mg/kg]	5600	4500	600
還原黏度 η_{sp}/c [dl/g]	0.45	0.59	0.60
拉伸強度[MPa]	66	75	47

【0097】

<評價>

由表2可知，具有較高之結晶化溫度Tc之PEEK顯示出拉伸強度優異之傾向。

【0098】

上述中對本發明之若干實施方式及/或實施例進行了詳細說明，但業者容易於實質上不脫離本發明之新穎之指示及效果之條件下，對該等例示之實施方式及/或實施例進行多種變更。因此，該等多種變更包含於本發

明之範圍內。

將本說明書所記載之文獻、及作為本案之巴黎公約優先權之基礎的申請案之全部內容均引用於此。

物升溫至150°C以上後，反覆進行複數次升溫與溫度保持。

【請求項8】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於180~220°C下保持0.5~2小時。

【請求項9】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於230~270°C下保持0.5~2小時。

【請求項10】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其包括：將上述反應混合物於280~320°C下保持1~8小時。

【請求項11】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中從上述反應混合物之溫度達到150°C之時間點至達到上述最高溫度之時間點為止之時間為2.0~10小時。

【請求項12】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之結晶化溫度 T_c 為255°C以上。

【請求項13】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之熔融流動指數為100 g/10 min以下。

【請求項14】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中所製造之聚醚醚酮之還原黏度 η_{sp}/c 為0.40~1.00 dl/g。

【請求項15】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中上述最高溫度超過290°C。

【請求項16】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中上述反應混合物僅包含1種溶劑作為溶劑。

【請求項17】

如請求項5或6之聚醚醚酮之製造方法，其中上述反應混合物不含氟化鈉、氟化鉀、氟化銣及氟化銇中任一者。