



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116209708 B

(45) 授权公告日 2024.11.19

(21) 申请号 202180060621.7

(22) 申请日 2021.09.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116209708 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(30) 优先权数据
2020-147624 2020.09.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/032222 2021.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/050332 JA 2022.03.10

(73) 专利权人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 菅浩一 千贺实 熊谷洸
村上祐子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 王铭浩

(51) Int.Cl.
C08G 65/40 (2006.01)
C08L 71/10 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
C08K 3/013 (2006.01)

(56) 对比文件
JP S62148524 A, 1987.07.02
US 4952665 A, 1990.08.28

审查员 范燕迪

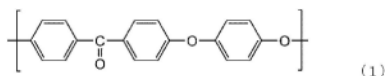
权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

聚醚醚酮、组合物和片

(57) 摘要

一种聚醚醚酮,其包含下述式(1)所示的重复单元,所述聚醚醚酮满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,且在主链的一端或两端具有羟基。(A)氟原子的含量a小于2mg/kg。(B)氯原子的含量b为2mg/kg以上。

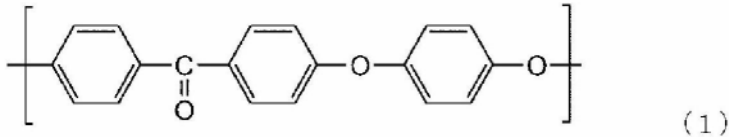


1. 一种组合物,其包含:聚醚醚酮,所述聚醚醚酮包含下述式(1)所示的重复单元,所述聚醚醚酮满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,且在主链的一端或两端具有羟基,所述聚醚醚酮的¹H-NMR测定中的羟基的 α 位的峰相对于主链峰的面积比为0.24%~2.00%;和

选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上,

所述聚醚醚酮的特性粘度 η_{inh} 为0.50dl/g~2.00dl/g,

用于制造所述聚醚醚酮的反应混合物中作为碱金属盐仅包含碳酸钾,



(A) 氟原子的含量a小于2mg/kg,

(B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述聚醚醚酮的原料中包含4,4'-二氯二苯甲酮。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述聚醚醚酮的比浓粘度 η_{sp}/c 为0.40dl/g~1.00dl/g。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上为选自短切原丝、粗纱、织物、无纺布和单向材料中的1种以上的形态。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上为玻璃纤维。

6. 一种片,其包含:

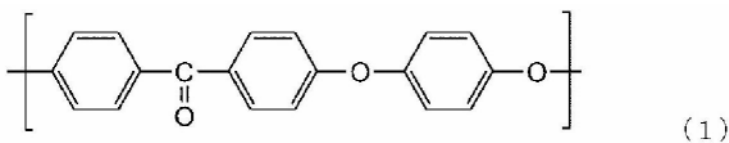
包含选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上作为构成材料的布;以及

浸渗在所述布中的聚醚醚酮,

所述聚醚醚酮包含下述式(1)所示的重复单元且满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,且在主链的一端或两端具有羟基,所述聚醚醚酮的¹H-NMR测定中的羟基的 α 位的峰相对于主链峰的面积比为0.24%~2.00%,

所述聚醚醚酮的特性粘度 η_{inh} 为0.50dl/g~2.00dl/g,

用于制造所述聚醚醚酮的反应混合物中作为碱金属盐仅包含碳酸钾,



(A) 氟原子的含量a小于2mg/kg,

(B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

7. 根据权利要求6所述的片,其中,所述布为单向材料。

聚醚醚酮、组合物和片

技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚醚酮、组合物和片。

[0002] 具体而言,本发明涉及通过配合无机化合物而能够发挥优异的机械强度的聚醚醚酮、组合物和片。

背景技术

[0003] 作为工程塑料的代表树脂,已知聚醚醚酮(以下,有时将聚醚醚酮称为“PEEK”)。

[0004] 通常,在制造PEEK时,使用被认为反应性高的4,4'-二氟二苯甲酮和氢醌作为原料。

[0005] 另一方面,专利文献1中,在制造PEEK时,以使用芳香族砒100质量份和沸点为270~330°C的溶剂1~20质量份的混合溶剂作为必须条件,使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌作为原料。

[0006] 另外,专利文献2中,在制造PEEK时,以在选自氟化钠、氟化钾、氟化铷和氟化铯中的1种以上碱金属氟化物的存在下作为必须条件,使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌作为原料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平3-122120号公报

[0010] 专利文献2:日本特开昭64-65129号公报

发明内容

[0011] 然而,在以专利文献1、2为代表的现有技术的PEEK中,从提高机械强度的观点出发,发现了进一步改善的余地。

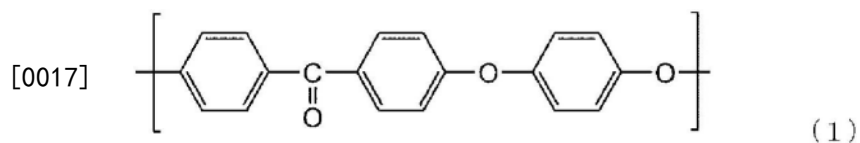
[0012] 本发明的目的之一在于提供通过配合无机化合物而能够发挥优异的机械强度的聚醚醚酮、组合物和片。

[0013] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过在特定的PEEK中配合无机化合物,可以发挥优异的机械强度,从而完成了本发明。

[0014] 根据本发明,能够提供以下的聚醚醚酮等。

[0015] 1.一种聚醚醚酮,其包含下述式(1)所示的重复单元,所述聚醚醚酮满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,且在主链的一端或两端具有羟基。

[0016] [化学式1]



[0018] (A) 氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0019] (B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

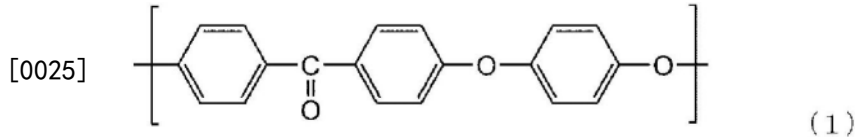
[0020] 2. 根据1所述的聚醚醚酮,其原料中包含4,4'-二氯二苯甲酮。

[0021] 3. 根据1或2所述的聚醚醚酮,其中,¹H-NMR测定中的羟基的 α 位的峰相对于主链峰的面积比为0.10~2.00%。

[0022] 4. 根据1~3中任一项所述的聚醚醚酮,其中,比浓粘度 η_{sp}/c 为0.40~1.00dl/g。

[0023] 5. 一种组合物,其包含聚醚醚酮和无机化合物,所述聚醚醚酮包含下述式(1)所示的重复单元且满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

[0024] [化学式2]



[0026] (A) 氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0027] (B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0028] 6. 根据5所述的组合物,其中,上述聚醚醚酮在主链的一端或两端具有羟基。

[0029] 7. 根据5或6所述的组合物,其中,上述聚醚醚酮的¹H-NMR测定中的羟基的 α 位的峰相对于主链峰的面积比为0.10~2.00%。

[0030] 8. 根据5~7中任一项所述的组合物,其中,上述聚醚醚酮的比浓粘度 η_{sp}/c 为0.40~1.00dl/g。

[0031] 9. 根据5~8中任一项所述的组合物,其中,上述无机化合物为选自玻璃纤维、碳纤维和氮化硼中的1种以上。

[0032] 10. 根据5~9中任一项所述的组合物,其中,上述无机化合物为选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上,所述无机化合物为选自短切原丝、粗纱、织物、无纺布和单向材料中的1种以上的形态。

[0033] 11. 根据5~10中任一项所述的组合物,其中,上述无机化合物为玻璃纤维。

[0034] 12. 一种片,其包含:

[0035] 包含无机化合物的布;以及

[0036] 浸渗在上述布中的1~4中任一项所述的聚醚醚酮。

[0037] 13. 根据12所述的片,其中,上述布为单向材料。

[0038] 14. 根据12或13所述的片,其中,上述布包含选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上。

[0039] 根据本发明,能够提供通过配合无机化合物而能够发挥优异的机械强度的聚醚醚酮、组合物和片。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的聚醚醚酮、组合物和片进行详述。

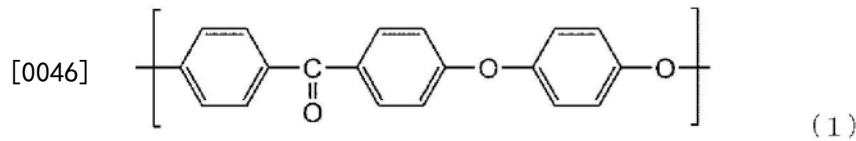
[0041] 需要说明的是,在本说明书中,“x~y”表示“x以上且y以下”的数值范围。关于数值范围所记载的上限值和下限值可以任意组合。

[0042] 另外,在以下记载的本发明所涉及的方式的各个实施方式中,可以将互不相悖的实施方式彼此组合两个以上,将两个以上的实施方式组合而成的实施方式也是本发明所涉及的方式的实施方式。

[0043] 1. 聚醚醚酮

[0044] 本发明的一个方式的PEEK包含下述式(1)所示的重复单元,所述PEEK满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者,且在主链的一端或两端具有羟基。

[0045] [化学式3]



[0047] (A) 氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0048] (B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0049] 本方式的PEEK通过配合无机化合物,能够发挥优异的机械强度。

[0050] 发挥这样的效果的理由未必明确,但推定通过PEEK所具有的羟基,PEEK与无机化合物的界面成为适于发挥优异的机械强度的状态等。

[0051] 这里所说的机械强度例如可以是拉伸强度等。

[0052] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的¹H-NMR测定中的羟基的 α 位的峰相对于主链峰的面积比(以下,有时简称为“面积比X”)为0.10~2.00%。

[0053] 需要说明的是,面积比X是通过实施例记载的¹H-NMR测定求出的值。在求出面积比X时,主链峰的面积以将化学位移7.32ppm的强度与7.36ppm的强度用直线(基线)连接、并对由该基线和峰包围的范围进行积分而得到的值的形式求出。另外,羟基的 α 位的峰的面积以将化学位移6.98ppm的强度与7.03ppm的强度用直线(基线)连接、并对该基线与峰所包围的范围进行积分而得到的值的形式求出。

[0054] 在一个实施方式中,本方式的PEEK由面积比X相等的1种PEEK形成。

[0055] 在一个实施方式中,本方式的PEEK为面积比X彼此不同的2种以上的PEEK的混合物。在该情况下,在混合物的¹H-NMR测定中,面积比X为0.10~2.00%。在此,上述2种以上的PEEK可以包含面积比X为0%的PEEK,也可以不包含面积比X为0%的PEEK。

[0056] 在一个实施方式中,面积比X为0.10%以上、0.12%以上或0.14%以上,另外,为2.0%以下、1.8%以下或1.6%以下。另外,面积比X例如可以为0.10~2.0%、0.12~1.8%或0.14~1.6%。由此,良好地发挥本发明的效果。

[0057] 在一个实施方式中,在使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌合成PEEK时,通过使4,4'-二氯二苯甲酮相对于氢醌的mol比接近1.00,能够使面积比X为0.10~2.00%。

[0058] 在一个实施方式中,在使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌合成PEEK时,以在4,4'-二氯二苯甲酮的Cl1末端与氢醌的OH末端未完全反应的状态下停止反应的方式调整反应时间,由此能够使面积比X为0.10~2.00%。

[0059] PEEK的氟原子的含量a和氯原子的含量b是通过实施例记载的燃烧离子色谱法测定的值。

[0060] 在一个实施方式中,PEEK的氟原子的含量a小于2mg/kg。由此,良好地发挥本发明的效果。下限没有特别限定,例如可以为0mg/kg。

[0061] 在此,氟原子的含量a是PEEK的分子结构中所含的氟原子的含量a1与作为PEEK的分子结构中不含的成分(游离成分)所含的氟原子的含量a2的合计。

[0062] 在一个实施方式中,通过在PEEK合成时不使用包含氟原子的原料(例如4,4'-二氯二苯甲酮等)或减少PEEK合成时的包含氟原子的原料的使用量,能够使PEEK的氟原子的含

量a小于2mg/kg。

[0063] 在一个实施方式中,氟原子的含量a2中的上述游离成分为氟化钾和4,4'-二氟二苯甲酮中的一者或两者。

[0064] 在一个实施方式中,PEEK的氯原子的含量b为2mg/kg以上、10mg/kg以上、100mg/kg以上、500mg/kg以上、700mg/kg以上、1000mg/kg以上、2000mg/kg以上、33000mg/kg以上或4000mg/kg以上。由此,良好地发挥本发明的效果。上限没有特别限定,例如可以为10000mg/kg以下、9000mg/kg以下、8000mg/kg以下、7000mg/kg以下或6000mg/kg以下。

[0065] 另外,PEEK的氯原子的含量b例如为2~10000mg/kg,优选为700~9000mg/kg,更优选为1000~8000mg/kg。

[0066] 在此,氯原子的含量b是PEEK的分子结构中所含的氯原子的含量b1与作为PEEK的分子结构中不含的成分(游离成分)所含的氯原子的含量b2的合计。

[0067] 在一个实施方式中,通过在PEEK合成时的原料中包含4,4'-二氯二苯甲酮,能够使PEEK的氯原子的含量b为2mg/kg以上。另外,作为PEEK合成时的原料,使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌,通过增大4,4'-二氯二苯甲酮的使用量相对于氢醌的使用量的比例,能够使PEEK的氯原子的含量b在2mg/kg以上的范围内增大。

[0068] 在一个实施方式中,氯原子的含量b1为0mg/kg以上、100mg/kg以上、200mg/kg以上、或400mg/kg以上。上限没有特别限定,例如可以为10000mg/kg以下、9000mg/kg以下、8000mg/kg以下或7000mg/kg以下。

[0069] 在一个实施方式中,氯原子的含量b2为0mg/kg以上、2mg/kg以上、5mg/kg以上或10mg/kg以上。上限没有特别限定,例如可以为500mg/kg以下、400mg/kg以下或300mg/kg以下。

[0070] 在一个实施方式中,上述氯原子的含量b2中的上述游离成分为氯化钾和4,4'-二氯二苯甲酮中的一者或两者。

[0071] PEEK中以作为游离成分的氯化钾的形式含有的氯原子通过以下的方法进行定量。

[0072] <PEEK中以作为游离成分的氯化钾的形式含有的氯原子的测定方法>

[0073] 将固体试样(PEEK)在混合器中粉碎,依次用丙酮、水洗涤,在180°C的防爆干燥机中干燥。需要说明的是,在使用刚生成PEEK的反应后的反应混合物(产物)作为试样的情况下,在反应结束后,将产物冷却固化而制成上述固体试样。所使用的混合器没有特别限定,例如可以使用Waring公司制7010HS。

[0074] 称量干燥后的试样约1g,向其中加入超纯水100ml(1:升),在液温50°C搅拌20分钟,放冷后,进行过滤,由此分离成固体成分和水溶液。利用离子色谱法对水溶液进行分析,基于由已知浓度的参照制作的标准曲线对水溶液中的氯离子进行定量。离子色谱的条件如下所述。

[0075] <离子色谱>

[0076] 分析装置: Metrohm 940IC Vario

[0077] 柱: 将作为保护柱的(Metrosep A Supp 5Guard)和作为分离柱的(Metrosep A Supp 4)连结来使用(柱均为Metrohm公司制)洗脱液: Na_2CO_3 (1.8mmol/l) + NaHCO_3 (1.7mmol/l)

[0078] 流速: 1.0ml/min

[0079] 柱温:30°C

[0080] 测定模式:抑制方式

[0081] 检测器:电导率检测器

[0082] PEEK中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子通过以下的方法进行定量。

[0083] <PEEK中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的测定方法>

[0084] 将固体试样(PEEK)在混合器中粉碎,依次用丙酮、水洗涤,在180°C的防爆干燥机中干燥。需要说明的是,在使用刚生成PEEK的反应后的反应混合物(产物)作为试样的情况下,在反应结束后,将产物冷却固化而制成上述固体试样。所使用的混合器没有特别限定,例如可以使用Waring公司制7010HS。

[0085] 在茄形烧瓶中称量干燥后的试样约1g,向其中加入丙酮10ml和沸腾石,在水浴中加热回流5小时。放冷至室温后,通过过滤除去固体成分。用蒸发仪使所得到的丙酮溶液干固后,用全量吸移管(whole pipette)加入丙酮10ml进行再溶解。通过用气相色谱对其进行测定,算出试样中的4,4'-二氯二苯甲酮的量(mg/kg)。PEEK中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的量(mg/kg)通过以下的计算式进行换算。

[0086] PEEK中以作为游离成分的4,4'-二氯二苯甲酮的形式含有的氯原子的量(mg/kg) = 试样中的4,4'-二氯二苯甲酮的量(mg/kg) ÷ 251.11(4,4'-二氯二苯甲酮的分子量) × 35.45(氯的原子量) × 24,4'-二氯二苯甲酮的定量值基于由已知浓度的参照制作的标准曲线求出。以下示出测定条件。

[0087] <气相色谱>

[0088] 分析装置:Agilent Technologies 7890B

[0089] GC柱:Agilent Technologies DB-5MS(长度30m,内径0.25mm,膜厚0.25μm)

[0090] 注入口温度:250°C

[0091] 烘箱温度:100°C(1min) → 30°C/min → 250°C(10min)

[0092] 流速:1ml/min

[0093] 注入量:1μl

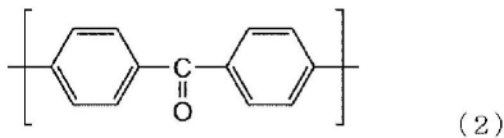
[0094] 分流比:40:1

[0095] 检测器:FID

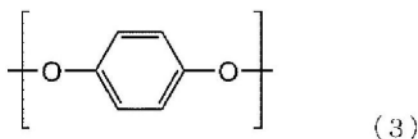
[0096] 检测器温度:250°C

[0097] 式(1)所示的重复单元为下述式(2)所示的结构单元与下述式(3)所示的结构单元的连结体。

[0098] [化学式4]



[0099]



[0100] 在一个实施方式的PEEK中,式(2)所示的结构单元配置于分子链的1个以上的末

端。在该情况下,与该结构单元键合的末端结构可以为氯原子(C1)。

[0101] 在一个实施方式的PEEK中,式(3)所示的结构单元配置于分子链的1个以上的末端。在该情况下,与该结构单元键合的末端结构例如可以为氢原子(H)等(在末端结构为氢原子(H)时,与该结构单元中的氧原子(O)一起形成羟基)。

[0102] PEEK的末端结构例如可以是上述氯原子(C1)、羟基被氢原子(H)等取代的结构等。需要说明的是,末端结构并不限于这些例子,可以为任意的结构。

[0103] 在一个实施方式中,PEEK不含式(1)所示的重复单元以外的其他结构单元。其中,分子链的末端可以具有如上所述的末端结构。

[0104] 在一个实施方式中,PEEK不含式(2)和式(3)所示的结构单元以外的其他结构单元。其中,分子链的末端可以具有如上所述的末端结构。

[0105] 在一个实施方式中,PEEK在不损害本发明效果的范围内包含式(2)和式(3)所示的结构单元以外的其他结构单元。

[0106] 在一个实施方式中,以供于反应的全部单体为基准,全部单体中所含的式(2)和式(3)所示的结构单元的合计比例(质量%)为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或100质量%。

[0107] 在一个实施方式中,PEEK中,式(2)所示的结构单元与式(3)所示的结构单元的mol比([1A]:[2A])为47.5:52.5~52.5:47.5、48.0:52.0~52.0:48.0、48.5:51.5~51.5:48.5、49.0:51.0~51.0:49.0或49.5:50.5~50.5:49.5。

[0108] 式(2)所示的结构单元的mol数可以大于式(3)所示的结构单元的mol数,也可以小于式(3)所示的结构单元的mol数,还可以与式(3)所示的结构单元的mol数相同。

[0109] 如果构成PEEK的全部单体中所含的式(2)和式(3)所示的结构单元的合计比例为100质量%,则通常上述的mol比为1:1。

[0110] 在一个实施方式中,PEEK的熔体流动指数(简称“MI”:与ASTM D 1238-13中记载的熔体流动速率(简称“MFR”)同义)为1500g/10min以下、1000g/10min以下、500g/10min以下、300g/10min以下、200g/10min以下、100g/10min以下、80g/10min以下或60g/10min以下,另外,为0.0001g/10min以上、0.0005g/10min以上或0.001g/10min以上。

[0111] 另外,PEEK的熔体流动指数例如为0.0001~1500g/10min,优选为0.0005~500g/10min,更优选为0.001~100g/10min。

[0112] PEEK的熔体流动指数优选为100g/10min以下。熔体流动指数为100g/10min以下的PEEK被充分高分子量化,例如可以优选应用利用挤出机的造粒。

[0113] PEEK的熔体流动指数是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0114] PEEK的熔体流动指数可以通过反应混合物的温度条件(最高温度、温度保持时间、升温速度等)、反应混合物中的原料(4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌等)的比率来调整。

[0115] 需要说明的是,PEEK的熔体流动指数也可以通过下述的测定方法进行测定,在通过该测定方法进行测定的情况下,优选的范围等也如上所述。

[0116] 使用株式会社TATEYAMA KAGAKU HIGH-TECHNOLOGIES制熔体流动指数仪(L-220),按照JIS K 7210-1:2014(ISO 1133-1:2011),在下述的测定条件下测定PEEK的熔体流动指数。

[0117] [测定条件]

[0118] • 测定温度(树脂温度):380°C

[0119] • 测定载荷:2.16kg

[0120] • 料筒内径:9.550mm

[0121] • 模头内径:2.095mm

[0122] • 模头长度:8.000mm

[0123] • 活塞头的长度:6.35mm

[0124] • 活塞头的直径:9.474mm

[0125] • 活塞重量:110.0g(上述测定载荷包含活塞重量)

[0126] • 操作:

[0127] 试样事先在150°C干燥2小时以上。将试样投入到料筒中,插入活塞并预热6分钟。施加载荷,取下活塞引导件,从模头挤出熔融的试样。在活塞移动的规定范围和规定时间(t [s])切取样品并测量重量(m [g])。根据下式求出MI。 $MI [g/10min] = 600/t \times m$

[0128] 在一个实施方式中,PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 为0.36dl/g以上、超过0.36dl/g、0.37dl/g以上、0.38dl/g以上、0.39dl/g以上、0.40dl/g以上、0.46dl/g以上或0.48dl/g以上,另外,为1.50dl/g以下、1.30dl/g以下或1.20dl/g以下。

[0129] 另外,PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 的优选范围例如为0.36~1.50dl/g、超过0.36且为1.50dl/g以下、0.37~1.50dl/g、0.40~1.50dl/g、0.46~1.30dl/g或0.48~1.20dl/g。由此,可以得到确保成形时的适当的熔融流动性、并且显示出更优异的强度的成形材料。

[0130] PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 是通过实施例记载的方法测定的值。在该实施例所记载的方法中,测定用的硫酸溶液(试样溶液)中的PEEK浓度为0.1g/dl。

[0131] PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 可以通过反应混合物的温度条件(最高温度、温度保持时间、升温速度等)、反应混合物中的原料(4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌等)的比率来调整。下述比浓粘度 η'_{sp}/c 也是同样的。

[0132] 需要说明的是,PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 也可以通过下述测定方法进行测定,在通过该测定方法进行测定的情况下,优选的范围等也如上所述。

[0133] 将PEEK在120°C真空干燥6小时。接下来,将该PEEK溶解于浓硫酸(纯度98质量%),以PEEK的浓度 C [g/dl]成为0.1g/dl的方式用容量瓶进行制备,得到试样溶液。接下来,按照JIS K 7367-5:2000(ISO 1628-5:1998),使用25°C的恒温水槽(运动粘度测定用恒温槽(THOMAS KAGAKU器械株式会社TV-5S))和乌氏粘度计(No.2)测定溶剂(浓硫酸(纯度98质量%))的流下时间 t_0 [s]和试样溶液的流下时间 t [s],根据下式求出比浓粘度 η_{sp}/c 。比浓粘度 η_{sp}/c [dl/g] = $(t-t_0)/(t_0 \times C)$

[0134] 在一个实施方式中,关于PEEK,对于将该PEEK以0.5g/dl的浓度溶解于浓硫酸而得到的硫酸溶液(试样溶液),在25°C测定的比浓粘度 η'_{sp}/c (不是通过实施例记载的方法测定的比浓粘度 η_{sp}/c)为超过0.36dl/g、0.37dl/g以上、0.38dl/g以上、0.39dl/g以上、0.40dl/g以上、0.46dl/g以上、0.48dl/g以上、0.50dl/g以上或0.52dl/g以上,另外,为1.50dl/g以下、1.30dl/g以下或1.20dl/g以下。

[0135] PEEK的比浓粘度 η'_{sp}/c 的优选范围例如为超过0.36且1.50dl/g以下、0.37~1.50dl/g、0.40~1.50dl/g、0.46~1.30dl/g或0.48~1.20dl/g。由此,可以得到确保成形

时的适当的熔融流动性、并且显示出更优异的强度的成形材料。

[0136] 需要说明的是,PEEK的比浓粘度存在测定用的试样溶液中的PEEK浓度越高则越大的趋势。例如,在对相同的PEEK进行测定的情况下,比浓粘度 η'_{sp}/c (PEEK浓度0.5g/dl)的值具有大于比浓粘度 η_{sp}/c (PEEK浓度0.1g/dl)的值的趋势。例如,在PEEK的比浓粘度 η_{sp}/c 为0.36dl/g的情况下,推断为比浓粘度 η'_{sp}/c 大于0.36dl/g。

[0137] 在一个实施方式中,PEEK的特性粘度 η_{inh} 为0.47dl/g以上、0.48dl/g以上、0.49dl/g以上或0.50dl/g以上,另外,为2.00dl/g以下、1.80dl/g以下、1.50dl/g以下、1.30dl/g以下或1.20dl/g以下。

[0138] 另外,PEEK的特性粘度 η_{inh} 的优选范围例如为0.47~2.00dl/g、0.47~1.50dl/g、0.48~1.30dl/g或0.50~1.20dl/g。由此,可以得到确保成形时的适当的熔融流动性、并且显示出更优异的强度的成形材料。

[0139] 需要说明的是,PEEK的特性粘度 η_{inh} 是通过下述测定方法测定的值。

[0140] 将PEEK在120°C真空干燥6小时。接下来,将该PEEK溶解于浓硫酸(纯度95质量%以上),得到改变了PEEK的浓度C[g/dl]的多个试样溶液。然后,按照JIS K 7367-5:2000(ISO 1628-5:1998),使用25°C的恒温水槽(运动粘度测定用恒温槽(THOMAS KAGAKU器械株式会社TV-5S))和乌氏粘度计(No.2)测定溶剂(浓硫酸(纯度95质量%以上))的流下时间 t_0 [s]和试样溶液的流下时间t[s],根据下式求出比浓粘度 η_{sp}/c 。比浓粘度 η_{sp}/c [dl/g] = $(t - t_0) / (t_0 \times C)$

[0141] 可以将各试样溶液的浓度C[g/dl]作为横轴、将比浓粘度 η_{sp}/c 作为纵轴进行二维绘图而求出一次相关式,将浓度零(截距)时的比浓粘度 η_{sp}/c 的值作为特性粘度 η_{inh} 而求出。

[0142] PEEK的特性粘度 η_{inh} 可以通过反应混合物的温度条件(最高温度、温度保持时间、升温速度等)、反应混合物中的原料(4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌等)的比率来调整。

[0143] 使用本方式的PEEK,例如可以制造包含该PEEK的粒料。可以将该粒料用作需要耐热性、耐溶剂性、绝缘性等的各种成形材料。可以使用该粒料,通过例如使用了模具的注射成形等成形方法来制造成形体。另外,可以使用该粒料,通过例如挤出成形、压制成形、片成形、膜成形等成形方法来制造成形体。

[0144] 本方式的PEEK的用途没有特别限定。PEEK适合作为例如航空航天用途、齿轮、轴承等那样的滑动构件、各种树脂组合物等。

[0145] 本方式的包含PEEK的成形体例如适合作为航空航天用成形体、滑动构件用成形体、3D打印机用丝材。另外,包含该PEEK的成形体例如适合作为航空航天用注射成形体、滑动构件用注射成形体。

[0146] 以上说明的本发明的一个方式的PEEK可以通过使4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌反应来制造。

[0147] 4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌是用于聚合PEEK的单体。

[0148] 经过使4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌反应的工序,能够得到作为这些化合物(单体单元)的共聚物的PEEK。

[0149] 4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌能够容易地合成,另外也能够作为市售品获得。

[0150] 在以下的说明中,“反应混合物”是指从4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌的反应开始到反应结束为止的反应体系,优选为除了这些单体以外还包含后述的溶剂的溶液的状态。反

应混合物的组成可以随着反应的进行而变化。通常,随着反应的进行,反应混合物中的反应物(4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌)的浓度减少,产物(PEEK)的浓度上升。

[0151] 另外,反应混合物的“最高温度”是指从4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌的反应开始到反应结束的过程中反应混合物达到的最高温度(最高达到温度)。

[0152] 在一个实施方式中,反应混合物的最高温度可以为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、超过290°C、295°C以上、300°C以上、305°C以上、310°C以上、315°C以上、320°C以上、325°C以上、330°C以上或335°C以上。上限没有特别限定,例如为360°C以下。另外,反应混合物的最高温度例如为260~360°C,优选超过290°C且为360°C以下,更优选为295~360°C。

[0153] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法包括将反应混合物升温至150°C以上后,进行温度保持的步骤。保持温度时的温度没有特别限定,例如可以为150~360°C。温度保持的时间没有特别限定,例如可以为0.1~12小时。

[0154] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法包括将反应混合物升温至150°C以上后,各进行1次升温 and 温度保持的步骤,或者重复进行多次升温 and 温度保持的步骤。重复的次数没有特别限定,例如可以为2、3、4、5、6、7、8、9或10次。

[0155] 通过重复进行多次升温 and 温度保持,能够使反应有效地进行。

[0156] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法包括将反应混合物在180~220°C保持0.5~2小时、优选0.6~1.8小时、更优选0.7~1.5小时的步骤(以下,也称为“温度保持(i)”)。由此,能够在抑制原料的挥发的同时促进反应,能够得到更高分子量的PEEK。

[0157] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法包括将反应混合物在230~270°C保持0.5~2小时、优选0.6~1.8小时、更优选0.7~1.5小时的步骤(以下,也称为“温度保持(ii)”)。由此,能够在抑制原料的挥发的同时促进反应,能够得到更高分子量的PEEK。

[0158] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法包括将反应混合物在280~360°C保持1~8小时、优选1~6小时、更优选1~4小时的步骤(以下,也称为“温度保持(iii)”)。由此,能够得到所期望的分子量的PEEK。

[0159] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法可以包括选自上述温度保持(i)~(iii)中的2个或3个。2个或3个温度保持优选从温度低开始依次实施。在2个或3个温度保持之间可以包括将反应混合物升温的步骤。

[0160] 将反应混合物升温时的升温速度没有特别限定,例如可以为0.1~15°C/min、0.1~10°C/min、0.1~8°C/min或0.1~5°C/min。由此,能够在抑制原料的挥发的同时促进反应,能够得到更高分子量的PEEK。

[0161] 在一个实施方式中,本方式的PEEK的制造方法中,从反应混合物的温度达到150°C的时刻起至达到最高温度的时刻为止的时间为2.0~10小时。

[0162] 在一个实施方式中,反应混合物包含溶剂。包含溶剂的反应混合物可以为溶液的形态。溶液可以包含溶解在溶剂中的4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌。

[0163] 溶剂没有特别限定,例如可以使用中性极性溶剂。作为中性极性溶剂,例如可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二丙基乙酰胺、N,N-二甲基苯甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-异丙基-2-吡咯烷酮、N-异丁基-2-吡咯烷酮、N-正丙基-2-吡咯烷酮、N-正丁基-2-吡咯烷酮、N-环己基-

2-吡咯烷酮、N-甲基-3-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-3-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基-3,4,5-三甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基-2-哌啶酮、N-乙基-2-哌啶酮、N-异丙基-2-哌啶酮、N-甲基-6-甲基-2-哌啶酮、N-甲基-3-乙基哌啶酮、二甲基亚砜、二乙基亚砜、1-甲基-1-氧代环丁砜、1-乙基-1-氧代环丁砜、1-苯基-1-氧代环丁砜、N,N'-二甲基咪唑啉酮、二苯基砜等。

[0164] 在一个实施方式中,反应混合物包含芳香族砜,相对于上述芳香族砜100质量份,沸点为270~330°C的溶剂的含量为0质量份以上且小于1质量份。由此,反应温度的控制变得容易。

[0165] 反应混合物可以包含1种或2种以上的溶剂。特别是优选反应混合物仅包含一种溶剂(单一溶剂)作为溶剂,由此能够简化工艺。

[0166] 在一个实施方式中,反应混合物包含碳酸钾。由此,促进反应。

[0167] 在一个实施方式中,碳酸钾满足下述条件(A)和(B)中的至少一个。由此,能够使所得到的PEEK高分子量化。

[0168] (A) 碳酸钾的堆积密度为1.2g/ml(1:升)以下。

[0169] (B) 在将碳酸钾的平均粒径设为D(μm)、将比表面积设为S(m^2/g)时,满足 $D/S \leq 600$ 。

[0170] 在一个实施方式中,碳酸钾的堆积密度为1.2g/ml以下、1.1g/ml以下或1.0g/ml以下,另外,为0.05g/ml以上或0.10g/ml以上。

[0171] 另外,碳酸钾的堆积密度例如可以为0.05g/ml~1.2g/ml、0.05g/ml~1.1g/ml、0.05g/ml~1.0g/ml、0.10g/ml~1.2g/ml、0.10g/ml~1.1g/ml、或0.10g/ml~1.0g/ml。

[0172] 通过使碳酸钾的堆积密度为1.2g/ml以下,能够使所得到的PEEK高分子量化。

[0173] 碳酸钾的堆积密度是通过下述方法测定的值。

[0174] 将以0.1质量%的精度称量的约50g的碳酸钾(质量m(g))在不压实的情况下轻轻地放入到干燥的100ml量筒(最小刻度单位:1 ml)中。在不压实的情况下小心地使粉体层的上表面平整,读取松散堆积体积 V_0 (ml)至最小刻度单位,通过下述式算出堆积密度。

[0175] 堆积密度(g/ml) = m/V_0

[0176] 需要说明的是,在松散堆积体积 V_0 超过100ml的情况下,减去作为试样的碳酸钾的质量m,以松散堆积体积 V_0 成为100ml以下的容量的方式进行调整,读取松散堆积体积 V_0 ,算出堆积密度。

[0177] 在一个实施方式中,在将碳酸钾的平均粒径设为D(μm)、将比表面积设为S(m^2/g)时,D/S的值为600以下、550以下或500以下,另外,为0.1以上、0.2以上或0.5以上。

[0178] 另外,D/S的值例如可以为1~600、1~550、1~500、2~600、2~550、2~500、5~600、5~550、或5~500。

[0179] 通过使 $D/S \leq 600$,能够使所得到的PEEK高分子量化。

[0180] 碳酸钾的平均粒径D(μm)是通过以下记载的方法测定的值。

[0181] 使用Microtrac BEL株式会社制的CAMSIZER,通过干式法进行粒度分布测定。用振动进料器使试样(碳酸钾)掉落到测定部,用照相机拍摄粒子,测定粒径。在对观察到的图像进行处理时,使用对来自于粒子图像的短径的数据进行处理而得到的数值,通过基于测定装置所具备的程序的自动计算来算出平均粒径D。

[0182] 碳酸钾的比表面积S(m^2/g)通过以下所示的方法测定。

[0183] (i) 前处理

[0184] 作为试样(碳酸钾)的前处理,使用Microtrac BEL公司制的BELPREP vacII,实施100°C、1小时以上的加热真空排气,真空度达到10Pa(75mTorr)后,前处理结束。

[0185] (ii) 测定

[0186] 使用Microtrac BEL公司制的BELSORP-miniII,在液氮温度下通过氮吸附法进行比表面积测定。氮导入量的设定在本装置的“简易模式”下进行,目标相对压力为0.10、0.15、0.20、0.25、0.30。

[0187] (iii) 分析

[0188] 作为分析软件,使用BEL Master。分析方法依据JIS Z 8830:2013,根据相对压力高的一方的测定结果,使用4点以上,通过BET多点法算出比表面积S。

[0189] 在一个实施方式中,就碳酸钾而言,通过上述测定,例如可以使用堆积密度0.90 [g/ml]、平均粒径 $D=460$ [μm]、比表面积 $S=1.51$ [m²/g]、 $D/S=305$ 的碳酸钾等。

[0190] 在一个实施方式中,反应混合物包含除了碳酸钾以外的其他碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐等碱金属盐。这些碱金属盐可以与碳酸钾并用。例如,也可以并用碳酸钾和碳酸钠。

[0191] 作为碱金属碳酸盐,可举出碳酸锂、碳酸铷、碳酸铯等。

[0192] 作为能够与碳酸钾并用的碱金属碳酸氢盐,例如可举出碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷、碳酸氢铯等。

[0193] 这些碱金属盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0194] 反应混合物中的碱金属盐(包括碳酸钾和上述其他碱金属盐)的合计浓度没有特别限定。

[0195] 在一个实施方式中,反应混合物中的碱金属盐的合计配合量相对于配合到反应混合物中的氢醌100mol份为100mol份以上,另外,为180mol份以下、160mol份以下、140mol份以下或120mol份以下。如果碱金属盐的合计配合量为100mol份以上,则能够缩短反应时间。如果碱金属盐的合计配合量为180mol份以下,则能够抑制凝胶成分的生成。另外,反应混合物中的碱金属盐的合计配合量相对于反应混合物中配合的氢醌100mol份例如为100~180mol份,优选为100~140mol份,更优选为100~120mol份。

[0196] 在一个实施方式中,以上述的配合量配合碳酸钾作为碱金属盐。

[0197] 在一个实施方式中,反应混合物不含氟化钠、氟化钾、氟化铷和氟化铯中的任一种。在本方式中,即使不含这些化合物,也能够得到高分子量的PEEK。另外,通过不含这些化合物,能够避免这些化合物残留在所得到的PEEK中,能够削减纯化成本。由此,能够以低成本制造通过配合无机化合物而能够发挥优异的机械强度的PEEK。

[0198] 供于反应的4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP)与氢醌(HQ)的mol比([DCBP]:[HQ])没有特别限定。

[0199] mol比([DCBP]:[HQ])可以出于控制所得到的PEEK的分子量等目的而适当调整。

[0200] 在一个实施方式中,mol比([DCBP]:[HQ])为47.5:52.5~52.5:47.5、48.0:52.0~52.0:48.0、48.5:51.5~51.5:48.5、49.0:51.0~51.0:49.0或49.5:50.5~50.5:49.5。

[0201] 4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP)的mol数可以大于氢醌(HQ)的mol数,也可以小于氢醌(HQ)的mol数,还可以与氢醌(HQ)的mol数相同。

[0202] 在一个实施方式中,反应混合物中的4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌的合计浓度(以配合量为基准)没有特别限定,例如为1.0mol/l以上、1.2mol/l以上、1.3mol/l以上、1.4mol/l以上或1.5mol/l以上,另外,为6.0mol/l以下、5.0mol/l以下或4.0mol/l以下。另外,反应混合物中的4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌的合计浓度(以配合量为基准)例如为1.0~6.0mol/l,优选为1.3~5.0mol/l,更优选为1.5~4.0mol/l。

[0203] 在一个实施方式中,作为供于上述反应的单体,不使用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌以外的其他单体。

[0204] 在一个实施方式中,在上述反应中,在不损害本发明效果的范围内并用4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌以外的其他单体。

[0205] 在一个实施方式中,以供于反应的全部单体为基准,4,4'-二氯二苯甲酮和氢醌的合计比例(质量%)为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或100质量%。

[0206] 在一个实施方式中,反应开始时的反应混合物的70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上、99.9质量%以上或实质上100质量%为:

[0207] 4,4'-二氯二苯甲酮、氢醌、碱金属盐和溶剂、

[0208] 4,4'-二氯二苯甲酮、氢醌、选自碳酸钾和碳酸钠中的1种以上的碱金属盐以及二苯基砒、或者

[0209] 4,4'-二氯二苯甲酮、氢醌、碳酸钾和二苯基砒。

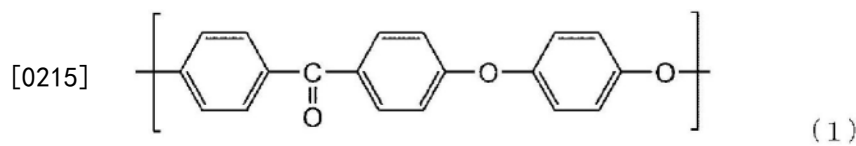
[0210] 需要说明的是,在“实质上100质量%”的情况下,也可以含有不可避免的杂质。

[0211] 4,4'-二氯二苯甲酮与氢醌的反应可以在非活性气体气氛下实施。非活性气体没有特别限定,例如可举出氮、氩气等。

[0212] 2.组合物

[0213] 本发明的一个方式的组合物包含PEEK和无机化合物,所述PEEK包含下述式(1)所示的重复单元且满足下述条件(A)和(B)中的一者或两者。

[0214] [化学式5]



[0216] (A) 氟原子的含量a小于2mg/kg。

[0217] (B) 氯原子的含量b为2mg/kg以上。

[0218] 本方式的组合物发挥优异的机械强度。

[0219] 关于条件(A)和(B),援引关于本发明的一个方式的PEEK的说明,在此省略详细的说明。

[0220] 本方式的组合物中所含的PEEK只要满足条件(A)和(B)中的一者或两者就没有特别限定。

[0221] 在一个实施方式中,本方式的组合物中所含的PEEK为上述本发明的一个方式的PEEK。由此,组合物发挥更优异的机械强度。

[0222] 在一个实施方式中,无机化合物为选自玻璃纤维、碳纤维和氮化硼中的1种以上。

由此,组合物的强度进一步提高。

[0223] 在一个实施方式中,无机化合物为选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上,为选自短切原丝、粗纱、织物、无纺布和单向材料(也称为“UD材”)中的1种以上的形态。由此,组合物的强度进一步提高。

[0224] 在一个实施方式中,无机化合物为玻璃纤维。

[0225] 在一个实施方式中,组合物可以是包含作为基质的PEEK和玻璃纤维、碳纤维等那样的纤维状的无机化合物的纤维复合材料。纤维复合材料可以是所谓的纤维增强热塑性塑料(FRTP)。

[0226] 纤维状的无机化合物可以用上浆剂处理。通过上浆剂,能够将纤维状的无机化合物捆扎成束状。用上浆剂处理后的纤维状无机化合物在其表面附着有上浆剂。上浆剂没有特别限定,例如可举出环氧系上浆剂、氨基甲酸酯系上浆剂、聚酰胺系上浆剂等。另外,作为上浆剂,也可以使用本发明的一个方式的PEEK。作为上浆剂,可以单独使用它们中的1种,也可以并用2种以上。作为纤维状的无机化合物,可以使用未经上浆剂处理的无机化合物。

[0227] 在一个实施方式中,无机化合物是对PEEK具有增强作用的无机化合物。在此,“对PEEK具有增强作用的无机化合物”是在100质量份的PEEK中均匀地含有无机化合物43质量份时的拉伸强度大于不含无机化合物的PEEK的拉伸强度的无机化合物。拉伸强度通过实施例中记载的方法进行测定。

[0228] 组合物中的无机化合物的含量没有特别限定。

[0229] 在一个实施方式中,组合物中的无机化合物的含量相对于100质量份的PEEK例如为5质量份以上、10质量份以上或20质量份以上,另外,为60质量份以下、55质量份以下或50质量份以下。上限和下限可以任意组合。

[0230] 组合物可以包含除了PEEK和无机化合物以外的其他成分。其他成分没有特别限定,例如,可举出不为PEEK的其他树脂。作为其他树脂,例如可举出聚四氟乙烯等氟树脂等。作为其他成分,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0231] 在一个实施方式中,组合物的50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或实质上100质量%为:

[0232] PEEK、

[0233] PEEK和无机化合物、

[0234] PEEK和上述其他成分、或者

[0235] PEEK、无机化合物和上述其他成分。

[0236] 需要说明的是,在“实质上100质量%”的情况下,可以包含不可避免的杂质。

[0237] 制备组合物的方法没有特别限定,例如可举出利用公知的混合机进行的混合、利用挤出机等进行的熔融混炼等。也可以使用双螺杆混炼机向PEEK侧进料无机化合物。

[0238] 可以制造组合物的粒料。粒料可以作为用于制造成形体的原料使用。

[0239] 在一个实施方式中,粒料的制造方法包括将纤维状的无机化合物切短而制成短切原丝后,向短纤维加入PEEK的步骤。通过将短纤维和PEEK混合、造粒来制造粒料(也称为“短纤维粒料”)。

[0240] 在一个实施方式中,粒料的制造方法中,使纤维状的无机化合物的粗纱浸渍于熔

融的PEEK并进行拉拔成形后,切断成所期望的粒料长度而制造粒料(也称为“长纤维粒料”)。在如上所述制造长纤维粒料的情况下,能够抑制纤维状的无机化合物的折损。

[0241] 通过将组合物(可以为上述粒料的形态)成形,能够制造成形体。成形可以使用注射成形、挤出成形、吹塑成形等已知的方法。另外,也可以对组合物进行压制成形,可以使用冷压法、热压法等已知的方法。此外,也可以将组合物用作3D打印机用树脂组合物,利用3D打印机进行成形。

[0242] 在一个实施方式中,组合物的拉伸强度为76MPa以上、78MPa以上、80MPa以上、82MPa以上、84MPa以上、86MPa以上、88MPa以上、89MPa以上、90MPa以上、91MPa以上或92MPa以上。由此,能够使组合物更适合地用于要求机械强度的用途。上限没有特别限定,例如为300MPa以下、200MPa以下、180MPa以下、150MPa以下、130MPa以下或120MPa以下。

[0243] 组合物的拉伸强度例如为76~300MPa,优选为80~200MPa,更优选为90~180MPa。

[0244] 组合物的拉伸强度是通过实施例记载的方法测定的值。

[0245] 3.片

[0246] 本发明的一个方式的片包含含有无机化合物的布和浸渗于该布中的PEEK。根据该片,与使PEEK含有无机化合物的情况同样地发挥优异的机械强度。

[0247] 布没有特别限定,只要包含无机化合物的纤维即可。在一个实施方式中,布由呈面状配置的纤维构成。布例如可以为织物、无纺布、单向材料等。

[0248] 单向材料由在一个方向上并丝的纤维构成。

[0249] 布中所含的纤维没有特别限定。

[0250] 布优选包含选自玻璃纤维和碳纤维中的1种以上。在一个实施方式中,布包含玻璃纤维。

[0251] 在一个实施方式中,片可以为包含作为基质的PEEK和玻璃纤维、碳纤维等那样的纤维状的无机化合物的纤维复合材料。该纤维复合材料可以为所谓的纤维增强热塑性塑料(FRTP)。例如,通过使用单向材料作为布,可以得到单向纤维增强塑料。

[0252] 在一个实施方式的片中,在布所含的纤维间浸渗有PEEK。布可以是1片,也可以是将2片以上层叠而成的层叠体。在布为层叠体的情况下,PEEK也能够有助于布间的粘结。

[0253] 除了PEEK和布以外,片还可以包含其他成分。作为其他成分,可以使用对组合物进行过说明的成分。

[0254] 在一个实施方式中,片的50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、97质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上或实质上100质量%为:

[0255] PEEK和布、或者

[0256] PEEK、布和上述其他成分。

[0257] 需要说明的是,在“实质上100质量%”的情况下,可以包含不可避免的杂质。

[0258] 上述片的制造方法没有特别限定。

[0259] 在一个实施方式中,片的制造方法包括使布浸渍PEEK的步骤。在该情况下,例如可以将使PEEK溶解于适当的溶剂而得到的溶液、将PEEK混合于适当的载体(日文:ビヒクル)而得到的混合物、或PEEK的熔融物涂布于碳纤维并使其浸渍。

[0260] 在一个实施方式中,片的制造方法包括用由包含PEEK的上浆剂捆扎的纤维来制作

布的步骤。

[0261] 在一个实施方式中,片的制造方法包括将包含PEEK的膜层叠于布上进行熔融压制的步骤。

[0262] 在一个实施方式中,片的制造方法包括将PEEK的粉末直接加到布上后,使上述粉末熔融的步骤。

[0263] 以上,在片的制造方法的说明中,浸渗有PEEK的布可以是上述层叠体。

[0264] 在一个实施方式中,片在整个面为平面状。

[0265] 在一个实施方式中,对片赋予了三维形状。片的形状为“三维”是指片包含弯曲部分(包含弯折部分)。

[0266] 赋予了三维形状的片的制造方法没有特别限定。

[0267] 在一个实施方式中,赋予了三维形状的片的制造方法包括使赋予了三维形状的布浸渗PEEK的步骤。

[0268] 在一个实施方式中,赋予了三维形状的片的制造方法包括在使布浸渗PEEK而得到片(例如平面状的片)后,以对上述片赋予三维形状的方式实施成形。成形例如可以通过在加热下对片施加压力来进行。

[0269] 以上,在片的说明中,PEEK可以作为上述本发明的一个方式的组合物浸渗于布中。在该情况下,组合物可以包含无机化合物,也可以不包含无机化合物。

[0270] 实施例

[0271] 以下,对本发明的实施例进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0272] (实施例1)

[0273] 在具备搅拌机、温度计、氮导入管和与冷凝管连接的水回收容器的300ml的四口烧瓶中加入4,4'-二氯二苯甲酮40.613g(0.162mol)、氢醌17.809g(0.162mol)、碳酸钾25.704g(0.186mol)和二苯基砷140.01g,使氮气流通。

[0274] 使反应混合物在下述温度控制下进行反应。

[0275] <温度控制>

[0276] (1) 升温至150°C后,用30分钟升温至200°C

[0277] (2) 在200°C保持1小时

[0278] (3) 从200°C升温至250°C(升温速度1.7°C/min)

[0279] (4) 在250°C保持1小时

[0280] (5) 从250°C升温至340°C(反应混合物的最高温度)(升温速度3.0°C/min)

[0281] (6) 在340°C(反应混合物的最高温度)保持2小时

[0282] 反应结束后,将产物用混合器(Waring公司制7010HS)粉碎,按照丙酮、水的顺序进行洗涤后,用180°C的干燥机干燥,得到粉末状的PEEK。

[0283] 将所得到的PEEK供于下述(1)~(5)的测定。

[0284] (1) 熔体流动指数(MI)

[0285] 使用株式会社TATEYAMA KAGAKU HIGH-TECHNOLOGIES制熔体流动指数仪(L-227),按照ASTM D 1238-13,在树脂温度380°C、载荷2.16kg下测定PEEK的熔体流动指数。

[0286] (2) ¹H-NMR测定(面积比X)

[0287] 将PEEK供于¹H-NMR测定,通过下述式求出羟基的 α 位的峰的面积(化学位移

6.98ppm至7.03ppm的面积)相对于主链峰的面积(化学位移7.32ppm至7.36ppm的面积)之比(面积比X)。

[0288] 面积比X[%] = (羟基的 α 位的峰的面积/主链峰的面积) \times 100

[0289] $^1\text{H-NMR}$ 测定的测定条件如下所述。

[0290] $\langle ^1\text{H-NMR}$ 测定的测定条件 \rangle

[0291] • NMR装置:Bruker Japan株式会社制Ascend500

[0292] • 探针:5mm ϕ TCI冷冻探针(Cryoprobe)

[0293] • NMR试样管径:5mm ϕ

[0294] • 试样溶液制备:在试样约20mg中加入甲磺酸0.6ml,在室温下搅拌1小时后,加入氘代二氯甲烷0.4ml,进一步在室温下搅拌30分钟,由此使试样溶解,制成试样溶液。

[0295] • 观测范围:20ppm

[0296] • 观测中心:6.175ppm

[0297] • 数据点数:64kB

[0298] • 脉冲重复时间:10秒

[0299] • 累计次数:256次

[0300] • 翻转角:30°

[0301] • 测定温度:25°C

[0302] • 化学位移的参照:将氘代二氯甲烷的3个峰中的中央的峰设定为5.32ppm

[0303] (3) 燃烧离子色谱

[0304] 通过燃烧离子色谱法测定PEEK中的氟原子的含量a和氯原子的含量b。

[0305] 具体而言,将试样导入到燃烧炉内,使其在包含氧的燃烧气体中燃烧,使产生的气体捕集于吸收液后,利用离子色谱仪对该吸收液进行分离定量。定量值基于由已知浓度的参照制成的标准曲线求出。以下示出测定条件。

[0306] \langle 试样燃烧 \rangle

[0307] 燃烧装置:株式会社Mitsubishi Chemical Analytech制AQF-2100H

[0308] 燃烧炉设定温度:前段800°C,后段1100°C

[0309] 氦流量:400ml/min

[0310] 氧流量:200ml/min

[0311] 吸收液:双氧水

[0312] \langle 离子色谱 \rangle

[0313] 分析装置:Thermo Fisher Scientific株式会社制Integrion

[0314] 柱:将作为保护柱的(Dionex IonPac AG12A)和作为分离柱的(Dionex IonPac AS12A)连结使用(柱均为DIONEX公司制)

[0315] 洗脱液: Na_2CO_3 (2.7mmol/l) + NaHCO_3 (0.3mmol/l)

[0316] 流速:1.5ml/min

[0317] 柱温:30°C

[0318] 测定模式:抑制方式

[0319] 检测器:电导率检测器

[0320] 需要说明的是,上述测定方法中的氟原子和氯原子的检测限为2mg/kg。在这些原

子小于检测限的情况下,表1中标记为“<2”(mg/kg)(后面的表2也是同样的)。

[0321] (4)比浓粘度 η_{sp}/c

[0322] 对于将PEEK以浓度成为0.1g/dl的方式溶解于浓硫酸(纯度95质量%以上)中而得到的溶液,在25°C下依据JIS K7367-5:2000使用乌氏粘度计测定比浓粘度 η_{sp}/c 。

[0323] (5)无机化合物的增强(拉伸强度的测定)

[0324] 将所得到的100质量份的PEEK和无机化合物(玻璃纤维;日本电气硝子株式会社制“T-786H”,平均纤维直径10 μ m,平均纤维长度3.0mm)43质量份,使用Brabender公司制的塑度计(Plasticorder)在380°C下混炼5分钟,得到组合物。

[0325] 使用井元制作所制真空压制机,将所得到的组合物在380°C压制成形为2mm厚,在200°C进行退火,得到压制成形板。将该压制成形板切削成JIS K7161中规定的哑铃状5A形,作为试验片。对于所得到的试验片,以试验速度5mm/分钟、卡盘间距离50mm进行拉伸试验,测定拉伸强度。

[0326] 将以上的结果示于表1。

[0327] (实施例2)

[0328] 在实施例1中,在反应结束后的洗涤中,依次用丙酮、水和N-甲基-2-吡咯烷酮进行洗涤,除此以外,与实施例1同样地得到PEEK。对于所得到的PEEK,供于与实施例1同样的测定。将结果示于表1。

[0329] (实施例3)

[0330] 在实施例1中,将反应混合物的配合设为4,4'-二氯二苯甲酮52.499g(0.209mol)、氢醌22.464g(0.204mol)、碳酸钾32.4324g(0.235mol)和二苯基砷120.02g,除此以外,与实施例1同样地得到PEEK。对于所得到的PEEK,供于与实施例1同样的测定。将结果示于表1。

[0331] (实施例4)

[0332] 在实施例1中,将4,4'-二氯二苯甲酮的配合量变更为41.224g(0.164mol),使反应混合物的最高温度为280°C,除此以外,与实施例1同样地得到PEEK。对于所得到的PEEK,供于与实施例1同样的测定。将结果示于表1。

[0333] (实施例5)

[0334] 在实施例1中,将4,4'-二氯二苯甲酮的配合量变更为41.209g(0.164mol),使反应混合物的最高温度为300,除此以外,与实施例1同样地得到PEEK。对于所得到的PEEK,供于与实施例1同样的测定。将结果示于表1。

[0335] (比较例1)

[0336] 对于实施例5中得到的PEEK,省略利用无机化合物的增强,将PEEK单独地供于与实施例1同样的拉伸强度的测定。

[0337] 具体而言,使用井元制作所制真空压制机,将实施例5中得到的PEEK在380°C下压制成形为2mm厚,在200°C进行退火,得到压制成形板。将该压制成形板切削成JIS K7161中规定的哑铃状5A形,作为试验片。对于所得到的试验片,以试验速度5mm/分钟、卡盘间距离50mm进行拉伸试验,测定拉伸强度。

[0338] 将结果示于表1。

[0339] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1
MI [g/10min]	31.3	33.0	25.5	51.3	34.0	34.0
面积比 X [%]	0.44	0.35	0.24	0.16	0	0
氟原子的 含量 [mg/kg]	<2	<2	<2	<2	<2	<2
氯原子的 含量 [mg/kg]	600	670	3400	5600	4500	4500
比浓粘度 η_{sp}/c [dl/g]	0.60	0.58	0.58	0.45	0.59	0.59
利用无机化合物 增强后的 拉伸强度 [MPa]	119	101	95	93	88	—
单独PEEK时的 拉伸强度 [MPa]	—	—	—	—	—	75

[0341] (合成例1)

[0342] 在实施例1中,使用2升的反应容器(具备搅拌机、温度计、氮导入管和与冷凝管连接的水回收容器)来代替300ml的四口烧瓶,在该反应容器中加入4,4'-二氯二苯甲酮284.30g(1.132mol)、氢醌124.66g(1.132mol)、碳酸钾179.91g(1.302mol)和二苯基砜980.01g,制成反应混合物,除此以外,与实施例1同样地得到粉末状的PEEK。

[0343] 对于所得到的PEEK,与实施例1同样地测定了熔体流动指数(MI)、面积比X、氯原子的含量b和比浓粘度 η_{sp}/c ,结果如下所述。

[0344] MI:42g/10min

[0345] 面积比X:1.22%

[0346] 氯原子的含量:1400mg/kg

[0347] 比浓粘度 η_{sp}/c :0.52dl/g

[0348] 以上详细说明了几个本发明的实施方式和/或实施例,但本领域技术人员在实质上脱离本发明的新的教导和效果的情况下,容易对这些例示的实施方式和/或实施例施加较多的变更。因此,这些较多的变更包含在本发明的范围内。

[0349] 将本说明书中记载的文献、以及作为本申请的巴黎公约的优先权基础的申请的内容全部引用。