

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189464 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 321/00 (2006.01) C08G 65/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010681

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(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 2019-049469 2019年3月18日(18.03.2019) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/
JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 藻 寄 貴 也 (MOYORI Takaya);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目
2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 向井
浩二(MUKAI Koji); 〒5300005 大阪府大阪市
北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会
社内 Osaka (JP). 豊開 真之(CHOKAI Masayuki);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2
番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 為 山 太 郎 (TAMEYAMA Taro);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番
1号 帝人株式会社内 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.

(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))

(54) Title: CYCLIC POLY(ARYLENE ETHER KETONE) COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物およびその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a cyclic poly(arylene ether ketone) composition having high fluidity when heated and melted. The cyclic poly(arylene ether ketone) composition according to the present invention contains at least cyclic poly(arylene ether ketone) represented by formula (I), wherein the cyclic poly(arylene ether ketone) composition contains: 80 mass% or more of a cyclic component having 2-20 repeating units n in formula (I) with respect to the total amount of the cyclic poly(arylene ether ketone) represented by formula (I); and 30 mass% or less of a cyclic dimer component including two repeating units n with respect to the total amount of the cyclic poly(arylene ether ketone) represented by formula (I).

(57) 要約: 本発明の目的は、加熱溶融時における流動性の高い環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を与えることである。本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は、少なくとも化学式(1)で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンを含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であり、化学式(1)で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、化学式(1)中の繰り返し単位nが2以上20以下の環状体を80質量%以上有する環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であって、化学式(1)で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、繰り返し単位nが2からなる環状2量体成分が30質量%以下である環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物である。

WO 2020/189464 A1

明 細 書

発明の名称：

環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアリーレンエーテルケトンは機械物性、耐熱性、耐薬品性に優れ産業分野で様々な用途で利用されている。また、ポリマーを、粒子や繊維等の基材と複合化させた複合材料は、樹脂が有する成形性と基材が有する様々な特性を兼ねそなえることが可能となり、様々な用途で広く実用化されている。中でもポリマーと、ガラス繊維や炭素繊維などの強化繊維とからなる繊維強化プラスチックは、航空機や自動車用の素材として今後大きな広がりが期待される。

[0003] しかしながら、ポリアリーレンエーテルケトン等のスーパーエンジニアリングプラスチックは非常に高い融点を有しているため、繊維基材への均一な含浸が困難であるという問題があった。これらのポリマーの繊維基材への効率的な含浸方法として、比較的低分子の環状オリゴマーを基材の存在下で加熱溶融させ基材に環状オリゴマーを含浸させた後、環状オリゴマーを開環重合により高分子量化し複合材料を得る方法がある（例えば、非特許文献１）。しかしながら、ポリアリーレンエーテルケトンの環状オリゴマーは融点が高く、加熱溶融時に流動性が低いため、環状オリゴマーであっても繊維素材へ含浸しにくいという問題があった。具体的には、ポリアリーレンエーテルケトンの環状オリゴマーを加熱溶融し、含浸に必要な流動性を得るためには３００℃を超える加熱が必要となり、一般的な成形機を使用することが困難であった。

[0004] この技術課題に対して、例えば環状オリゴマーの融点を下げる技術が提案

されている（例えば、特許文献１）。本手法では線状オリゴマーを含む環状オリゴマー組成物とすることで環状オリゴマー組成物の融点を下げることが可能になるものの、このような手法を用いても、３００℃以下の温度で良好な流動性を得ることは依然として困難であった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記の事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、加熱溶融時における流動性の高い環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を与えることである。

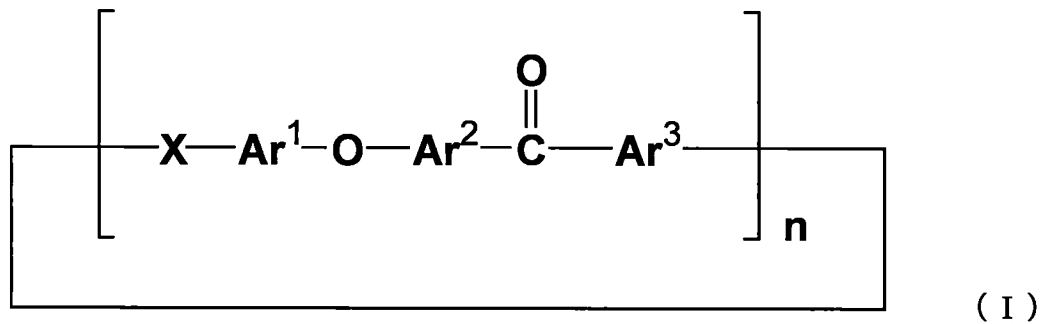
課題を解決するための手段

[0006] 本願発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物に含まれる環状２量体成分の割合を制御することで、加熱溶融時に優れた流動性を示す、成形性に優れた環状ポリアリーレンエーテルケトンが得られることを見出し、本願発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、上記課題を解決する本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は、少なくとも下記化学式（１）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンを含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であり、化学式（１）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、化学式（１）中の繰り返し単位 n が２以上２０以下の環状体を８０質量％以上有する環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であって、化学式（１）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、繰り返し単位 n が２からなる環状２量体成分が３０質量％以下である環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物である。

[0008]

[化1]



[0009] (ただし、Xはエーテル基またはケトン基であり、Ar¹、Ar²、Ar³はそれぞれ置換基を有していても良いアリーレン基を表す。nは正の整数である。)

本発明において、繰り返し単位nが2の環状2量体成分が0.01質量%以上であることが好ましい。また、化学式(I)中の構造Xはエーテル基であることが好ましい。

[0010] このような環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を与える本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法は、環状ポリアリーレンエーテルケトン粗成生物をエーテル系溶剤に溶解させる工程と、エーテル系溶剤に溶解しない未溶解物を濾別する工程を含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法である。エーテル系溶剤としてはテトラヒドロフランを用いることが好ましい。

[0011] 本発明は、本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を、強化繊維基材に含浸させてなる成形材料および、本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を、強化繊維基材に含浸させた後、環状ポリアリーレンエーテルケトンを開環重合させる繊維強化複合材料の製造方法を包含する。

発明の効果

[0012] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は、加熱溶融時に優れた流動性を有するため、成形性に優れる。そのため、本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は、複合材料の成形時に優れた含浸性を示すため、複合材料の製造に好適に用いることができる。

[0013] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法によれば、加熱溶融時に優れた流動性を有し、成形性に優れた環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を得ることができる。

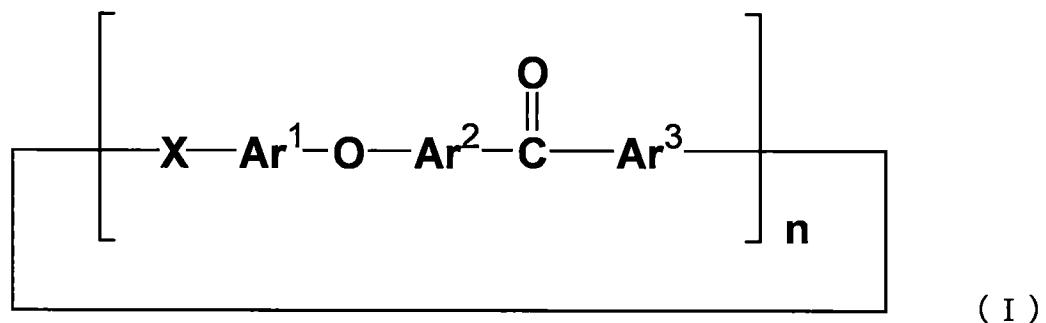
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態の例について述べるが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

<環状ポリアリーレンエーテルケトン>

本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は、少なくとも下記化学式（I）で表される環状ポリアリーレンエーテルケトンを含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物である。

[0015] [化2]



[0016] （ただし、Xはエーテル基またはケトン基であり、Ar¹、Ar²、Ar³はそれぞれ置換基を有していても良いアリーレン基を表す。nは正の整数である。）

化学式中nであらわされる繰り返し単位は2以上20以下であることが好ましく、2以上15以下がより好ましく、2以上10以下がさらに好ましい。nがこの範囲であると、合成しやすく、かつ、繊維などへ含浸しやすい環状ポリアリーレンエーテルケトンとなる。nが2以上であると合成しやすくなるが、nが大きすぎる場合、環状ポリアリーレンエーテルケトンの融点が高くなり繊維などへの含浸の効率性が低下しやすい傾向がある。

[0017] 本発明において、化学式（I）中の繰り返し単位nが2である環状2量体成分量は、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物中の化学式（I）で示

される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、30%以下である。環状2量体成分が、この範囲であることで、加熱溶融時における流動性が優れた環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物となる。環状2量体成分は、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。また、環状2量体成分は、0.01%以上含まれることが好ましい。環状2量体成分は、ポリアリーレンエーテルケトンの結晶核剤としても機能するため、環状2量体成分が、0.01%以上含まれると、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を開環重合して得られる高分子量ポリアリーレンエーテルケトンの耐衝撃性が向上するため好ましい。

[0018] 環状ポリアリーレンエーテルケトンの繰り返し単位 n が2である環状2量体成分量は、特に制限はないが、例えば、溶剤溶解性を利用した固液分離法を用いることで制御することができる。固液分離法で用いる溶剤としては、エーテル系溶剤を用いることが好ましい。エーテル系溶剤は、環状2量体成分の溶解性が低く、繰り返し単位 n が3以上の環状2量体成分の溶解性が高いため、環状2量体成分の量を特に調整しやすい。エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、1,4-ジオキサン、2-メトキシ-2-メチルプロパンを好ましく使用することができ、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0019] 化学式(1)中のXは、エーテル基またはケトン基である。化学式(1)中のXが、エーテル基である環状ポリアリーレンエーテルケトンは、環状ポリアリーレンエーテルエーテルケトン(PEEK)とも呼ばれ、ジハロゲン化芳香族ケトン化合物とジヒドロキシ芳香族化合物の共重合などにより得ることができる。化学式(1)中のXが、ケトン基である環状ポリアリーレンエーテルケトンは、環状ポリアリーレンエーテルケトンケトン(PEKK)とも呼ばれ、ジハロゲン化アシル芳香族化合物とジアリールエーテルの共重合などにより得ることができる。

[0020] 化学式(1)中の、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ はそれぞれ置換基を有していても良いアリーレン基である。 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ はそれぞれパラ位で結合するアリーレン基（パラフェニレン構造）であることが、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を開環重合して得られる高分子量ポリアリーレンエーテルケトンの耐熱性、機械特性の観点から好ましい。また、本発明では、化学式(1)中の $A r^1$ および／または $A r^3$ の一部のアリーレン基が、メタ位で結合するアリーレン基（メタフェニレン構造）である環状ポリアリーレンエーテルケトンを含んでいてもよい。主鎖中にメタフェニレン構造が存在すると、ポリアリーレンエーテル鎖が屈曲するため、環状構造体を生成しやすくなる。主鎖中にメタフェニレン構造を導入する場合、化学式(1)の $A r^1$ または $A r^3$ のすべてが、メタ位で結合している必要はなく、化学式(1)中の繰り返し単位の一部の $A r^1$ または $A r^3$ がメタ位で結合するアリーレン基であれば良い。

[0021] <環状ポリアリーレンエーテルケトンの製造方法>

環状ポリアリーレンエーテルケトンは、ジハロゲン化芳香族ケトン化合物とジヒドロキシ芳香族化合物の組み合わせ、ジハロゲン化芳香族ケトン化合物とジヒドロキシ芳香族ケトン化合物の組み合わせ、ジハロゲン化アシル芳香族化合物とジアリールエーテルの組み合わせでの共重合反応、または、ハロゲン化アシルヒドロキシ芳香族の重合反応を行うことで得ることができる。重合方法としては特に制限なく、溶液重合、熔融重合、懸濁重合、界面重合等従来公知の重合方法を用いることができる。また、本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトンは、線状ポリアリーレンエーテルケトンを加熱反応させることによっても得ることができる。

[0022] 環状ポリアリーレンエーテルケトンを得る方法としては、例えば以下の(a)～(g)の方法が挙げられる。

(a) 少なくともジハロゲン化芳香族ケトン化合物、ジヒドロキシ芳香族化合物、塩基、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(b) 少なくともジハロゲン化芳香族化合物、ジアリールエーテル、塩基、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(c) 少なくとも線状ポリアリーレンエーテルケトン、ジハロゲン化芳香族ケトン化合物、ジヒドロキシ芳香族化合物、塩基および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(d) 少なくとも線状ポリアリーレンエーテルケトン、ジハロゲン化アシル芳香族化合物、ジアリールエーテル、塩基および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(e) 少なくとも線状ポリアリーレンエーテルケトン、塩基性化合物（好ましくは、少なくとも無機アルカリ金属塩または有機アルカリ金属塩のいずれか1種類以上）、有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(f) 少なくともジハロゲン化芳香族ケトン化合物、ジヒドロキシ芳香族ケトン化合物、塩基、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

(g) 少なくともヒドロキシハロゲン化芳香族ケトン化合物、塩基、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させることによる製造方法。

[0023] ジハロゲン化芳香族ケトン化合物としては、例えば、ジフルオロベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、ジブromoベンゾフェノンおよびその誘導体などが挙げられる。中でも反応性の観点から、ジフルオロベンゾフェノンを用いることが好ましい。これらジハロゲン化芳香族ケトン化合物は単独の化合物を用いてもよいし、2種類以上の混合物として用いてもよい。

[0024] ジヒドロキシ芳香族化合物としては、ハイドロキノン（p-ジヒドロキシベンゼン）、2,5-トルエンジオール、p-キシレン-2,5-ジオール、レゾルシノール（m-ジヒドロキシベンゼン）などが挙げられる。中でも、ハイドロキノンを用いることが好ましい。

[0025] ジハロゲン化アシル芳香族化合物としては、例えば、塩化テレフタロイル

およびその誘導体などが挙げられる。

[0026] ジアリールエーテルとしては、例えば、ジフェニルエーテル及びその誘導体などが挙げられる。

[0027] 環状ポリアリーレンエーテルケトンの製造において用いる塩基としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属の重炭酸塩、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウムなどのアルカリ土類金属の重炭酸塩、または水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物を挙げることができ、なかでも取り扱いの容易さ・反応性の観点から炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、および炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの重炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムがさらに好ましく、炭酸カリウムがよりいっそう好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いても問題ない。また、これら塩基は無水物の形で用いることが好ましいが、水和物または水性混合物として用いることも可能である。なお、ここでの水性混合物とは水溶液、もしくは水溶液と固体成分の混合物、もしくは水と固体成分の混合物のことを指す。

[0028] 環状ポリアリーレンエーテルケトンの製造方法において用いる有機極性溶媒としては、反応の阻害や生成した環状ポリアリーレンエーテルケトンの分解などの好ましくない副反応を実質的に引き起こさないものであれば特に制限はない。このような有機極性溶媒の具体例としては、トルエン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-メチルカプロラクタム、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N、N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、ヘキサメチルホス

ホルアミド、テトラメチル尿素などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ジフェニルエーテルなどのジアリールエーテル類、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどのケトン類、ポリリン酸およびこれらの混合物などが挙げられる。

[0029] 環状ポリアリーレンエーテルケトンを製造する際の混合物中の有機極性溶媒の量は、好ましくは混合物中のベンゼン環成分 1.0 モルに対して 1.20 リットル以上、より好ましくは 1.30 リットル以上、さらに好ましくは 1.50 リットル以上、特に好ましくは 2.0 リットル以上含むものが望まれる。また、混合物中の有機極性溶媒量の上限に特に制限はないが、混合物中のベンゼン環成分 1.0 モルに対して 100 リットル以下であることが好ましく、50 リットル以下がより好ましく、20 リットル以下がさらに好ましく、10 リットル以下が特に好ましい。

[0030] 環状ポリアリーレンエーテルケトンの製造方法における塩基の使用量は、モノマーに対して化学量論的比率として当量以上が望ましい。反応温度は、使用した原料、塩基、有機極性溶媒などの種類、量によって多様化するため一意的に決めることはできないが、通常 120～350℃の範囲が例示できる。反応時間は、使用した原料の種類や量、あるいは反応温度に依存するので一概に規定することはできないが、0.1 時間以上が好ましく、0.5 時間以上がより好ましく、1 時間以上がさらに好ましい。一方、反応時間に特に上限はないが、40 時間以内でも十分に反応が進行し、好ましくは 10 時間以内、より好ましくは 6 時間以内も採用できる。また、製造における雰囲気は非酸化性雰囲気下が望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴンなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましく、経済性および取り扱いの容易さから窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0031] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法は、上記のようにして得られた環状ポリアリーレンエーテルケトンの粗生成物を、エー

テル系溶剤を用いて、固液分離処理を行う。具体的には、環状ポリアリーレンエーテルケトン粗成物をエーテル系溶剤に溶解させた後、エーテル系溶剤に溶解しない未溶解物を濾別する。エーテル系溶剤は、環状体2量体成分の溶解性が低く、繰り返し単位 n が3以上の環状体成分の溶解性が高いため、エーテル系溶剤を用いて固液分離処理を行うことで、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物に含まれる環状体2量体成分を、所望の量に調整することができる。エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 4 - ジオキサン、2 - メトキシ - 2 - メチルプロパンを使用することができ、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0032] <ポリアリーレンエーテルケトンの製造方法>

本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を開環重合させることで、高分子量のポリアリーレンエーテルケトンに転化させることができる。

[0033] 開環重合反応の際の加熱温度は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの組成や分子量、加熱時の環境に応じて適宜選択することができる。より短時間で反応を行える観点から、200℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましい。一方、分解反応等の副反応を抑制する観点から、加熱温度は450℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。加熱時間は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの各種特性、加熱温度などの条件に応じて適宜選択することができる。環状ポリアリーレンエーテルケトンを十分転化させる観点から、加熱時間は0.01時間以上が好ましく、0.05時間以上がより好ましい。一方、分解反応等の副反応を抑制する観点から、100時間以下が好ましく20時間以下がより好ましく、10時間以下がさらに好ましく、6時間以下がさらに好ましく、3時間以下がさらに好ましい。

[0034] また、開環重合反応を行う前（触媒を添加する前）に、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を、不活性雰囲気下もしくは減圧下で加熱（予備加

熱)しておくことが好ましい。開環重合反応を行う前に予備加熱を行うことで、組成物中に含まれる低沸点の不純物を除去することができ、欠陥の少ない高分子量ポリアリーレンエーテルケトンを得ることができる。予備加熱温度は開環重合反応加熱温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることが好ましく、開環重合反応加熱温度以上の温度であることがより好ましく、開環重合反応加熱温度 $+5^{\circ}\text{C}$ 以上の温度であることがとくに好ましい。予備加熱時間は1分以上が好ましく、5分以上がより好ましい。予備加熱時間の上限は特に制限はないが、1時間以下が好ましく30分以下がより好ましい。

[0035] 環状ポリアリーレンエーテルケトンを開環重合させる場合、必要に応じて、重合触媒を用いてもよい。重合触媒は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの開環重合反応を加速させるための触媒であり、かかる効果のある化合物であれば特に制限はなく、例えば、無機アルカリ金属塩または有機アルカリ金属塩などのアルカリ金属塩を用いることができる。無機アルカリ金属塩としてはフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、塩化リチウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物を例示できる。また、有機アルカリ金属塩としては、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウム*tert*-ブトキシド、カリウム*tert*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドまたは、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド、ナトリウム-4-フェノキシフェノキシド、カリウム-4-フェノキシフェノキシドなどのアルカリ金属フェノキシド、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属酢酸塩を例示することができる。これらの中でも、アルカリ金属フェノキシドを用いることが、開環重合の際の副反応(架橋反応)を抑制しやすいため、特に好ましい。これら触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。環状ポリアリーレンエーテルケトンの開環重合をこれら好ましい触媒の存在下に行うことにより、反応時間を低減させることができる。

[0036] 使用する重合触媒の量は、目的とする高分子量ポリアリーレンエーテルケトンの分子量ならびに触媒の種類により異なるが、通常、環状ポリアリーレ

ンエーテルケトンの主要構成単位である化学式(1)の繰り返し単位1モルに対して、0.001~20モル%、好ましくは0.005~15モル%、さらに好ましくは0.01~10モル%であり、特に好ましくは0.1~1.5モル%である。この好ましい範囲の触媒量を添加することにより環状ポリアリーレンエーテルケトンの開環重合が短時間で進行する傾向にある。

[0037] 重合触媒の添加方法に際しては、特に制限は無いが、ポリアリーレンエーテルケトンを加熱して熔融液とし、この熔融液に重合触媒を混合する方法や、ポリアリーレンエーテルケトンと重合触媒との混合物を加熱して熔融液とする方法などが例示できる。

[0038] 環状ポリアリーレンエーテルケトンを開環重合させる場合、必要に応じて、上記の触媒と組み合わせて酸化防止剤を使用することも好ましい。酸化防止剤を併用することで、開環重合の際の副反応(架橋反応)を抑制しやすく、より高物性のポリアリーレンエーテルケトン重合体を得ることができる。酸化防止剤としては、特に制限はないが、反応中に発生するラジカルを捕捉するものが好ましく、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)などのフェノール系化合物、脂肪族アミン化合物、4,4'-ジオクチルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェノチアジンなどの芳香族アミン化合物、硫黄化合物などが挙げられる。中でも、フェノール系化合物(フェノール系酸化防止剤)が好ましく用いられる。フェノール系酸化防止剤としては、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、フェノール性水酸基の両オルト位に置換基を有している必要はなく、セミヒンダードフェノール系酸化防止剤、レスヒンダードフェノール系酸化防止剤であってもよい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロピオネート]、N, N' -ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)]メタン、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)等を挙げることができる。中でも、レスヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることがより好ましく、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)が特に好ましい。

[0039] 酸化防止剤を併用する場合、その添加量は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの仕込み量に対して、0.01～10wt%であることが好ましく、0.1～5wt%であることがより好ましい。

[0040] 本発明の成形材料は、上記の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を任意の基材に含浸させてなる成形材料である。成形材料中の環状ポリアリーレンエーテルケトンを開環重合させることで、ポリアリーレンエーテルケトンマトリックスとした複合材料を得ることができる。基材としては、環状ポリアリーレンエーテルケトンの開環重合反応を阻害しなければよく、形状に制限はない。例えば、粒子、連続繊維、長繊維、短繊維、不織布、フィルムなどが挙げられる。

[0041] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を強化繊維基材に含浸させ開環重合させることにより、繊維強化複合材料を得ることができる。本

発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を用いて、繊維強化複合材料を製造する場合、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を強化繊維基材に含浸させると同時に開環重合を行ってもよいし、環状ポリアリーレンエーテルケトン強化繊維基材に含浸させた成形材料を中間体として得てもよい。

[0042] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を用いて繊維強化複合材料を製造する場合、環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物は単独で用いてもよく、目的を損なわない範囲で、環状ポリアリーレンエーテルケトン以外の樹脂や、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤などの各種添加剤を含む樹脂組成物として用いてもよい。

[0043] 強化繊維基材としては、特に制限はなく、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鈳物繊維、岩石繊維及びスラグ繊維などが挙げられる。

[0044] これらの強化繊維の中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。比強度、比弾性率が良好で、軽量かつ高強度の繊維強化複合材料が得られる点で、炭素繊維がより好ましい。引張強度に優れる点でポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維が特に好ましい。

[0045] 強化繊維にPAN系炭素繊維を用いる場合、その引張弾性率は、100～600GPaであることが好ましく、200～500GPaであることがより好ましく、230～450GPaであることが特に好ましい。また、引張強度は、2000MPa～10000MPaであることが好ましく、3000～8000MPaであることがより好ましい。炭素繊維の直径は、4～20μmが好ましく、5～10μmがより好ましい。このような炭素繊維を用いることにより、得られる繊維強化複合材料の機械的性質を向上できる。

- [0046] 強化繊維はシート状に形成して用いることが好ましい。強化繊維シートとしては、例えば、多数本の強化繊維を一方向に引き揃えたシートや、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙を挙げることができる。これらの中でも、強化繊維を連続繊維としてシート状に形成した一方向引揃えシートや二方向織物、多軸織物基材を用いると、より機械物性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。シート状の強化繊維基材の厚さは、0.01～3mmが好ましく、0.1～1.5mmがより好ましい。
- [0047] 成形材料全体における環状ポリアリールエーテルケトン組成物の含有率は、成形材料の全質量を基準として、15～60質量%であることが好ましい。樹脂含有率は、20～55質量%であることが好ましく、25～50質量%であることがより好ましい。
- [0048] 強化繊維基材に環状ポリアリールエーテルケトン組成物を含浸させる方法は、特に制限がなく、従来公知のいかなる方法も採用できる。具体的には、ホットメルト法や溶剤法が好適に採用できる。
- [0049] ホットメルト法は、離型紙の上に、環状ポリアリールエーテルケトンを含む樹脂組成物を薄いフィルム状に塗布して樹脂組成物フィルムを形成し、強化繊維基材に該樹脂組成物フィルムを積層して加圧下で加熱することにより樹脂組成物を強化繊維基材層内に含浸させる方法である。
- [0050] 樹脂組成物を樹脂組成物フィルムにする方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知のいずれの方法を用いることもできる。具体的には、ダイ押し出し、アプリケーター、リバースロールコーター、コンマコーターなどを用いて、離型紙やフィルムなどの支持体上に樹脂組成物を流延、キャストをすることにより樹脂組成物フィルムを得ることができる。フィルムを製造する際の樹脂温度は、樹脂組成物の組成や粘度に応じて適宜決定する。具体的には、前述のエポキシ樹脂組成物の製造方法における混合温度と同じ温度条件が好適に用いられる。樹脂組成物の強化繊維基材層内への含浸は1回で行ってもよいし、複数回に分けて行ってもよい。

[0051] 溶剤法は、樹脂組成物を適当な溶媒を用いてワニス状にし、このワニスを強化繊維基材層内に含浸させる方法である。これらの従来法の中でも、溶剤を用いないホットメルト法により好適に製造することができる。

[0052] 本発明の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を強化繊維基材に含浸させた後、開環重合させ、環状ポリアリーレンエーテルケトンを高分子量のポリアリーレンエーテルケトンに転化させることにより、繊維強化複合材料を得ることができる。

[0053] 開環重合反応の際の加熱温度は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの組成や分子量、加熱時の環境に応じて適宜選択することができる。より短時間で反応を行える観点から、200℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましい。一方、分解反応等の副反応を抑制する観点から、加熱温度は450℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。加熱時間は、環状ポリアリーレンエーテルケトンの各種特性、加熱温度などの条件に応じて適宜選択することができる。環状ポリアリーレンエーテルケトンを十分転化させる観点から、加熱時間は0.01時間以上が好ましく、0.05時間以上がより好ましい。一方、分解反応等の副反応を抑制する観点から、100時間以下が好ましく20時間以下がより好ましく、10時間以下がさらに好ましく、6時間以下がさらに好ましく、3時間以下がさらに好ましい。

[0054] 本発明の繊維強化複合材料の成形方法としては、特に限定しないが、例えば、射出成形、レジントランスファー成形、反応射出成形、オートクレーブ成形、プレス成形、フィラメントワインディング成形、スタンピング成形などの生産性に優れた成形方法が挙げられ、これらを組み合わせて用いることができる。

[0055] このようにして得られた本発明の繊維強化複合材料は、自動車、航空機、電気・電子機器、スポーツ・レジャー用品などの用途に好適に適用できる。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明方法を更に詳しく具体的に説明する。ただし、これらの実施

例により本発明の範囲が限定されるものではない。

〔測定方法〕

＜環状２量体量＞

液体クロマトグラフィー測定によって得られるチャートを使用し、環状２量体に該当するピークの面積比から算出した。測定装置には液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製Ｌ－２０００シリーズ）を用い、検出器にはＬ－２４００（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用い、検出波長は２７０ｎｍとした。カラムにはM i g h t y s i l R P－１８ＧＰ１５０－４．６（関東化学株式会社製）を、移動相にはテトラヒドロフラン・０．１％トリフルオロ酢酸水溶液を用い、４０℃の測定温度で測定を行った。

[0057] ＜融点＞

測定装置として示差式走査型熱量測定装置（ＴＡインスツルメント社製ＤＳＣ Ｑ２０００）を用い、融解ピークより測定した。窒素流入下（２０ｍｌ／分）、２０℃／分の昇温速度で、３０℃から４００℃までの温度範囲で測定を行った。

[0058] ＜流動開始温度＞

測定装置として、融点測定計（ＢＵＣＨＩ社製 M e l t i n g P o i n t B－５４５）を用いた。５℃／分の昇温速度で室温から３５０℃までの温度範囲で測定を行い、融解した組成物が流動を開始する温度を目視で確認した。

[0059] ＜硫酸への溶解性＞

重合反応物を約２０ｍｇｇ測り取り、その質量（ W_1 ）を測り取った。次いで、重合体に、９７％硫酸２０ｍｌをサンプル管に配合し、マグネチックスターラーで、５０℃の温度で６０分攪拌した。攪拌後濾別し、濾過残渣を純水で洗浄した後、１００℃で１時間乾燥し、乾燥後の残渣の質量（ W_2 ）を測定し、以下の式で未溶解率を計算した。

未溶解率（％）＝ $W_2 / W_1 \times 100$

W_1 : 仕込み重合反応物の質量 (g)

W_2 : 溶解残渣の質量 (g)

[0060] <調整例 1>

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 24 g、ヒドロキノン 11 g、無水炭酸カリウム 2.28 g を DMF 1.5 L、トルエン 0.1 L に溶解させ 140℃ で 1 時間、145℃ で 4 時間加熱攪拌を行った。反応終了後 1% 酢酸水 300 ml 中 70℃ で 30 分洗浄後、洗浄後純水で洗浄し、ケーキ状の粗成生物を得た。得られた粗成生物を、クロロホルムを用いソックスレー抽出により洗浄し 7.8% の収率で環状化合物 (bC-1) を得た。

[0061] <実施例 1>

調整例 1 で得られた環状化合物 (bC-1) 2.35 g をテトラヒドロフラン 235 g に溶解させ、常温で 10 分間攪拌を行った。得られた溶液から未溶解物を濾過により取り除き、エバポレーターを用いてテトラヒドロフランを除き、精製環状化合物 (C-1) 1.65 g を得た。環状 2 量体成分の割合と、流動開始温度を表 1 に示した。環状 2 量体成分の量を 30 質量% 以下とした実施例 1 は、260℃ で流動を開始し、繊維束への含侵時の流動性に優れた組成物であった。

[0062] 続いて、得られた精製環状化合物 (C-1) 0.5 g とフッ化セシウム 0.013 g を混合し、窒素雰囲気下にて 300℃ で 30 分間加熱し、重合反応物 (P-1) を得た。得られた重合反応物 (P-1) を粉碎し 15 mg 秤量し、テトラヒドロフラン 10 g 中で 10 分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物 (P-1) の融点を DSC 測定により測定した結果は 353℃ であり、優れた耐熱性を維持していた。

[0063] <実施例 2>

実施例 1 で得られた精製環状化合物 (C-1) 1.65 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解させ、常温で 10 分間攪拌を行った。得られた溶液から

未溶解物を濾過により取り除き、エバポレーターを用いてテトラヒドロフランを除き、精製環状化合物（C-2）1.48gを得た。環状2量体成分の割合と、流動開始温度を表1に示した。環状2量体成分の量を30質量%以下とした実施例2は、240℃で流動を開始し、繊維束への含侵時の流動性に大変優れた組成物であった。

[0064] 続いて、得られた精製環状化合物（C-2）0.5gとフッ化セシウム0.013gを混合し、窒素雰囲気下にて300℃で30分間加熱し、重合反応物（P-2）を得た。得られた重合反応物（P-2）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-2）の融点をDSC測定により測定した結果は354℃であり、優れた耐熱性を維持していた。

[0065] <比較例1>

調整例1で得られた環状化合物（bC-1）の環状2量体成分の割合を表1に示した。また、融点測定計で350℃まで観察したが、組成物の流動は確認できなかった。環状2量体成分の量が30質量%を超える比較例1は、繊維束への含侵時の流動性の悪い組成物であった。

[0066] 続いて、環状化合物（bC-1）0.5gとフッ化セシウム0.013gを混合し、窒素雰囲気下にて300℃で30分間加熱し、重合反応物（bP-1）を得た。得られた重合反応物（bP-1）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（bP-1）の融点をDSC測定により測定した結果は353℃であった。

[0067]

[表1]

	環状化合物	環状2量体量	流動開始温度
		質量%	℃
実施例1	C-1	9.4	260
実施例2	C-2	5.6	240
比較例1	bC-1	41.7	無し

[0068] <実施例3>

重合温度を280℃としたこと以外は実施例2と同様にして重合反応物（P-3）を得た。得られた重合反応物（P-3）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、イオンクロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-3）の融点をDSC測定により測定した結果は348℃であり、優れた耐熱性を維持していた。

[0069] <比較例2>

重合温度を280℃としたこと以外は比較例1と同様にして重合反応物（bP-2）を得た。得られた重合反応物（bP-2）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、イオンクロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分が確認された。また、重合反応物（bP-2）の融点をDSC測定により測定した結果は338℃であった。

[0070] <実施例4>

重合時間を15分としたこと以外は実施例2と同様にして重合反応物（P-4）を得た。得られた重合反応物（P-4）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、イオンクロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-4）の融点をDSC測定により測定した結果は344.5であり、優れた耐熱性を維持していた。重

合反応物（P-4）の硫酸溶解性試験を行ったところ、未溶解率は76.8%であった。

[0071] <実施例5>

実施例2で得られた精製環状化合物（C-2）0.5gとフッ化セシウム0.013g、レスヒンダードタイプフェノール系酸化防止剤として4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）5mgを混合し、窒素雰囲気下にて300℃で30分間加熱し、重合反応物（P-5）を得た。得られた重合反応物（P-5）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-5）の融点をDSC測定により測定した結果は347℃であり、優れた耐熱性を維持していた。重合反応物（P-5）の硫酸溶解性試験を行ったところ、未溶解率は0%であり、重合反応での架橋反応は十分抑制されていた。

[0072] <実施例6>

実施例2で得られた精製環状化合物（C-2）0.5gとカリウム4-フェニルフェノキシド0.011gを混合し、窒素雰囲気下にて300℃で10分間加熱し、重合反応物（P-6）を得た。得られた重合反応物（P-6）を粉砕し15mg秤量し、テトラヒドロフラン10g中で10分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-6）の融点をDSC測定により測定した結果は351℃であり、優れた耐熱性を維持していた。重合反応物（P-6）の硫酸溶解性試験を行ったところ、未溶解率は0%であり、重合反応での架橋反応は十分抑制されていた。

[0073] <実施例7>

実施例2で得られた精製環状化合物（C-2）0.5gとカリウム4-フェニルフェノキシド0.004gを混合し、窒素雰囲気下にて300℃で30分間加熱し、重合反応物（P-7）を得た。得られた重合反応物（P-7）

を粉砕し 15 mg 秤量し、テトラヒドロフラン 10 g 中で 10 分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-7）の融点を DSC 測定により測定した結果は 349℃であり、優れた耐熱性を維持していた。重合反応物（P-7）の硫酸溶解性試験を行ったところ、未溶解率は 0%であり、重合反応での架橋反応は十分抑制されていた。

[0074] <実施例 8>

実施例 2 で得られた精製環状化合物（C-2）0.5 g を窒素雰囲気下 310℃で 15 分予備加熱した後、精製環状化合物（C-2）にカリウム 4-フェニルフェノキシド 0.004 g を添加混合した。次いで、混合物を窒素雰囲気下にて 300℃で 30 分間加熱し、重合反応物（P-8）を得た。得られた重合反応物（P-8）を粉砕し 15 mg 秤量し、テトラヒドロフラン 10 g 中で 10 分間攪拌し未反応環状オリゴマー成分を抽出し、液体クロマトグラフィー測定を行ったところ未反応環状オリゴマー成分は確認されなかった。また、重合反応物（P-8）の融点を DSC 測定により測定した結果は 347℃であり、優れた耐熱性を維持していた。重合反応物（P-8）の硫酸溶解性試験を行ったところ、未溶解率は 0%であり、重合反応での架橋反応は十分抑制されていた。

[0075] 実施例 7 で得られた重合反応物（P-7）と、実施例 8 で得られた重合反応物（P-8）の樹脂片を、それぞれ無作為にカットし、切断面をデジタルマイクロスコープ（拡大倍率：300 倍）で比較観察した。実施例 8 で得られた重合反応物（P-8）の樹脂片は、重合反応物（P-7）の樹脂片と比較し断面の空孔が少なく、環状化合物を予備加熱することで、より内部欠陥の少ない重合体を得られることが確認できた。

先行技術文献

特許文献

[0076] 非特許文献 1：VAN RIJSWIJK K., BERSEE H.e.n. 著、「Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing」 Elsevier B.V.、2007 年 3 月発

行、p. 666～681

特許文献1：国際公開第2011／081080号

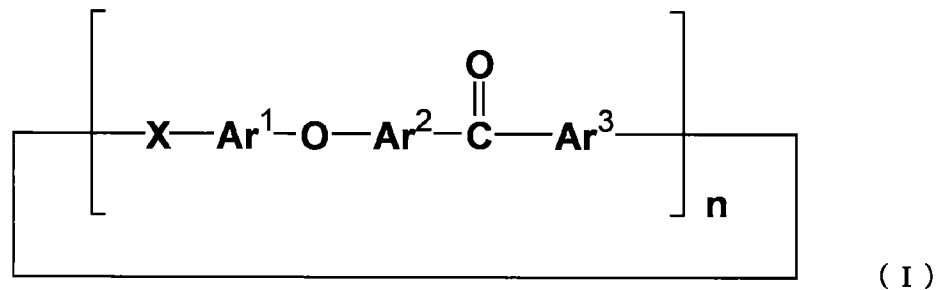
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも下記化学式（I）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンを含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であり、

化学式（I）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、化学式（I）中の繰り返し単位 n が2以上20以下の環状体を80質量%以上有する環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であって、

化学式（I）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、繰り返し単位 n が2の環状2量体成分が30質量%以下であることを特徴とする環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物。

[化1]



（ただし、Xはエーテル基またはケトン基であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ置換基を有していても良いアリーレン基を表す。 n は正の整数である。）

[請求項2] 繰り返し単位 n が2の環状2量体成分が0.01質量%以上である請求項1記載の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物。

[請求項3] 前記化学式（I）中の構造Xがエーテル基である請求項1または2に記載の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物。

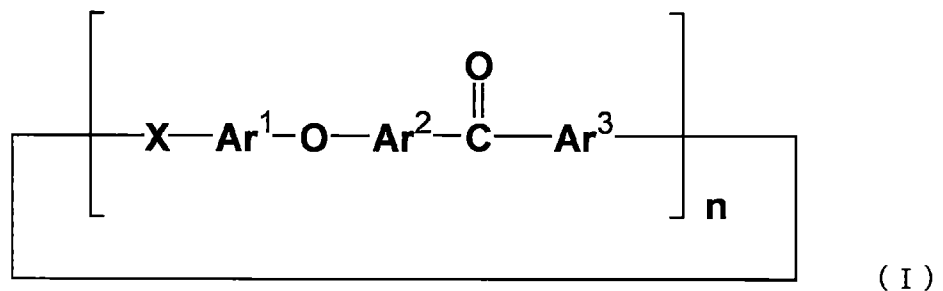
[請求項4] 少なくとも下記化学式（I）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンを含む環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物であり、
化学式（I）で示される環状ポリアリーレンエーテルケトンの総量に対し、化学式（I）中のからなる繰り返し単位 n が2以上20以下

の環状体を80質量%以上有する環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法であって、

環状ポリアリーレンエーテルケトン粗成生物をエーテル系溶剤に溶解させる工程と、

エーテル系溶剤に溶解しない未溶解物を濾別する工程を含むことを特徴とする環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法。

[化2]



(ただし、Xはエーテル基またはケトン基であり、Ar¹、Ar²、Ar³はそれぞれ置換基を有していても良いアリーレン基を表す。nは正の整数である。)

[請求項5] エーテル系溶剤がテトラヒドロフランである請求項4に記載の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物の製造方法。

[請求項6] 請求項1~3のいずれか1項に記載の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を、強化繊維基材に含浸させてなる成形材料。

[請求項7] 請求項1~3のいずれか1項に記載の環状ポリアリーレンエーテルケトン組成物を、強化繊維基材に含浸させた後、環状ポリアリーレンエーテルケトンを開環重合させる繊維強化複合材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07D321/00 (2006.01) i, C08G65/40 (2006.01) i
FI: C07D321/00 CSP, C08G65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07D321/00, C08C65/40

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN, M, et al., Large-Sized Macrocyclic Monomeric Precursors of Poly (ether ether ketone): Synthesis and Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 1996, vol. 29, no. 16, pp. 5502-5504, DOI 10.1021/MA9603589, pages 5502, 5503, scheme 1, fig. 1-3	1-3, 6-7
X	BEN-HAIDA, A, et al., Synthesis of a Catechol-Based Poly ether ether ketone) ("o-PEEK") by Classical Step-Growth Polymerization and by Entropically Driven Ring-Opening Polymerization of Macrocyclic Oligomers, <i>Macromolecules</i> , 2006, vol. 39, no. 19, pp. 6467-6472, DOI 10.1021/ma060885k, abstract, introduction, chart 1	1-3, 6-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

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

International application No.

PCT/JP2020/010681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/081080 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 July 2011, claims, paragraphs [0079]-[0082], examples	1-7
P, A	WO 2019/181829 A1 (TEIJIN LTD.) 26 September 2019, claims, examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010681

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/081080 A1	07.07.2011	US 2012/0259086 A1 claims, paragraphs [0069], [0070], examples EP 2508518 A1 CN 102652133 A KR 10-2012-0099664 A (Family: none)	
WO 2019/181829 A1	26.09.2019		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 321/00(2006.01)i; C08G 65/40(2006.01)i FI: C07D321/00 CSP; C08G65/40		
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）） C07D321/00; C08G65/40		
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
X	CHEN, M. et al., Large-Sized Macrocyclic Monomeric Precursors of Poly(ether ether ketone): Synthesis and Polymerization, Macromolecules, 1996, Vol.29, No.16, pp.5502-5504, DOI 10.1021/MA9603589 第5502～5503頁, スキーム1, 図1～3	1-3, 6-7
X	BEN-HAIDA, A. et al., Synthesis of a Catechol-Based Poly(ether ether ketone) ("o-PEEK") by Classical Step-Growth Polymerization and by Entropically Driven Ring-Opening Polymerization of Macrocyclic Oligomers, Macromolecules, 2006, Vol.39, No.19, pp.6467-6472, DOI 10.1021/ma060885k アブストラクト, イントロダクション, チャート1	1-3, 6-7
X	WO 2011/081080 A1 (東レ株式会社) 07.07.2011 (2011-07-07) 請求の範囲, 段落[0079]～[0082], 実施例	1-7
P, A	WO 2019/181829 A1 (帝人株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求の範囲, 実施例	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 18.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
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） 神谷 昌克 4P 8379 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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/JP2020/010681

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2011/081080	A1	07.07.2011	US 2012/0259086 A1 特許請求の範囲，段落 [0069]～[0070]，実施例 EP 2508518 A1 CN 102652133 A KR 10-2012-0099664 A	
WO	2019/181829	A1	26.09.2019	(ファミリーなし)	